

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

*на правах рукописи*

**Раскина Мария Владимировна**

**Катион-дефицитные соединения со  
структурой шеелита и их свойства**

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доц., в.н.с. Морозов В.А.

Москва – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>11</b>
2.1. Светодиоды	11
2.1.1. Общая характеристика светодиодов	11
2.1.2. Светодиоды белого свечения	13
2.1.3. Перспективы развития светодиодов	17
2.1.4. Молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов - люминофоры для светодиодов	18
2.2. Структурный тип природного минерала шеелита $\text{CaWO}_4$	21
2.3. Соединения $\text{ABO}_4$ со структурой шеелита	22
2.3.1. Двойные молибдаты и вольфраматы без катионных вакансий (отношение $A:B=1$ )	23
2.3.2. Катион-дефицитные молибдаты нестехиометрического состава (отношение $A:B<1$ )	25
2.3.2.1. Простые молибдаты $R_2(\text{MoO}_4)_3$	25
2.3.2.2. Двойные катион-дефицитные молибдаты	28
2.4. Методы получения соединений со структурой шеелита	31
2.4.1. Твердофазный синтез	31
2.4.2. Осаждение из водных растворов	33
2.4.3. Гидротермальный метод	34
2.4.4. Синтез золь-гель методом	34
2.4.5. Кристаллизация из раствора в расплаве	35
2.4.6. Кристаллизация из собственного расплава	35
2.5. Свойства соединений со структурой шеелита	38
2.5.1. Оптические свойства	38
2.5.1.1. Лазерные материалы	38
2.5.1.2. Люминесцентные материалы	39
2.5.2. Ионная проводимость	45
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>48</b>

<b>3.1. Методы исследований</b>	<b>48</b>
3.1.1. Рентгенофазовый анализ	48
3.1.2. Рентгеноструктурный анализ	48
3.1.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	49
3.1.4. Локальный рентгеноспектральный анализ	49
3.1.5. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), электронная дифракция и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF STEM)	50
3.1.6. Импедансная спектроскопия	50
3.1.7. Исследование генерации второй оптической гармоники	50
3.1.8. Калориметрические исследования	51
3.1.9. Дилатометрические исследования	51
3.1.10. Люминесцентная спектроскопия	51
<b>3.2. Получение образцов</b>	<b>52</b>
3.2.1. Выращивание монокристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$	52
3.2.2. Синтез $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}$ )	53
3.2.3. Синтез $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )	54
<b>4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>55</b>
<b>4.1. <math>\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7</math></b>	<b>55</b>
4.1.1. Определение элементного состава	55
4.1.2. Электронная дифракция	55
4.1.3. Определение кристаллической структуры	58
4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия	64
4.1.5. Калориметрические и дилатометрические исследования	65
4.1.6. Ионная проводимость	67
<b>4.2. <math>\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y</math> (<math>R = \text{Nd}, \text{Gd}</math>)</b>	<b>71</b>
4.2.1. Определение элементного состава	71
4.2.2. Рентгенографические характеристики	72
4.2.3. Электронная дифракция	75
4.2.4. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ методом прецессии дифракции электронов	77

4.2.5. Просвечивающая электронная микроскопия	81
4.2.6. Люминесцентные характеристики	83
4.2.6.1. $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ ( $R = \text{Nd, Gd}$ ) и $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$ (влияние катионного состава)	83
4.2.6.2 $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq y \leq 4$ ) (влияние анионного состава)	87
4.3. $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd, Sm}$ )	91
4.3.1. Исследования методом ДСК	91
4.3.2. Рентгенографические характеристики	93
4.3.3. Исследование генерации второй оптической гармоники	98
4.3.4. Электронная дифракция	98
4.3.5. Уточнение кристаллических структур $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\beta\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	100
4.3.6. Просвечивающая электронная микроскопия	104
4.3.7. Люминесцентные характеристики	106
4.3.7.1. $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$	106
4.3.7.2. $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$	108
<b>5. ВЫВОДЫ</b>	<b>115</b>
<b>6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>117</b>
<b>7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b>	<b>130</b>
<b>8. ПРИЛОЖЕНИЯ</b>	<b>131</b>

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность работы

На сегодняшний день есть несколько факторов, обуславливающих интерес к исследованию соединений со структурой шеелита (природного минерала  $\text{CaWO}_4$ ): среди них найдены новые люминофоры, лазерные материалы, пьезо- и сегнетоэлектрики [1]. Материалы на основе шеелитоподобных соединений благодаря возможности варьирования их физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне составов находят все большее применение в современной технике: в производстве медицинского оборудования, оптических средств связи, твердотельных лазеров и др.

Особое внимание исследователей уделяется молибдатам и вольфраматам, содержащим люминесцентные элементы (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)) [2-10]. Эти светодиоды обладают существенными преимуществами по сравнению с обычными лампами накаливания и компактными люминесцентными лампами: они более долговечны, нехрупкие, потребляют меньше мощности, намного более экономичны и экологичны (не содержат токсических веществ и реже требуют утилизации).

Однако, главным недостатком светодиодов, излучающих белый свет, является малая интенсивность свечения. Одним из фундаментальных исследований, направленным на преодоление этого недостатка, является поиск более эффективного красного люминофора. Это обусловлено тем, что материалы для получения белого света в большинстве неорганических WLED в настоящее время имеют в составе матрицу из трех люминофоров – синего, зеленого и красного, отличающихся между собой интенсивностью свечения. Согласно работам [3, 6, 11] в качестве красного люминофора в коммерчески выпускаемых WLED используется  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ , в качестве зеленого -  $\text{ZnS}:(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$ , в качестве синего -  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ . Однако, интенсивность свечения  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  в 8 раз ниже, чем для соответствующих зеленого и синего люминофоров, поэтому для получения белого света приходится использовать материал, содержащий 80%  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ , 10%  $\text{ZnS}:(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$  и 10%  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ . Увеличение интенсивности свечения

люминофора, испускающего излучение в «красной» области спектра видимого света (610-740 нм), позволит существенно увеличить светоотдачу WLED в целом.

В качестве материалов, способных заменить  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  в светодиодах белого свечения, рассматриваются соединения с шеелитоподобной структурой, содержащие катионы  $Eu^{3+}$ , поскольку для некоторых из этих соединений интенсивность люминесценции в области  $\lambda \sim 615-616$  нм (соответствующей «красной» области) сравнима или существенно превышает интенсивность люминесценции  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  [12]. Например, интенсивность люминесценции  $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3:0.4Eu^{3+}$  сравнима с интенсивностью люминесценции  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ , а интенсивность люминесценции  $NaEu(WO_4)_2$  и  $KGd_{0.75}Eu_{0.25}(MoO_4)_2$  выше по сравнению с  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  в 8.5 [13] и 3.5 [14] раза, соответственно. Также было показано, что интенсивность люминесценции шеелитоподобного соединения  $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$  в «красной» области спектра видимого света в 4 раза выше, чем интенсивность люминесценции коммерческого люминофора  $CaS:Eu^{3+}$ , используемого для производства WLED наряду с  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  [15]. При этом соединения со структурой шеелита достаточно просты в получении, термически стабильны и в отличие от  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  или  $CaS:Eu^{3+}$  не деградируют под действием солнечного света [16-17].

Другим фактором, определяющим актуальность данной работы, являются кристаллографические особенности строения соединений с шеелитоподобной структурой, в частности катион-дефицитных соединений с несоразмерно модулированной структурой [18-20], обусловленной частичным упорядочением катионов или катионных вакансий в кристаллической решетке при замещении катионов в катионных *A*- и *B*-подрешетках в структурном типе шеелита ( $ABO_4$ ). Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором для контроля свойств данных соединений и позволяет создавать новые функциональные материалы. Например, исследования катион-дефицитных соединений  $M_2Gd_4\Box(MoO_4)_7:Nd^{3+}$  ( $M = Li, Na, \Box$  - катионная вакансия) со структурой шеелита показали перспективность использования данных соединений в качестве материалов для твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой [21-22].

## Цели и задачи работы

Цель данной работы заключалась в выявлении влияния катионного и анионного состава на строение и физико-химические свойства катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- исследовать особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в шеелитоподобной структуре катион-дефицитного соединения  $\text{Na}_2\text{Gd}_4\text{□}(\text{MoO}_4)_7$  и изучить его проводящие характеристики вдоль различных направлений в кристалле;
- исследовать образование катион-дефицитных твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$ ) и выявить влияние катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики;
- выявить условия образования твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях (катион-дефицитной  $\alpha$ -модификации со структурой искаженного шеелита и нешеелитоподобной  $\beta'$ -модификации) и выявить влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.

## Научная новизна

Впервые изучены проводящие свойства образцов монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , ориентированных по направлениям (100) и (001), и показано существование анизотропии проводимости по направлениям векторов  $c$  и  $a$  элементарной ячейки кристалла, связанное с упорядочением катионных вакансий.

Впервые расшифрована несоразмерно модулированная структура  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , которая является первым примером (3+2)D несоразмерно модулированной структуры среди шеелитоподобных соединений. Впервые выявлено влияние замещения катионов  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в  $A$ -подрешетке и замещения  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{W}^{6+}$  в  $B$ -подрешетке шеелитоподобной структуры на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$ ). Впервые несоразмерно модулированная структура  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$

расшифрована по данным, полученным методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

Впервые выявлено влияние типа структуры и замещения  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Впервые установлен различный вклад двух механизмов возбуждения люминесценции для  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ). Показано, что для  $\alpha$ -модификаций  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  преобладающим механизмом возбуждения люминесценции является непосредственное возбуждение люминесцентных центров (катионов  $\text{Eu}^{3+}$ ) при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм, в то время как для  $\beta'$ -модификаций преобладает другой механизм, основанный на возбуждении люминесцентных центров через перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  группах к люминесцентным центрам (катионам  $\text{Eu}^{3+}$ ) через связи  $\text{Mo}-\text{O}$ .

### Практическая значимость результатов

Исследование люминесцентных характеристик твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) с шеелитоподобной структурой и твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) в различных структурных модификациях являлось одним из важных шагов на пути поиска альтернативного красного люминофора, используемого в RGB-матрице WLED взамен коммерчески выпускаемым сульфидным люминофорам ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Eu}^{3+}$  и др.). Выявленные в данной работе зависимости интенсивности люминесценции соединений с шеелитоподобной структурой в области, соответствующей переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} \sim 616$  нм), от их катионного и анионного состава показали перспективность использования данных соединений в качестве красных люминофоров.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции установлено, что шеелитоподобная структура катион-дефицитных соединений  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  и  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) является несоразмерно модулированной. Расшифровка несоразмерно модулированных структур указанных соединений с использованием  $(3+n)\text{D}$  формализма позволила выявить особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в структурах. Выявлено, что формирование и упорядочение катионных вакансий являются



новыми факторами для контроля структуры и свойств соединений с шеелитоподобной структурой.

Данная работа выполнялась в соответствии с проектами РФФИ (08-03-00593 и 12-03-00124).

### **Методы исследований**

В данной работе были использованы методы рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа (по монокристалльным данным и синхротронным данным для поликристаллических образцов), рентгенофлуоресцентной спектроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, просвечивающей электронной микроскопии (сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, электронной дифракции), метод дифракции электронов с прецессией электронного пучка, люминесцентной спектроскопии, импедансной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, метод генерации второй оптической гармоники, дилатометрические методы исследования и др.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Результаты расшифровки несоразмерно модулированной шеелитоподобной структуры катион-дефицитного  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с использованием  $(3+n)\text{D}$  формализма;
- Результаты изучения проводящих характеристик монокристаллов  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  вдоль различных направлений в кристалле;
- Результаты влияния катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) с катион-дефицитной шеелитоподобной структурой;
- Результаты расшифровки несоразмерно модулированных шеелитоподобных структур  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) использованием  $(3+n)\text{D}$  формализма;
- Результаты влияния катионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях: катион-дефицитной  $\alpha$ -фазы со структурой искаженного шеелита и нешеелитоподобной  $\beta'$ -фазы.

### Апробация результатов

Основное содержание работы изложено в 5 печатных работах (из них 2 статьи и тезисы 3 докладов). Материалы диссертации были представлены на 21-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014), 18-th International Symposium on Reactivity of Solids (ISRS) (Санкт-Петербург, 2014) и международной конференции European Materials Research Society (EMRS) (Lille, France, 2014), а также в статьях:

1. Morozov V.  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ : a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties / V. Morozov, A. Arakcheeva, B. Redkin, V. Sinitsyn, S. Khasanov, E. Kudrenko, M. Raskina, O. Lebedev, G. Van Tendeloo // *Inorganic Chemistry* – 2012. – Т.51 – № 9 – 5313–5324с.
2. Morozov V. Incommensurate Modulation and Luminescence in the  $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{4(1-y)}(\text{WO}_4)_{4y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) Red Phosphors / V. Morozov, A. Bertha, K. Meert, S. Van Rompaey, D. Batuk, G. Martinez., S. Van Aert, P. Smet, M. Raskina, D. Poelman, A. Abakumov, J. Hadermann // *Chemistry of Materials* – 2013. – Т.25 – 4387–4395с.

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 2.1. Светодиоды

#### 2.1.1. Общие характеристики светодиодов

Светодиод (Light-Emitting Diodes, LED) — полупроводниковый прибор, излучающий некогерентный свет при пропускании через него электрического тока. Современный светодиод представляет собой многослойную тонкопленочную структуру (рисунок 1).

В основе создания светодиодов лежит явление электролюминесценции. Оно заключается в испускании твёрдым телом фотонов при воздействии на него электрическим током. Первый светодиод был создан в 1907 году Г.Д. Раундом на основе кристаллов карборунда (SiC) при попытке создания обычного диода типа кристалл-точечный металлический контакт (диод Шоттки) [23]. При проведении своих опытов он обнаружил свечение вблизи полученного контакта. К сожалению, далее интерес к светодиодам пропал и возник снова только лишь в 50-х годах 20-ого века.

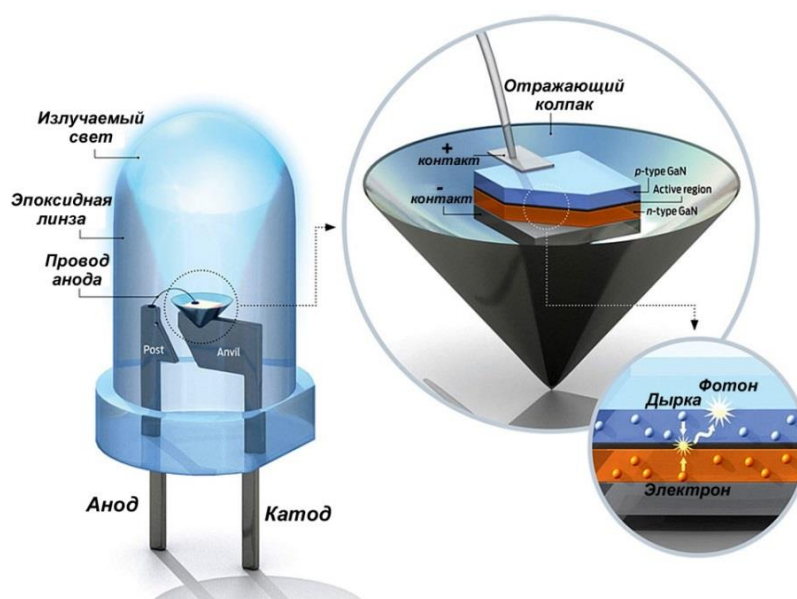


Рисунок 1 - Структура светодиода.

Основным физическим принципом, лежащим в основе создания полупроводниковых светодиодов, является возникновение выпрямляющего контакта Шоттки, который приводит к испусканию света. На рисунке 2 показан механизм излучения света таким диодом, в котором полупроводник с *n*-типом проводимости находится в контакте с металлом. На рисунке 2а полупроводник и

металл находятся в состоянии равновесия, при прикладывании к данной структуре небольшого и сильного прямого смещения (рисунок 2б) через поверхностный потенциальный барьер за счёт туннельного эффекта инжектируется большое количество неосновных носителей заряда (дырок). В результате рекомбинации инжектированных в полупроводник дырок с его электронами происходит излучение света (рисунок 2в). Важно отметить, что для осуществления инжекции неосновных носителей заряда в полупроводник в диоде Шоттки необходимо применение больших напряжений порядка 10-110 В. Эти напряжения значительно выше рабочих напряжений диодов, другого типа, а именно диодов на основе  $p-n$  перехода.

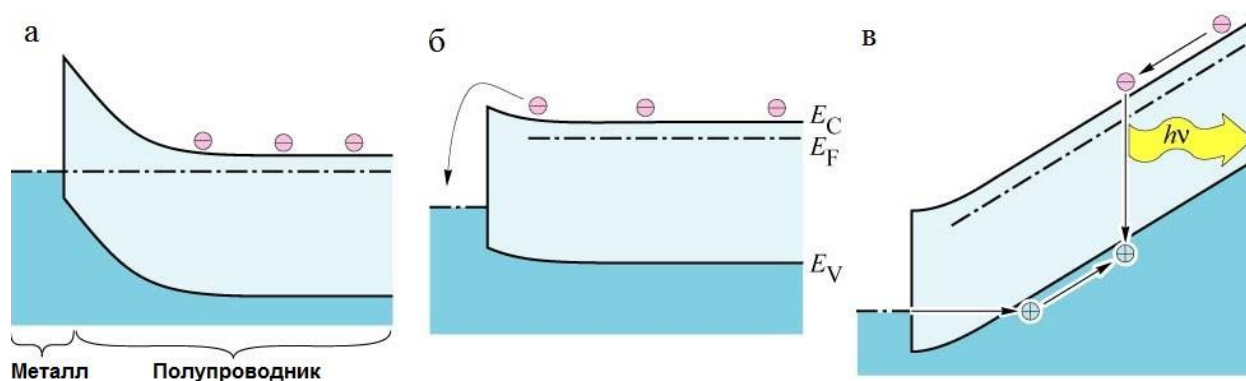


Рисунок 2 - Контакт металл-полупроводник в состоянии равновесия (а), при приложении малого прямого смещения (б), при приложении сильного прямого смещения (в) [23].

В светодиодах на основе  $p-n$  перехода свечение возникает при рекомбинации электронов и дырок в области  $p-n$ -перехода, поэтому необходим контакт двух полупроводников с разными типами проводимости. Для этого приконтактные слои полупроводникового кристалла легируют разными примесями: по одну сторону акцепторными, по другую — донорными. Разные вещества и разные способы упаковки дают разные цвета и разную интенсивность свечения. При пропускании электрического тока через  $p-n$  переход в прямом направлении, носители заряда — электроны и дырки — рекомбинируют с излучением фотонов (из-за перехода электронов с одного энергетического уровня на другой).

Однако, не все полупроводниковые материалы эффективно испускают свет при рекомбинации. Лучшие излучатели относятся к прямозонным полупроводникам (то есть таким, в которых разрешены прямые оптические

переходы зона-зона), типа  $A^{III}B^V$  (например, GaAs или InP) и  $A^{II}B^{VI}$  (например, ZnSe или CdTe) [24-25]. Варьируя состав полупроводников, можно создавать светодиоды для всевозможных длин волн от ультрафиолета (GaN, AlGaN, AlGaInN) до среднего инфракрасного диапазона (PbS) [26].

### 2.1.2. Светодиоды белого свечения

Диоды, излучающие белый свет (White Light-Emitting Diodes, WLED) находят все более широкое распространение по всему миру благодаря тому, что являются долговечными и экономичными по сравнению с лампами накаливания и компактными люминесцентными лампами, массово используемыми в настоящее время [27]. Другими конкурентными преимуществами светодиодов можно назвать:

- ✓ электробезопасность за счет низкого напряжения питания;
- ✓ малые габариты устройств;
- ✓ высокая скорость переключения;
- ✓ нечувствительность к низким температурам;
- ✓ отсутствие вредных составляющих (в т.ч. ртути).

Благодаря этим свойствам светодиоды находят применение в таких приложениях, как освещение (в качестве энергоэффективных источников света, готовых для интеллектуальных схем управления освещением) и отображение информации (в качестве индивидуальных индикаторов и дисплейных панелей как малого, так и большого размера).

Свет, излучаемый источником, воспринимается человеческим глазом как белый, если его спектр соответствует всему спектру видимого излучения. Соответственно, белый свет получают смешением излучений различной частоты.

В первых светодиодах, излучающих белый свет, использовались: полупроводник (GaN, InGaN и др.), излучающий при прохождении тока в близкой к УФ или голубой областях спектра видимого света ( $\lambda = 340-400$  нм), и люминесцентный слой, испускающий при поглощении данной волны желтый свет (например, YAG:Ce<sup>3+</sup>) [28-29]. Данная система давала смешение голубого и желтого цветов, в результате которого получался белый свет. (Рисунок 3а, 3б). Другим известным способом получения белого света является смешение излучений, соответствующим красному, зеленому и синему цветам. Соответственно, сочетая в одном корпусе светодиоды, излучающие в «красной»,

«синей» и «зеленой» областях спектра видимого света (так называемая RGB-матрица Дж. Максвелла (Рисунок 3в) [26]), также можно получить белый свет (Рисунок 3г). Представленная технология широко применяется при производстве дисплеев телевизоров и экранов компьютеров [27]. На Рис. 3в изображен пример диафрагмы экрана с RGB-матрицей при 10-кратном увеличении.

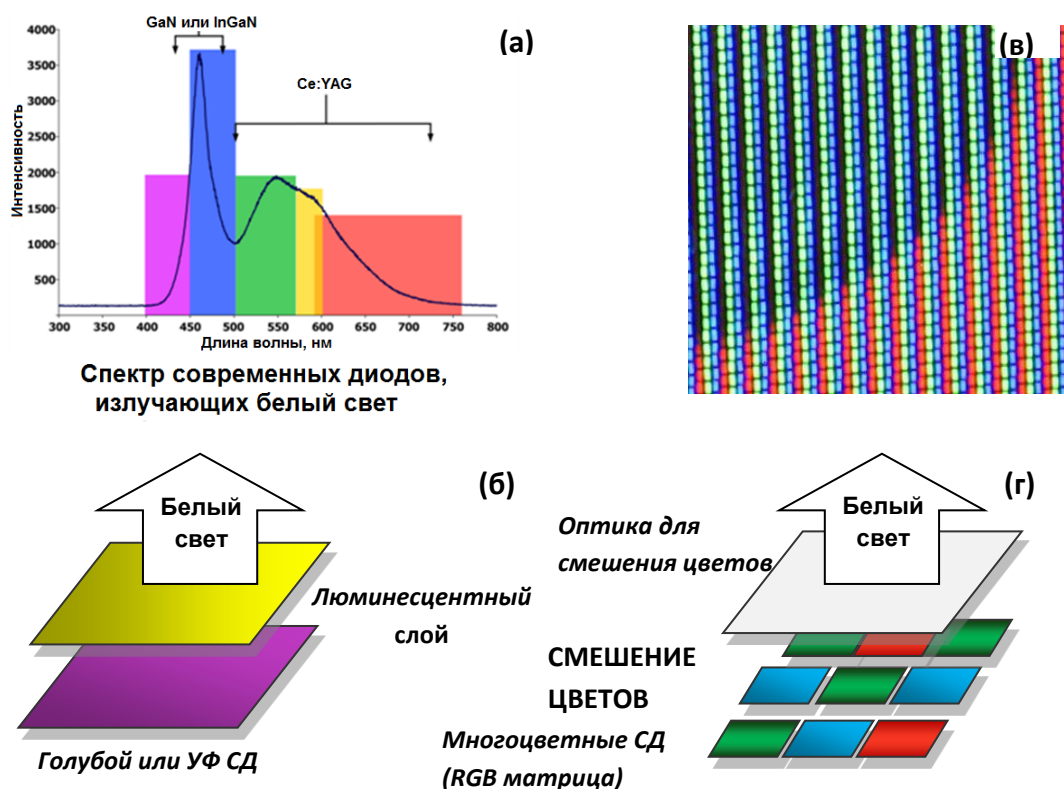


Рисунок 3 - Схемы традиционного светодиода белого света (а, б) и светодиода на основе RGB-матрицы (в, г).

При этом важно различать RGB-матрицу, представляющую собой систему из трех независимых RGB светодиодов (Tricolor LEDs) и систему из одного светодиода, излучающего в ультрафиолетовой (УФ) или голубой области спектра видимого света, и трех RGB преобразователей, возбуждающихся под действием этого излучения (phosphor-converted WLED (pc-WLED)). Безусловно, первая система выглядит более эффективной, так как во второй есть очевидные потери энергии, связанные со сдвигом спектра люминесценции в длинноволновую область (стоксов сдвиг). Однако, они более сложны в устройстве (каждый светодиод требует отдельного регулирования мощности), требуют дополнительных расходов

и имеют низкую цветопередачу [27, 30]. Здесь и далее будут рассматриваться приложения для pc-WLED.

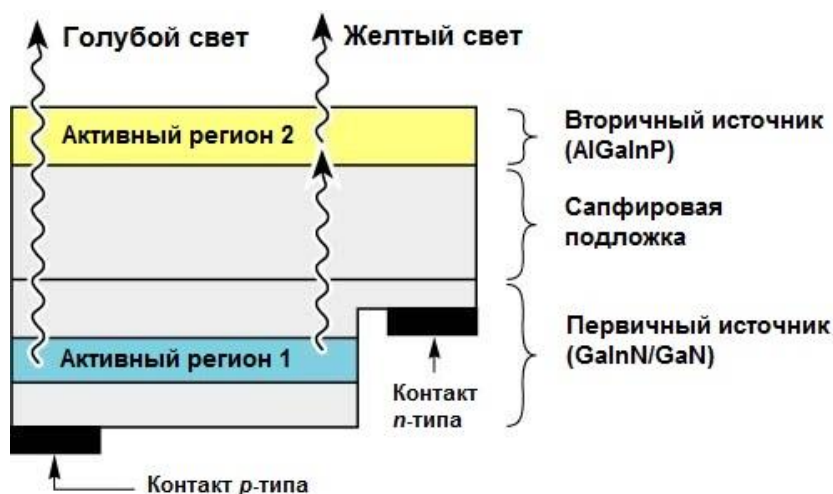
Все источники света могут быть охарактеризованы следующими параметрами: световой отдачей, световой эффективностью излучения и цветопередачей. Источники излучения на основе двух цветов характеризуются высокими значениями световой эффективности, но плохой цветопередачей. Поэтому они могут находить применение при освещении улиц, дорожных знаков или в светофорах. Источники излучения на основе трёх цветов обладают лучшими показателями цветопередачи и световой эффективности излучения, и как следствие, они находят применение для освещения офисов, музеев, квартир и т.д. В качестве преобразователей длины волны в таких источниках обычно используют люминофоры, полупроводники и красители.

**Люминофоры.** В качестве люминофоров обычно используют различные неорганические соединения, легированные ионами редкоземельных элементов (Ce, Eu, Tb). Люминофоры, излучающие в красной области видимого спектра ( $\lambda = 610-740$  нм), зачастую основаны на свечении катионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 615-618$  нм при  $\lambda_{\text{ex}} = 390-395$  нм), входящих в состав соединения, так как обладают высокой интенсивностью и узкой шириной линии максимума спектра люминесценции (до 5 нм). Другой немаловажной причиной использования катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве красных люминофоров для WLED является соответствие энергии возбуждения люминесценции европия с энергией, излучаемой полупроводником светодиода ( $\lambda = 300-400$  нм). На рисунке 4 приведен пример свечения красного люминофора на основе  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  при облучении УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм).



Рисунок 4 -  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  (слева) и его свечение в УФ ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм) (справа).

**Полупроводники.** Источники белого света на основе полупроводников обладают схожей конструкцией с источниками на основе люминофоров. В основе источника лежит светодиод, излучающий в синем или ультрафиолетовом диапазоне длин волн. На этот светодиод наносится слой другого полупроводника, который при прохождении тока излучает в диапазоне длин волн от зелёного до красного. Это может быть слой AlInGaP, GaAsP, InGaN или GaAs. На рисунке 5 представлена структура источника белого света на основе InGaN/GaN, излучающего свет в синем диапазоне длин волн, и AlInGaP, излучающего свет в желтом диапазоне длин волн [31]. Стоит отметить, что данный метод ограничивается использованием двухцветных схем, что негативно сказывается на цветопередаче такого WLED.



*Рисунок 5 - Источник белого света на основе полупроводникового преобразователя длин волн.*

**Красители.** Также в источниках белого света в качестве преобразователей длины волны могут быть использованы различные красители. Обычно их растворяют в герметике из полимеров или эпоксидной смолы [26]. Однако, главным недостатком красителей является ограниченный срок их службы, т.к. они являются органическими соединениями и деградируют под действием ультрафиолета. Срок службы источника на основе красителя значительно меньше срока службы источников на основе полупроводников или люминофоров. Ещё одним серьёзным недостатком красителей является маленький стоксов сдвиг в спектре люминесценции, что делает затруднительным создание двухцветных источников белого света на их основе.



### 2.1.3. Перспективы развития светодиодов

С развитием светодиодных технологий, способных в перспективе превзойти ряд других технологий отображения информации, также связывают перспективы рынков электронно-бытовых устройств. Светодиоды, предоставляющие возможности создания прозрачных и гибких дисплейных панелей, а также разработки гибридных устройств, использующих органические электронные компоненты, концентрируют на себе внимание крупнейших компаний отрасли, в том числе General Electric, Philips, Osram [32].

При исследовании технологических и рыночных перспектив светодиодов следует рассматривать две основные группы устройств: неорганические и органические светодиоды. Эти группы различаются как технологическим процессом изготовления, так и потребительскими свойствами и областями применения.

Изготовление и применение неорганических светодиодов имеет более чем полувековую историю. Неорганические светодиоды характеризуются высокой механической прочностью, малыми размерами, значительной энергоэффективностью и высокой скоростью переключения [33]. Традиционные области применения неорганических светодиодов — твердотельные лазеры, экраны больших размеров, приборы для освещения, подсветки, индикации информации, а также для формирования изображений типа «бегущая строка».

Изготовление неорганических светодиодов осуществляется в два этапа. Первый — изготовление светоизлучающего чипа, которое происходит с применением процессов молекулярно-лучевой эпитаксии и металлоорганических соединений из газообразной фазы. Второй включает сборку светодиода: корпусирование, присоединение оптической системы и системы охлаждения. Оба процесса предъявляют повышенные требования к технологическому уровню производства — необходимо использование чистых комнат, материалов высокой степени чистоты.

В настоящее время основными направлениями технологического совершенствования неорганических светодиодов является повышение светоотдачи и срока службы при снижении стоимости [27]. Решение этих задач предъявляет

спрос как на инженерно-конструкторские разработки, так и на проведение ряда фундаментальных исследований.

#### **2.1.4. Молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов – перспективные люминофоры для светодиодов**

Молибдаты и вольфраматы редкоземельных элементов представляют большой интерес благодаря широкому набору уникальных свойств и простоте получения. Существует множество публикаций о структурах и свойствах данных соединений, в том числе и оптических. Благодаря возможности допирования данных структур другими катионами лантаноидов и хорошим спектральным характеристикам они являются перспективными материалами для WLED.

В качестве люминесцентных центров используют ионы Ce, Pr, Eu, Tb, Tm [2-10]. Это связано с хорошими люминесцентными характеристиками данных элементов - высокой интенсивностью люминесценции и малой полушириной линий в спектре. Соединения, содержащие катионы  $Tm^{3+}$ , используются в качестве синих люминофоров, соединения на основе  $Eu^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  - в качестве зеленых,  $Pr^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  - красных,  $Ce^{3+}$  - желтых люминофоров для флуоресцентных ламп, светодиодов, а также в качестве зондов в биохимии.

Свечение соединений, содержащих катионы  $Eu^{3+}$ , обусловлено излучательными переходами  ${}^5D_i-{}^7F_j$  ( $i, j = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) катиона  $Eu^{3+}$  [34-38]. Энергетическая схема квантовых уровней с примерами возможных излучательных переходов для катиона  $Eu^{3+}$  представлена на рисунке 6. Максимум интенсивности люминесценции в соединениях с европием соответствует переходу  ${}^5D_0-{}^7F_2$  ( $\lambda_{max} \sim 615-616$  нм) [6, 14-15, 34-41].

Из количества максимумов, соответствующих переходу  ${}^5D_0-{}^7F_0$  ( $\lambda = 580-585$  нм), на спектре люминесценции определяется асимметрия окружения позиции европия в кристаллической решетке [42]. Магнитный дипольный момент катионов  $Eu^{3+}$  характеризуется интенсивностью перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$ , а соотношение интегральных интенсивностей переходов  $I({}^5D_0-{}^7F_2)/I({}^5D_0-{}^7F_1)$  в системах с р.з.э. широко используется как индикатор изменения локального катионного окружения в структуре. Увеличение этого отношения говорит об увеличении ковалентности и поляризации окружения катионов  $Eu^{3+}$  [43-44].

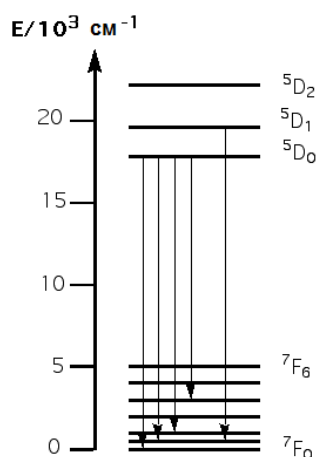


Рисунок 6 - Энергетическая схема переходов  $\text{Eu}^{3+}$ : (слева направо)  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ ,  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ .

Следует также отметить, что в спектрах возбуждения люминесценции молибдатов и вольфраматов в области 250-350 нм присутствует широкая интенсивная полоса поглощения, характеризующая перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в группах  $\text{Mo(W)O}_4^{2-}$  через связи  $\text{Mo(W)-O}$  к люминесцентным центрам [3, 8, 14, 35, 43, 45-53] (рисунок 7). Таким образом, интенсивное свечение молибдатов и вольфраматов, содержащих люминесцентные элементы, может быть вызвано не только использованием энергии, необходимой для непосредственного возбуждения люминесцентных центров ( $\lambda_{\text{ex}} \sim 299$  нм для  $\text{Tb}^{3+}$  [54],  $\lambda_{\text{ex}} \sim 352$  нм для  $\text{Dy}^{3+}$  [55],  $\lambda_{\text{ex}} \sim 379$  нм для  $\text{Er}^{3+}$  [56],  $\lambda_{\text{ex}} \sim 395$  нм для  $\text{Eu}^{3+}$  [3] и др.), но и с использованием излучения в более коротковолновой области.

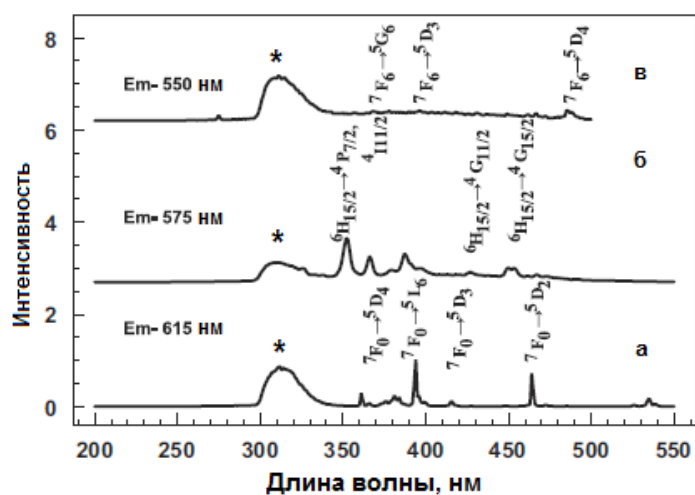


Рисунок 7 – Спектры возбуждения люминесценции  $\text{CaMoO}_4:\text{R}^{3+}$  ( $\text{R} = \text{Eu}^{3+}$  (а),  $\text{Dy}^{3+}$  (б),  $\text{Tb}^{3+}$  (в)). Символом (\*) отмечена полоса, соответствующая переносу заряда через связи  $\text{Mo-O}$  [49].

Так, в работе *Zhao* [53] показано, что интенсивность люминесценции соединения  $\alpha\text{-Gd}_{1,25}\text{Eu}_{0,75}(\text{MoO}_4)_3$  в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  катионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} \sim 616$  нм) при использовании длины волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм в  $\sim 1.5$  раза выше, чем при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм (рисунок 8).

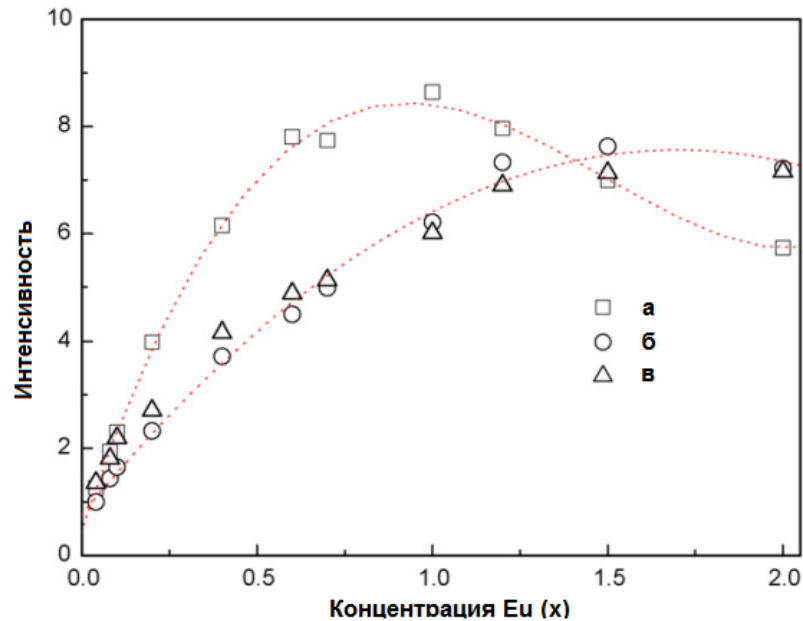


Рисунок 8 – Спектры люминесценции  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{max}} = 613$  нм) в зависимости от концентрации  $\text{Eu}^{3+}(x)$  и длины волны возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм (а), 395 нм (б) и 465 нм (в)) [53].

Перенос заряда обусловлен переносом энергии с  $2p$  орбитали кислорода на  $3d$  орбиталь молибдена (вольфрама). Общая схема переноса заряда через связи Мо-О к люминесцентным центрам (катионам  $\text{Eu}^{3+}$ ) представлена на рисунке 9.

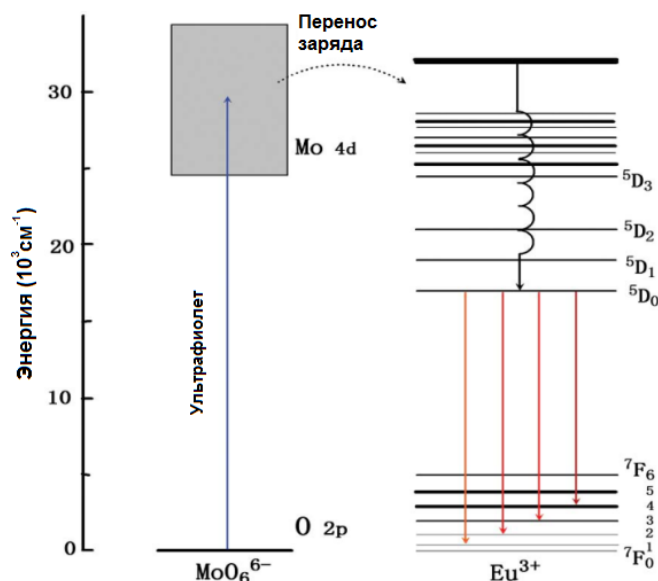


Рисунок 9 – Схема переноса заряда через связи Мо-О к  $\text{Eu}^{3+}$  [39].

Соответственно, возможность проявления дополнительного вклада в механизм возбуждения люминесценции для повышения ее интенсивности позволяет рассматривать структуры молибдатов и вольфраматов как перспективные «гостевые» структуры для допирования или замещения катионов  $R^{3+}$  другими редкоземельными элементами и тем самым создавать новые системы люминофоров.

## 2.2. Структурный тип природного минерала шеелита $\text{CaWO}_4$

Природный минерал шеелит –  $\text{CaWO}_4$  получил свое название в честь шведского химика К. В. Шееле, который первым показал, что этот минерал содержит новый элемент. Руда была настолько плотной ( $5.9\text{-}6.12 \text{ г/см}^3$ ), что шведские шахтеры называли ее «tung sten», т.е. «тяжелый камень» [57].

Шеелит кристаллизуется в тетрагональной сингонии (Пр. гр.  $I4_1/a$ ) [24]. В структурном типе шеелита кристаллизуется большое количество соединений общей формулой  $\text{ABO}_4$ , где  $A$  и  $B$  – катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру. Например,  $\text{KReO}_4$  и  $\text{AgIO}_4$  ( $A^+$  и  $B^{7+}$ ),  $\text{CdMoO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  ( $A^{2+}$  и  $B^{6+}$ ),  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{YNbO}_4$  ( $A^{3+}$  и  $B^{5+}$ ),  $\text{ZrGeO}_4$  ( $A^{4+}$  и  $B^{4+}$ ) [19, 58-62]. Структура шеелита построена из полиэдров  $\text{AO}_8$  и тетраэдров  $\text{BO}_4$  соединенных через общие вершины (рисунок 10).

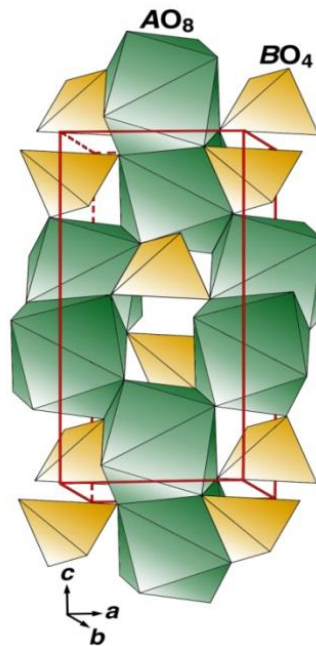


Рисунок 10 - Структура шеелита [19].

Структура  $\text{CaWO}_4$  – каркасная. Восьмивершинники  $\text{CaO}_8$  связываются между собой по ребрам, причем каждый полиэдр оказывается сопряженным с

четверкой соседних  $\text{CaO}_8$ . Для структуры характерен специфический закон чередования катионов: в плоскостях, параллельных квадратным граням катионного кубооктаэдра, наблюдается упорядочение атомов Ca и W. Каждый катион окружен четырьмя такими же катионами по тетраэдру и восемью катионами другого элемента по остальным вершинам кубооктаэдра. В результате такого взаимного размещения компактных кислородных сеток возникает дифференциация катионного окружения [1]. В плоскостях, параллельных квадратным граням катионного кубооктаэдра, наблюдается шахматное упорядочение атомов кальция и вольфрама.

Структура шеелита, также как и строение семейства вольфрамитоподобных структур, происходит из структуры оксида  $\alpha\text{-PbO}_2$ , где атомы кислорода располагаются по узлам двухслойной плотнейшей упаковки, а половина октаэдрических пустот заселена катионами.

В кристаллической структуре шеелита можно найти сходство со структурой флюорита, так как особенностью строения шеелитоподобных соединений является размещение катионов по закону псевдокубического гранецентрированного остова типа флюорита, в котором каждый катион окружен двенадцатью соседними катионами по мотивам кубооктаэдра. В структуре шеелита слои двухслойной плотнейшей упаковки атомов кислорода развернуты относительно друг друга на  $30^\circ$ . Сходство не ограничивается единым принципом формирования катионных форм, оно отражается в стехиометрии  $\text{CaWO}_4 \Rightarrow 2\text{MO}_2$ . Смещение атомов кислорода из центров катионных тетраэдров исходной структуры флюорита к их граням, в случае  $\text{CaWO}_4$ , приводит к деформации первоначальных кубов  $\text{MO}_8$  и понижению кислородной координации атомов W до четырех.

### 2.3. Соединения $\text{ABO}_4$ со структурой шеелита

Замещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в соединениях  $\text{CaWO}_4$  или  $\text{CaMoO}_4$  на катионы других элементов позволяет получать различные соединения с шеелитоподобной структурой. Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  может происходить как на изовалентные, так и гетеровалентные катионы. Такое замещение приводит к образованию целого ряда соединений с общей формулой  $(A', A'')_n[(B', B'')\text{O}_4]_m$ , где  $A'$ ,  $A''$  - катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов [19].

Большинство шеелитоподобных соединений, описанных в литературе, имеет состав  $(A'+A''):(B'O_4+B''O_4) = 1:1$ , без каких-либо вакансий в катионной или анионной подрешетке. Однако, соотношение  $(A'+A''):(B'O_4+B''O_4)$  может быть отлично от единицы, что приводит к образованию катионных вакансий ( $\square$ ) в структуре, то есть к образованию катион-дефицитных фаз [18-20, 63].

### 2.3.1. Двойные молибдаты и вольфраматы без катионных вакансий (отношение $A:B=1$ )

Двойные молибдаты и вольфраматы  $M^+R^{3+}(BO_4)_2$  ( $M^+$  = катионы щелочных элементов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ),  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ;  $R^{3+}$  = р.з.э. ( $Ln$ ), Y, Bi;  $B = Mo, W$ ) со структурой шеелита образуются замещением катионов  $Ca^{2+}$  в соединениях  $CaWO_4$  или  $CaMoO_4$  на одновалентные  $M^+$  и трехвалентные  $R^{3+}$  катионы [64]. Соединения  $M^+R^{3+}(BO_4)_2$  ( $M^+ = Li^+, Na^+, Ag^+, Cu^+$ ) со структурой шеелита и статистическим распределением  $M^+$  и  $R^{3+}$  по позициям структуры известны для всех редкоземельных элементов. При этом для некоторых из них обнаружено изменение симметрии кристаллической ячейки с  $I4_1/a$  (соответствующей  $CaWO_4$ ) на  $I\bar{4}$ :  $LiYb(MoO_4)_2$  [65],  $NaGd(WO_4)_2$  [66],  $NaBi(WO_4)_2$  [67].

Семейство двойных молибдатов  $KR^{3+}(MoO_4)_2$  отличается напротив большим структурным разнообразием. В целом, эти соединения можно разделить на две больших группы: 1) шеелитоподобные модификации для  $R = La - Tb$  (в том числе со структурой  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  (пр.гр.  $P-1$ ); 2) нешеелитоподобные модификации со структурой  $KY(MoO_4)_2$  для  $R = Dy - Tm$  (пр. гр.  $Pbcn$ ). Соединения  $KR(MoO_4)_2$  кристаллизуются в четырех разновидностях структуры шеелита:

а) «неупорядоченная» тетрагональная высокотемпературная форма типа  $\alpha$ - $KLa(MoO_4)_2$  ( $Ln = La - Sm$ ) [1] (рисунок 11а);

б) моноклинно-искаженная форма типа  $\beta$ - $KLa(MoO_4)_2$  ( $Ln = La - Nd$ ) с вероятным упорядоченным размещением катионов  $K^+$  и  $Ln^{3+}$  по позициям шеелитоподобной структуры [68];

в) несоразмерно модулированная  $(3+1)D$  структура типа  $\beta$ - $KNd(MoO_4)_2$  ( $Ln = Nd - Eu$ ) с полным (Nd) [69] или частичным (Sm) [70] упорядочением K и  $Ln$ . Упорядочение катионов  $K^+$  и  $Nd^{3+}$  в структуре описывается моделью, представленной на рисунке 12. Моноклинное искажение решетки характерно для двойных молибдатов структуры  $\beta$ - $KNd(MoO_4)_2$ , где  $Ln = Nd - Eu$ . В отличие от

структуры  $\beta$ -KNd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> упорядочение катионов в несоразмерно модулированной структуре KSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> лишь частично [70];

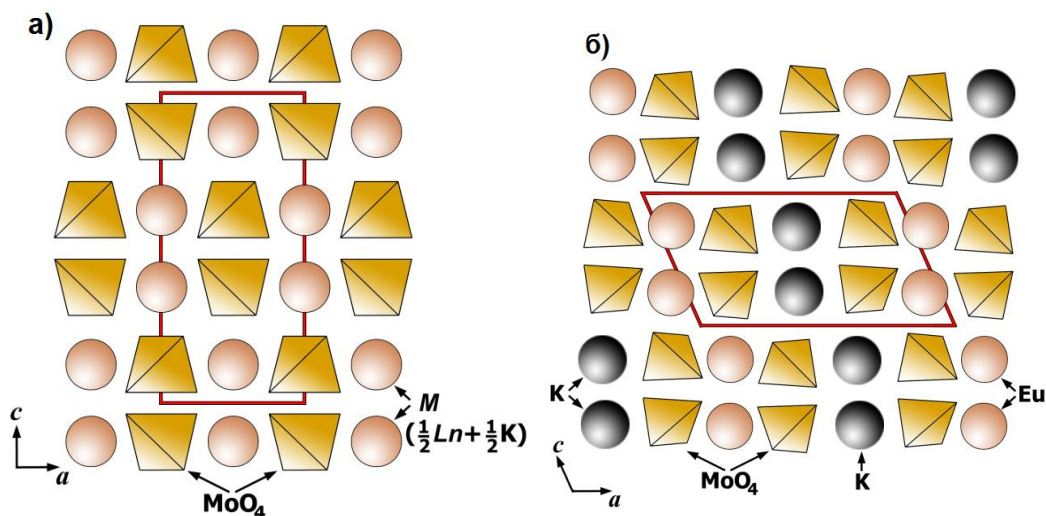


Рисунок 11 - Упорядочение в шеелитоподобной структуре катионов и тетраэдров MoO<sub>4</sub>: (а) статистическое распределение K<sup>+</sup> и R<sup>3+</sup> в тетрагональной структуре KR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; (б) упорядоченное распределение K<sup>+</sup> и Eu<sup>3+</sup> в триклинной структуре  $\alpha$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [69].

г) триклинная форма типа  $\alpha$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Eu - Tb) со слоистым чередованием катионов K и Ln (Рис. 11б) [1]. По сравнению с тетрагональными соединениями MR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, где M = Li, Na, а R = Ln, Y, Вi, со статическим распределением M<sup>+</sup> и R<sup>3+</sup> в структуре [69], катионы K<sup>+</sup> и Eu<sup>3+</sup> в  $\alpha$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> модификации упорядочены (рисунок 11б).

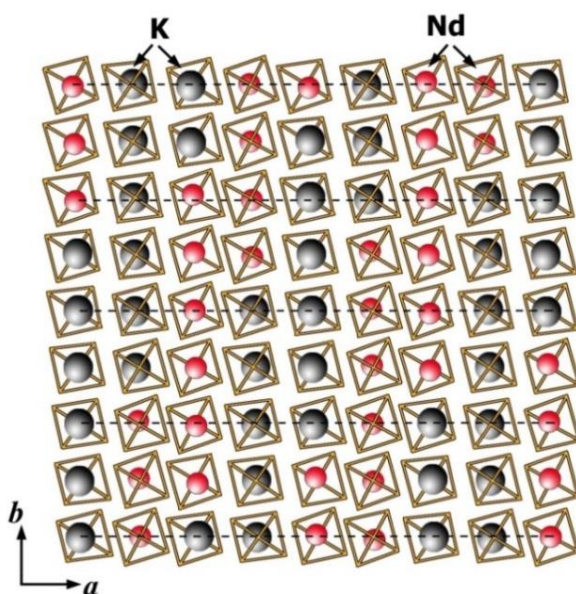


Рисунок 12 - Упорядочение K<sup>+</sup> и Nd<sup>3+</sup> в несоразмерно модулированной структуре  $\beta$ -KNd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.



### 2.3.2. Катион-дефицитные молибдаты нестехиометрического состава (отношение $A:B < 1$ )

#### 2.3.2.1. Простые молибдаты $R_2(MoO_4)_3$

Впервые структурное многообразие молибдатов  $R_2(MoO_4)_3$  (или  $R_2\Box(MoO_4)_3$ ) было рассмотрено в работе Nassau [71]. Позже структурные данные по некоторым различным модификациям были уточнены, и было показано, что устойчивость различных кристаллических модификаций зависит не только от редкоземельного элемента, но и от условий получения этих соединений. В общем виде структуры соединений  $R_2(MoO_4)_3$  можно разделить на два типа: шеелитоподобные и нешеелитоподобные (рисунок 13).

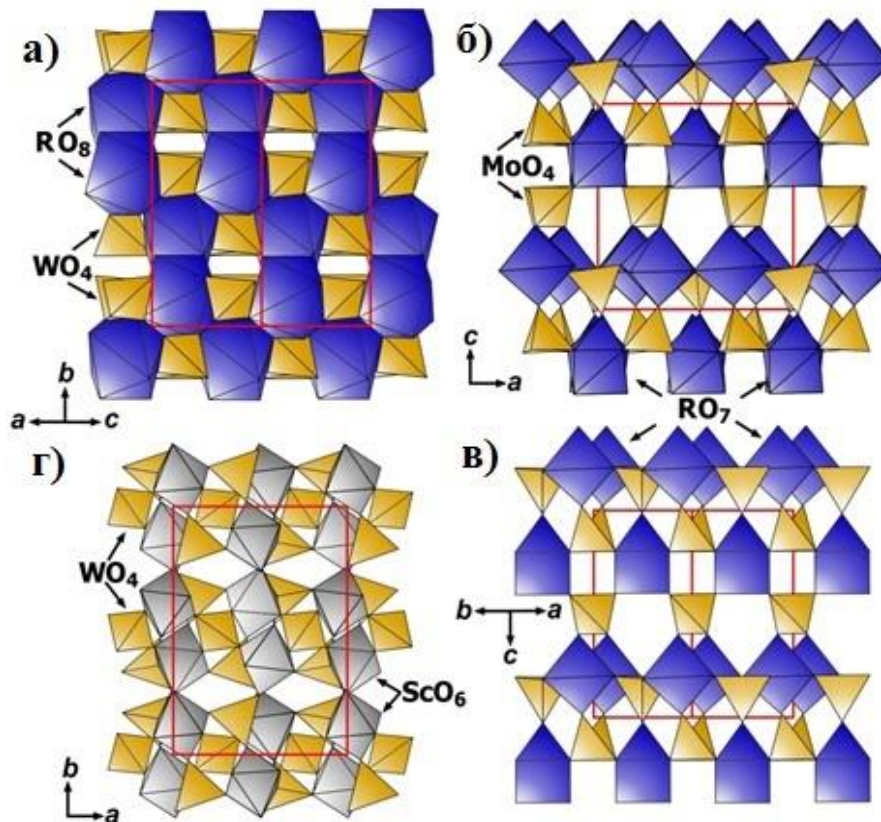


Рисунок 13 - Полиэдры  $RO_n$  и тетраэдры  $BO_4$  ( $B = Mo, W$ ) в моноклинной модификации  $\alpha$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой искаженного шеелита (а), орторомбической модификации  $\beta'$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $Pba2$ ) (б), тетрагональной модификации  $\beta$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $P\bar{4}2_1m$ ) (в) и орторомбической модификации  $Sc_2(WO_4)_3$  (пр.гр.  $Pbcn$ ) с нешеелитоподобной структурой (г).

Для шеелитоподобных соединений  $R_2(MoO_4)_3$  известны четыре варианта кристаллических структур: 1) тетрагональная (пр.гр.  $I4_1/a$ ) [72-73] со

статистическим распределением катионов и вакансий по позициям структуры; 2) моноклинная (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой  $La_2(MoO_4)_3$  с упорядочением вакансий в катионной подрешетке вдоль направления (100) [74]; 3) моноклинная (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой  $Eu_2(WO_4)_3$  (обычно обозначаемая как  $\alpha$ -модификация) с упорядочением вакансий в катионной подрешетке вдоль направления (110) [75-77]; 4) моноклинная с несоразмерно модулированной структурой  $Pr_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ ) [78].

Среди нешеелитоподобных соединений  $R_2(MoO_4)_3$  известны три варианта: 1) орторомбическая  $\beta'$ -фаза со свойствами сегнетоэлектрика-сегнетоэластика (пр.гр.  $Pba2$ ) [79-80]; 2) тетрагональная  $\beta$ -фаза со свойствами параэлектрика-параэластика (пр.гр.  $P4_21m$ ) [80]; 3) орторомбическая (пр.гр.  $Pbcn$ ) со структурой  $Sc_2(WO_4)_3$  [81-82]. В Таблице 1 приведены кристаллографические данные для соединений состава  $R_2(MoO_4)_3$ .

Таблица 1 - Параметры элементарных ячеек  $R_2(MoO_4)_3$ .

<i>R</i>	<i>Тип структуры</i>	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>	<i>Угол моно-клинности, °</i>	<i>Лит-ра</i>
La	$C2/c$	17.006(4)	11.952(2)	16.093(3)	$\beta = 108.44(3)$	[74]
	$I4_1/a$	5.368(1)	5.368(1)	11.945(1)		[83]
Ce	$C2/c$	16.902	11.842	15.984	$\beta = 108.58$	[84]
Pr	$C2/c$	16.849	11.778	15.914	$\beta = 108.50$	[84]
	$I2/b(\alpha\beta 0)00$ $q = 2/3a^* + 0.8881$ $0b^*$	5.30284(4)	5.32699(3)	11.7935(1)	$\gamma = 90.163(1)$	[78]
	$Pba2$	10.526	10.578	10.901	-	[84]
Nd	$C2/c$	16.788	11.719	15.847	$\beta = 108.54$	[84]
	$I4_1/a$	5.298(7)	5.298(7)	11.705(23)	-	[72]
	$Pba2$	10.497	10.543	10.854	-	[75]
Sm	$C2/c$	7.562	11.509	11.557	$\beta = 108.98$	[75]
	$Pba2$	10.435	10.472	10.769	-	[75]
Eu	$C2/c$	7.5613(3)	11.4685(5)	11.5055(5)	$\beta = 109.309(3)$	[85]
	$A2/a$	11.4974(6)	7.5463(3)	11.4529(6)	$\beta = 109.284(4)$	[76]
	$I2/b(\alpha\beta 0)00$ $q = 2/3a^* + 2/3 b^*$	5.2328(3)	5.2214(3)	11.4529(6)	$\beta = 92.414(2)$	[76]

	<i>Pba2</i>	10.388	10.419	10.701	-	[75]
Gd	<i>C2/c</i>	7.575	11.436	11.424	$\beta = 109.28$	[74]
	<i>C4m2<sub>1</sub></i>	10.4553	10.4553	10.670(4)	-	[80]
	<i>Pba2</i>	10.3881(3)	10.4194(4)	10.7007(6)	-	[80]
	<i>Pba2</i>	10.3858(1)	10.4186(1)	10.7004(1)	-	[79]
Tb	<i>C2/c</i>	7.529	11.379	11.401	-	[74]
	<i>C4m2<sub>1</sub></i>	10.4037(16)	10.4037(16)	10.6326(10)	-	[86]
	<i>Pba2</i>	10,3443(1)	10,3862(1)	10.6549	-	[87]
	<i>Pba2</i>	10.3656(22)	10.3876(20)	10.6471(14)	-	[86]
Dy	<i>C2/c</i>	7.514	11.344	11.364	$\beta = 109.31$	[74]
	<i>Pba2</i>	10,327(5)	10.350(5)	10.612(5)	-	[74]
Ho	<i>Pba2</i>	10.304	10,324	10.578	-	[74]
Er	<i>Pbcn</i>	13.515	9.827	9.936	-	[74,88]
Tm	<i>Pbcn</i>	13.445	9,782	9.909	-	[74,88]
Yb	<i>Pbcn</i>	13.441	9,759	9.864	-	[74,88]
Lu	<i>Pbcn</i>	13.689	9.834	9.928	-	[74]
Sc	<i>Pbcn</i>	13.242	9.544	9.637	-	[89]
Bi	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	7.7104(3)	11.5313(4)	11.9720(5)	$\beta = 115.276(3)$	[90]
	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	7.685(6)	11.491(16)	11.929(10)	$\beta = 115.40(2)$	[91]

**$\alpha$ -фаза.** Авторы [85] уточнили структуру  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом Ритвельда, используя данные электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Моноклинная  $\alpha$ -модификация Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> кристаллизуется в соответствии с искаженной структурой шеелита. При этом при охлаждении из расплава при температурах около 340-415 К возможно образование метастабильной  $\beta'$ -фазы (пр. гр. *Pbcn*). В работах [92-94] сообщается о существовании рентгеноаморфной фазы. Параметры решётки для моноклинной ячейки ( $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$ ) могут быть выражены через параметры тетрагональной ячейки EuMoO<sub>4</sub> ( $a_t$ ,  $c_t$ ) как:  $a_m \approx a_t\sqrt{2}$ ,  $b_m \approx c_t$  и  $c_m \approx a_t\sqrt{5}$ .

### **$\beta$ - и $\beta'$ -фазы.**

Вследствие низкой диффузионной подвижности ионов и большого объёмного эффекта переход из тетрагональной  $\beta$ -фазы (пр. гр. *C4m2<sub>1</sub>*) в  $\alpha$ -фазу происходит крайне медленно. В области метастабильности  $\beta$ -фазы при температуре около 180°C наблюдается подгрупповой переход в очень близкую по параметрам

сегнетоэлектрическую орторомбическую  $\beta'$ -фазу с незначительными структурными изменениями: при переходе от тетрагональной к орторомбической ячейке происходит небольшое искажение тетраэдров и изменение их ориентации в пространстве [61, 95]. В связи с этим в орторомбической ячейке катионы  $R^{3+}$  занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции с координационным числом 7, а в тетрагональной ячейке есть только одна позиция для соответствующего катиона.

### 2.3.2.2. Двойные катион-дефицитные молибдаты

В системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+$ ;  $R = Ln^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}$ ) известно об образовании катион-дефицитных фаз переменного состава общей формулой  $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  ( $0.125 \leq x < 0.5$ ). К настоящему времени подробно исследована только одна система, а именно  $Na_2MoO_4-Eu_2(MoO_4)_3$  и образующиеся в ней фазы переменного состава  $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  ( $0.125 \leq x \leq 0.5$ ) [18, 20]. Тем не менее, известно об образовании отдельных представителей таких фаз переменного состава для других  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  систем: 1)  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  (или  $M_{0.125}R_{0.625}\square_{0.25}MoO_4$ , соотношение  $(M+R):MoO_4 = 3:4$ ) фазы, образующиеся только в случае, если  $R$  образует соединения  $R_2(MoO_4)_3$  с шеелитоподобной структурой [58, 96-99]; 2)  $M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$  (или  $M_{0.286}R_{0.571}\square_{0.1428}MoO_4$ , соотношение  $(M+R):MoO_4 = 6:7$ ) фазы [100-101].

Впервые существование катион-дефицитных соединений со структурой шеелита состава  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  было установлено при изучении фазообразования в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li^+, Na^+$ ) [100-101]. Позднее в работе [19] было показано, что аналогичная фаза  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  образуется для  $M = Ag^+$ , и установлено, что структура катион-дефицитного соединения  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  является несоразмерно модулированной. Замена катионов  $Ca^{2+}$  на катионы  $Ag^+$  и  $Pr^{3+}$  в структуре шеелита приводит к образованию катионных вакансий. Согласно проведенным исследованиям на изображениях электронной дифракции для соединения  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  наблюдаются сателлитные рефлексы (рефлексы, индицирование которых невозможно с помощью целочисленных индексов Миллера), не относящиеся к тетрагональной структуре шеелита (пр.гр.  $I4_1/a$ ). Данное наблюдение показало наличие дополнительного порядка в структуре и, соответственно, выявило необходимость уточнения структуры с использованием

(3+n)D формализма. Такой формализм для описания сверхструктуры кристаллов впервые был предложен Де Вольфом, Яннером и Янсенном [102] и позволяет рассчитывать векторы модуляции, характеризующие дополнительную периодичность структуры [103]. Проведенные авторами расшифровка и уточнение структуры соединения  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  показали, что оно кристаллизуется в моноклинной  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  (3+1)D суперпространственной группе с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.56\mathbf{a}^* + 0.59\mathbf{b}^*$  [19], причем эта модулированная структура связана с упорядочением катионов  $\text{Ag}^+/\text{Pr}^{3+}$  и катионных вакансий в А-подрешетке шеелитоподобной структуры  $\text{ABO}_4$ .

Следует отметить также, что  $\beta\text{-KNd}(\text{MoO}_4)_2$  и катион-дефицитная фаза  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  были первыми соединениями в обширном структурном семействе шеелита, для которых были расшифрованы несоразмерно модулированные структуры.

Об особенностях структуры катион-дефицитных фаз  $M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  сообщалось в работе [104], согласно которой катион-дефицитное соединение  $\text{Li}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  имеет тетрагональную шеелитоподобную структуру (пр. гр.  $I4_1/a$ ) со статистическим распределением катионов  $\text{Li}^+/\text{Gd}^{3+}$  и вакансий по позициям структуры. Катион-дефицитные соединения  $M_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ) [21-22], а также соединения  $M_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ) [63] были рассмотрены авторами как неискаженные шеелиты с тетрагональной пр. гр.  $I4_1/a$ . При этом авторы не объяснили присутствие в малоугловой области рентгенограмм ( $2\theta < 20^\circ$ ) слабых сверхструктурных рефлексов, не описываемых в пр. гр.  $I4_1/a$ .

При изучении системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  впервые было установлено наличие фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $x = 0.286, 0.25, 0.236, 0.20, 0.138, 0.134$  и  $0.015$ ) с (3+1)D несоразмерно модулированным характером структуры [18] для  $x \geq 0.25$ . При этом для  $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  не был выявлен несоразмерно модулированный характер структуры, несмотря на использование синхротронного эксперимента для уточнения структуры. Только детальный анализ указанных фаз переменного состава методами просвечивающей электронной микроскопии [20], проведенный в 2014 г. после публикации результатов настоящей работы, позволил выявить и подтвердить (3+2)D несоразмерно модулированный

характер структуры для  $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ , как и в случае расшифрованной нами структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ . На рисунке 14 представлены изображения электронной дифракции [001]\* для не катион-дефицитного соединения  $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $x = 0.5$ ) и катион-дефицитных фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $x = 0.286$  ( $x = 2/7$ ) и  $0.200$ ).

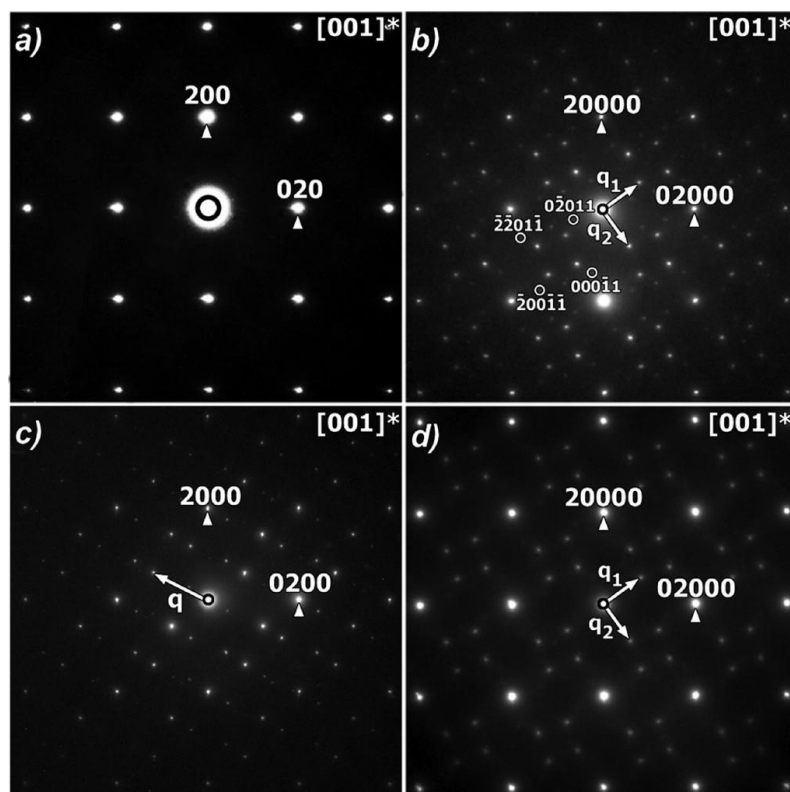


Рисунок 14 – Изображения электронной дифракции  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $x = 0.5$  (a),  $0.286$  (b),  $0.200$  (c,d)) [20]. Стрелками обозначены векторы модуляции.

Другим примером двойных катион-дефицитных молибдатов являются фазы  $M''R_2\square(\text{MoO}_4)_4$  (или  $M''_{1/4}R_{1/2}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ ), образующиеся в системах  $M''\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M'' = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $R = \text{Ln}^{3+}$ ). Например, катион-дефицитные соединения  $M''\text{La}_2\square(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $M'' = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) были рассмотрены авторами как соединения с моноклинной шеелитоподобной структурой [15], однако, как и в случае  $\text{Li}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ , на рентгенограммах этих соединений также присутствовали слабые не индцированные и не обсуждаемые авторами сверхструктурные рефлексы (рисунок 15). Это обстоятельство говорит о необходимости проведения более детальных структурных исследований и определения реального распределения катионов и катионных вакансий в структуре этих катион-дефицитных соединений.

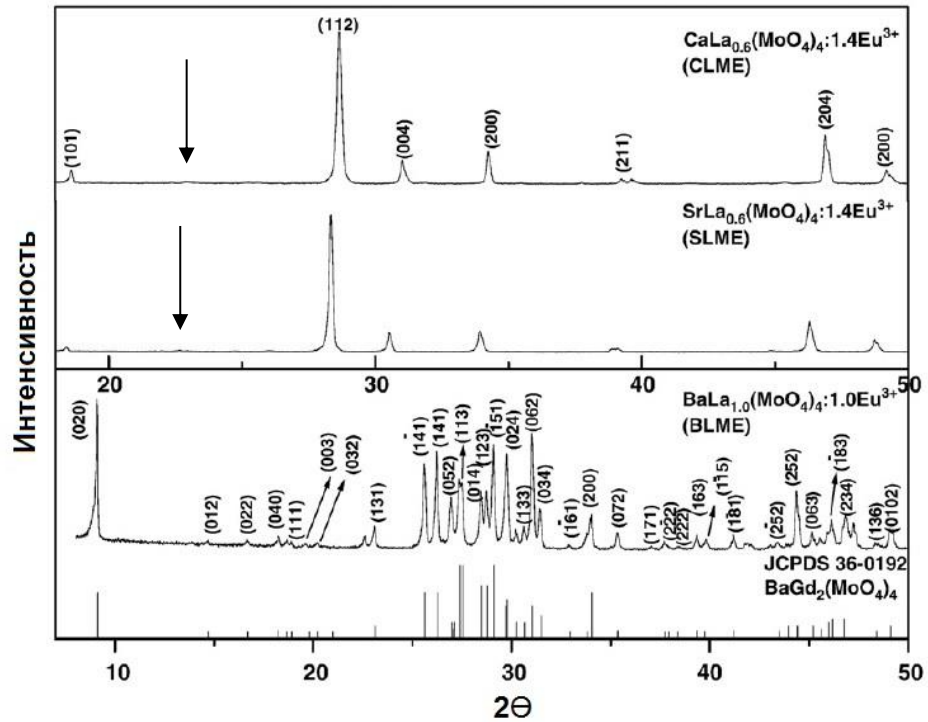


Рисунок 15 – Фрагменты рентгенограмм  $M''La_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ , ( $M'' = Ca, Sr, Ba$ ) [15]  
Стрелками показаны сверхструктурные рефлексы.

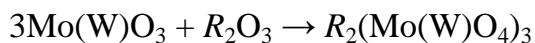
#### 2.4. Методы получения соединений со структурой шеелита

Наиболее распространенными методами получения сложных молибдатов или вольфраматов, содержащих редкоземельные элементы, являются следующие [105]:

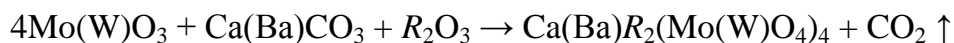
- 1) твердофазный синтез;
- 2) гидротермальный метод;
- 3) осаждение из водных растворов;
- 4) синтез золь-гель методом;
- 5) кристаллизация из раствора в расплаве;
- 6) кристаллизация из собственного расплава.

##### 2.4.1. Твердофазный синтез

В большинстве работ, посвященных исследованию молибдатов и вольфраматов, используют твердофазный метод синтеза, заключающийся в отжиге при различных температурах тщательно растертых смесей стехиометрических количеств исходных компонентов, которыми в случае простых молибдатов и вольфраматов с р.з.э ( $R$ ) обычно являются оксиды р.з.э. и оксиды молибдена (VI), либо вольфрама (VI).



Редкоземельный компонент может также вноситься в реакцию в виде соответствующего карбоната, нитрата, оксалата или тартрата, а молибден – или вольфрамсодержащий компонент - в виде парамолибдата или паравольфрамата аммония. Таким методом образуются сложные молибдаты и вольфраматы.



Для получения молибдатов требуются более низкие температуры, чем для образования вольфраматов. Различные условия синтеза объясняются различием в термических свойствах:

- $\text{WO}_3$  плавится при  $1472^\circ\text{C}$ , а  $\text{MoO}_3$  – при  $802^\circ\text{C}$  [105],
- давление пара над твердым оксидом  $\text{MoO}_3$  в диапазоне температуры  $266 - T_{\text{пл}}$ , К выражается зависимостью  $\lg P(\text{атм}) = 6,488 - 3191,5/T - 5,531 \lg T$ , что значительно выше, чем над  $\text{WO}_3$ , где  $\lg P(\text{атм}) = 3,51 - 4864/T$  (диапазон температур  $1000 - T_{\text{пл}}$ , К) [105].

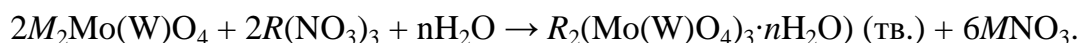
Поэтому с испарением  $\text{MoO}_3$  приходится считаться уже при температурах порядка  $500-600^\circ\text{C}$ , тогда как заметная возгонка  $\text{WO}_3$  наблюдается при температурах выше  $850^\circ\text{C}$ . Экспериментальным путем установлено, что начало интенсивного взаимодействия исходных компонентов наблюдается при температурах  $450-500^\circ\text{C}$  в системах с  $\text{MoO}_3$  и при  $700-800^\circ\text{C}$  в аналогичных системах с  $\text{WO}_3$ . В последнем случае скорости реакций твердофазного взаимодействия резко возрастают, начиная с  $750-770^\circ\text{C}$ , что выше температуры ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ )-полиморфного превращения  $\text{WO}_3$  ( $740^\circ\text{C}$ ). Протеканию диффузионных процессов благоприятствует «разрыхление» структуры  $\text{WO}_3$  выше точки его полиморфного превращения. При  $900^\circ\text{C}$  уже в течение 8 часов отжига при четырехкратном промежуточном перетирании реакционной смеси достигается 99-99,5% выход соединений с вольфрамом.

Для предотвращения потерь летучих оксидов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  авторы большинства работ используют два приема [106-109]: а) отжиг исходных компонентов в запаянных платиновых или кварцевых ампулах; б) стадийность процесса синтеза с многократным промежуточным перетиранием. В силу дешевизны процесса на практике чаще используется вариант с многократным перетиранием.

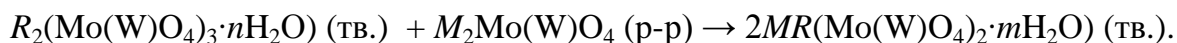


### 2.4.2. Осаждение из водных растворов

Данный метод синтеза применяют для получения молибдатов и вольфраматов р.з.э. с аммонием, диметиламмонием, одновалентным серебром и таллием [105]. В качестве осадителя обычно используют нитраты р.з.э. Осаждение протекает по двухстадийной схеме. Первоначально осаждается аморфный нормальный молибдат (вольфрамат), содержащий р.з.э.:



Затем выпавший молибдат (вольфрамат) реагирует с избытком осадителя:



Гидратный состав двойных молибдатов и вольфраматов отличается, так для  $NaR(MoO_4)_2$  ( $R = La-Nd$ ) гидратное число  $n = 1$ , а для аналогичных вольфраматов  $NaR(WO_4)_2$   $n = 5$  [48]. Далее образовавшийся гидрат подвергают термической обработке. Температуры дегидратации лежат в интервалах 150-250°C, а кристаллизации безводных соединений в интервале 450-600°C [105].

Например, в работе [110] осаждением из водных растворов  $Eu(NO_3)_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$  и  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  были получены образцы  $CaMoO_4:Eu^{3+}$ . Установлено, что в зависимости от pH меняется морфология частиц и их свойства (рисунок 16).

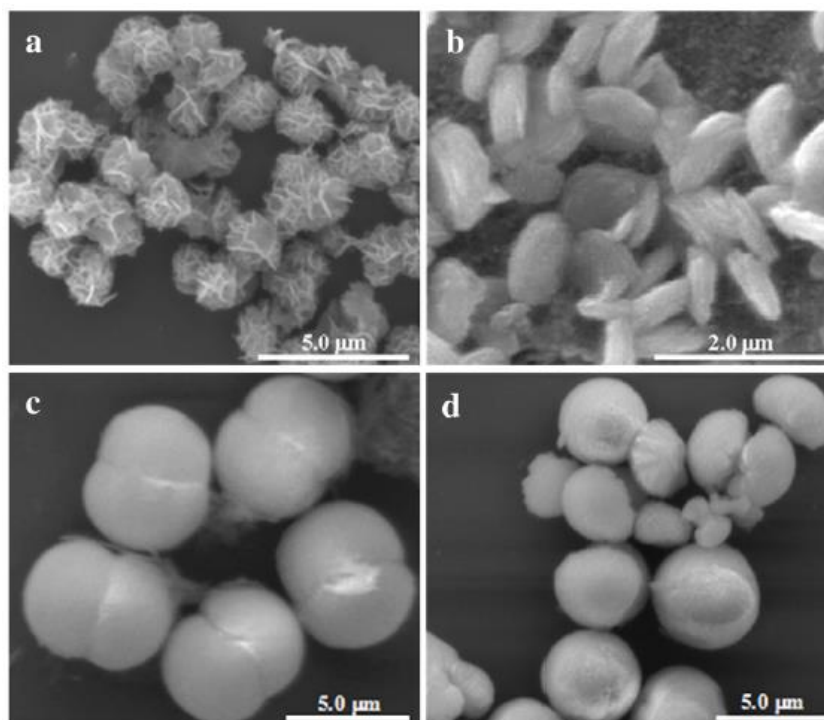


Рисунок 16 – Изображения СЭМ образцов  $CaMoO_4:Eu^{3+}$ , полученных при различных pH: 6 (a), 7 (b), 9 (c) и 11 (d) [110].

### 2.4.3. Гидротермальный метод

Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температуре и давлении вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. Метод требует соответствующего специального аппаратного оборудования (автоклава из нержавеющей стали с самоуплотняющимся затвором, снабженным «плавающими» платиновыми вкладышами) и позволяет исследовать фазообразование в системах  $\text{Mo(W)O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  в интервале давлений 500-1700 атм.

Наилучшими растворителями для гидротермального синтеза молибдатов и вольфраматов являются водные растворы  $M_2\text{Mo(W)O}_4$  в молибдатных и водные растворы  $\text{MCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в вольфраматных системах [105].

### 2.4.4. Синтез золь-гель методом

Золь-гель метод - это технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, состоящая из получения золя и перевода его в гель. После получения геля проводится его термическая обработка для удаления диспергирующей среды и получения готового материала.

В работе [111] шеелитоподобные молибдаты  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  были получены с использованием золь-гель метода по следующей методике. Сначала путём растворения в азотной кислоте оксида р.з.э. был получен раствор соответствующего нитрата. Затем был приготовлен раствор парамолибдата аммония, лимонной кислоты и этиленгликоля в дистиллированной воде. Далее к этому раствору добавлялось необходимое количество раствора  $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3$ . Полученный раствор нагревали до температуры от 80 до 120°C при интенсивном перемешивании. В процессе нагревания образовывался гель, который после упаривания избыточного количества растворителя отожгли в печи при температуре 900°C в течение нескольких часов.

Аналогичная методика была использована в работе [112] для получения  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ , только отжиг проводили при меньшей температуре. Данным способом можно получать частицы различных размеров и морфологии: на рисунке 17 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частиц  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}$  и  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}$ , полученных золь-гель методом.

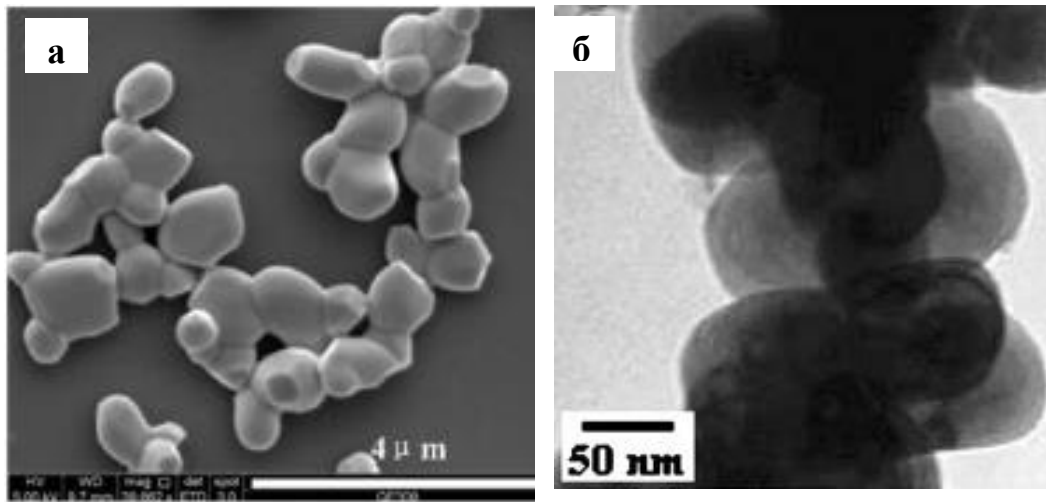


Рисунок 17 – Изображения СЭМ частиц  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}$  (а) [111] и  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}$  (б) [112], полученных золь-гель методом.

#### 2.4.5. Кристаллизация из раствора в расплаве

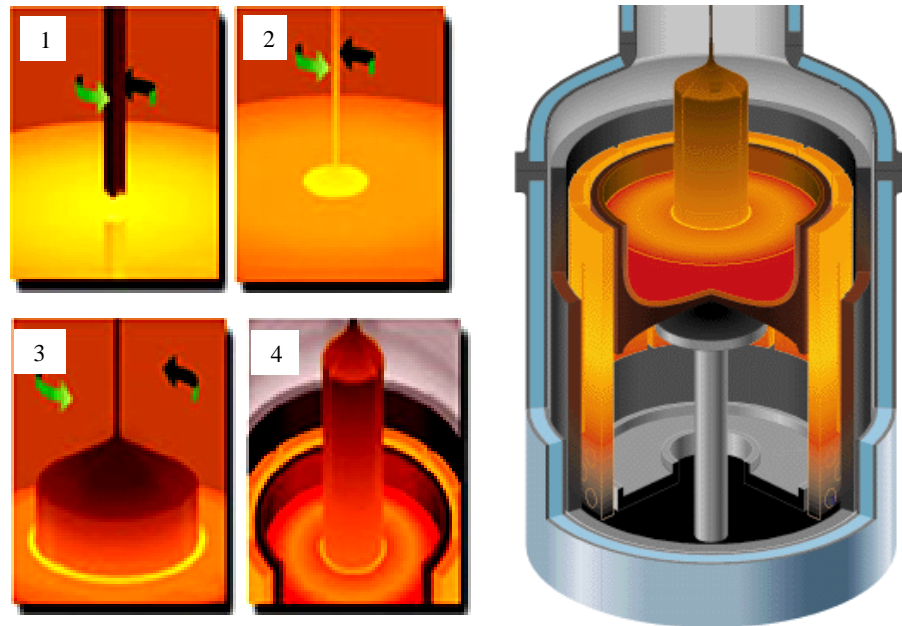
Раствор-расплавный метод позволяет технически просто провести кристаллизацию сложных многокомпонентных система на воздухе при температуре, существенно меньшей, чем температура плавления кристаллизуемого вещества. Успешное использование раствор-расплавного метода определяется в основном подбором растворителя. Этим методом были выращены монокристаллы практически всех соединений, образующихся в системах  $M_2\text{BO}_4\text{-}R_2(\text{BO}_4)_3$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ), причем в большей степени это относится к соединениям вида  $MR(\text{BO}_4)_2$ . В качестве лучших растворителей зарекомендовали себя молибдаты и вольфраматы щелочных элементов составов  $M_2\text{BO}_4$  и  $M_2\text{B}_2\text{O}_7$ , в некоторых случаях использовались хлориды щелочных металлов [1, 105, 113].

#### 2.4.6. Кристаллизация из собственного расплава

Метод кристаллизации из собственного расплава применяется для выращивания монокристаллов соединений с конгруэнтным характером плавления и сравнительно низкими (не более  $1500^\circ\text{C}$ ) температурами кристаллизации. В качестве контейнеров используются платиновые или иридиевые тигли.

Технология выращивания монокристаллов молибдатов шеелитной структуры известна давно, молибдаты (вольфраматы) хорошо кристаллизуются из расплава [114]. Обычно для выращивания монокристаллов соединений со структурой шеелита используется метод Чохральского – вытягивание кристалла из расплава

путем кристаллизации на затравку (реже - метод Степанова). Метод Чохральского состоит из следующих последовательных шагов (рисунок 18).



*Рисунок 18 - Схема выращивания кристалла методом Чохральского: (1) плавление шихты, (2) соприкосновение затравки с расплавом, (3) вытягивание кристалла, (4) рост кристалла.*

В тигле проводится плавление (1) исходной шихты (для нагрева тигля может использоваться как индукционный, так и омический нагрев). Затем приводят затравочный кристалл к соприкосновению с расплавом (2). Как правило, момент касания контролируется визуально. После оплавления нижней части затравки и формирования контакта с расплавом, начинается вытягивание кристалла (3-4). Скорости вытягивания затравочного кристалла составляют около 2-8 мм/ч, скорости вращения – от 0 до 120 об/мин. Важным технологическим моментом при этом является формирование «перетяжки». Чтобы уменьшить вероятность наследования от затравки дислокаций и блоков в вытягиваемом кристалле, увеличивают температуру расплава или скорость вытягивания. Весь процесс занимает 15-30 часов. Метод Степанова отличается от способа Чохральского наличием формообразователя, который служит для ограничения области и величину возможных возмущений свободной поверхности расплава, имеющих место в методе Чохральского. Формообразователи могут быть как смачиваемые, так и несмачиваемые.

В литературе существует множество примеров выращивания монокристаллов молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита кристаллизацией из собственного расплава [58, 115-120]. Большинство этих публикаций посвящено выращиванию монокристаллов двойных молибдатов  $MR(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ), допированных р.з.э., способных к люминесценции ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и др.), так как подобные кристаллы являются потенциальными материалами для твердотельных лазеров [30, 121-122].

На рисунке 19 изображена фотография шеелитоподобного монокристалла  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ , выращенного по методу Чохральского из стехиометрических количеств:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ . Фиолетовый цвет кристалла объясняется неполным окислением  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ , во время отжига происходит полное окисление  $\text{Ce}^{4+}$  и кристалл становится прозрачным [98].

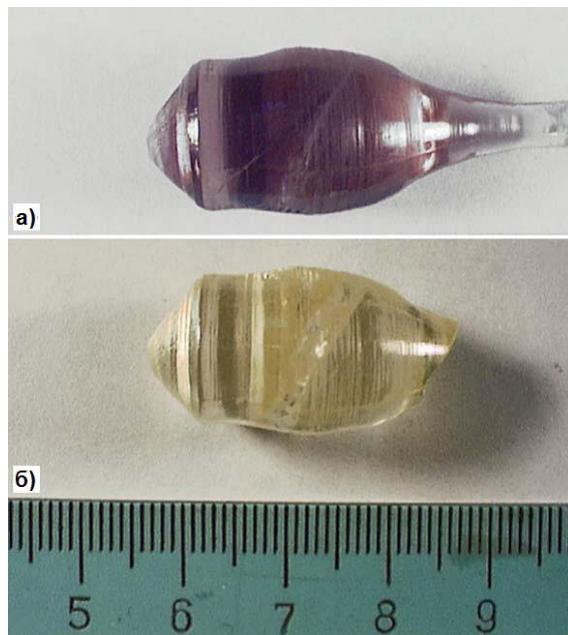


Рисунок 19 - Монокристалл  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ , выращенный по методу Чохральского: после синтеза (а), после отжига на воздухе (б) [98].

В работе [21] монокристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_{4-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_7$ , являющийся потенциальным материалом для твердотельных лазеров, был выращен по методу Чохральского по следующей реакции:



В целом, большинство работ по выращиванию монокристаллов со структурой шеелита посвящено выращиванию молибдатов, так как молибдаты растут лучше,

чем вольфраматы (для последних чаще образуются поликристаллы). Но примеры выращивания вольфраматов с шеелитоподобной структурой также встречаются. В работе [117] с использованием данного метода был выращен монокристалл  $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ , перспективный материал для Раман-спектроскопии и лазерных приложений. В работе [118] с использованием метода Чохральского был получен монокристалл  $\text{CdGd}_2(\text{WO}_4)_{4-\delta}$ , на котором авторами была доказана анизотропия свойств полученного материала в зависимости от ориентации кристаллографического среза в кристалле.

## 2.5. Свойства соединений со структурой шеелита

### 2.5.1. Оптические свойства

#### 2.5.1.1. Лазерные материалы

Работы по исследованию шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов показали перспективность создания лазерных материалов на их основе [16, 21-22, 24, 37, 65, 123]. Родоначальником этой группы материалов были кристаллы  $\text{CaWO}_4$ , активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . В дальнейшем были получены лазерные материалы на основе других молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов.

Для большинства лазерных кристаллов и поликристаллических образцов в качестве активатора использовались ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Эти ионы благодаря эффективному излучению в инфракрасной области (1047-1062 нм) являются наиболее распространенным активатором в диэлектрических лазерных кристаллах [21-22, 97, 124]. В качестве «гостевых» структур для катионов  $\text{Nd}^{3+}$  обычно рассматриваются структуры алюмо-иттриевых гранатов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ) и шеелитоподобных соединений.

Лазерные кристаллы  $\text{MR}(\text{BO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$  ( $M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ;  $R^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ ;  $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) со структурой шеелита могут генерировать не только в импульсном, но и в непрерывном режиме, и с большей эффективностью по сравнению с кристаллами  $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$  [1]. Также широкие полосы люминесценции активных ионов в матрицах  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ , способствуют эффективному использованию энергии накачки.

Другими активаторами для лазерных кристаллов помимо ионов  $\text{Nd}^{3+}$  могут быть ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , поскольку они являются эффективными генераторами излучения в

ближнем инфракрасном диапазоне (960-980 нм). В работе [125] были исследованы оптические свойства монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7:\text{Yb}^{3+}$  (5 ат. %), выращенного методом Чохральского. Полученные спектроскопические результаты показали, что данный кристалл является перспективным материалом как для твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой, так и для лазеров, работающих в режиме генерации фемтосекундного импульса.

### 2.5.1.2. Люминесцентные материалы

Благодаря возможности замещения катионов в шеелитной структуре  $\text{ABO}_4$  на катионы лантаноидов, соединения со структурой шеелита являются перспективными материалами для WLED. Свечение получаемых таким образом люминофоров зависит от природы входящего в состав  $\text{Ln}$ . В качестве эффективных люминесцентных центров обычно используются ионы Ce, Pr, Eu, Tb, Tm [2-10, 120]. Это связано с хорошими люминесцентными характеристиками данных элементов - высокой интенсивностью люминесценции и малой полушириной линий в спектре.

В основном, исследования по изучению люминесцентных свойств соединений с шеелитоподобной структурой ведутся в следующих направлениях: варьирование концентрации активатора люминесценции для различных семейств твердых растворов со структурой шеелита и условий их синтеза.

Как уже говорилось в разделе «Введение», особый интерес представляют соединения с катионами  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку они являются перспективными материалами для красных люминофоров в светодиодах, излучающих белый свет. Согласно литературным данным [6, 14-15, 34-41] свечение соединений, содержащих катионы  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловлено переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , причем наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , определяющий характерное красное свечение образцов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 616$  нм). На спектрах возбуждения люминесценции данных соединений наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области 200-350 нм и набор пиков, соответствующих внутриконфигурационным переходам  $4f^6-4f^6$  катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , в области 350-550 нм. Наиболее интенсивные пики соответствуют переходам  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (394-396 нм),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  (465-467 нм) и  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  (537-539 нм) [42, 126-127].

### Влияние катионного состава

Для многих соединений с шеелитоподобной структурой имеются литературные данные, подтверждающие перспективность использования этих соединений в качестве красных люминофоров и преимуществах данных соединений по сравнению с коммерческими люминофорами  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $CaS:Eu^{3+}$  и др. Например, исследование замещения  $Gd^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  ( $0.1 < x < 0.35$ ) на люминесцентные свойства показало, что максимум интенсивности спектра люминесценции соответствует составу  $KGd_{0.75}Eu_{0.25}(MoO_4)_2$ , причем интенсивность люминесценции данного соединения в красной области в 3.5 раза выше, чем для  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ . Аналогичное исследование для твердых растворов  $\alpha-Gd_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$  [11] показало, что интегральная интенсивность люминесценции пиков, соответствующих переходам  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , в два раза выше по сравнению с  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (рисунок 20).

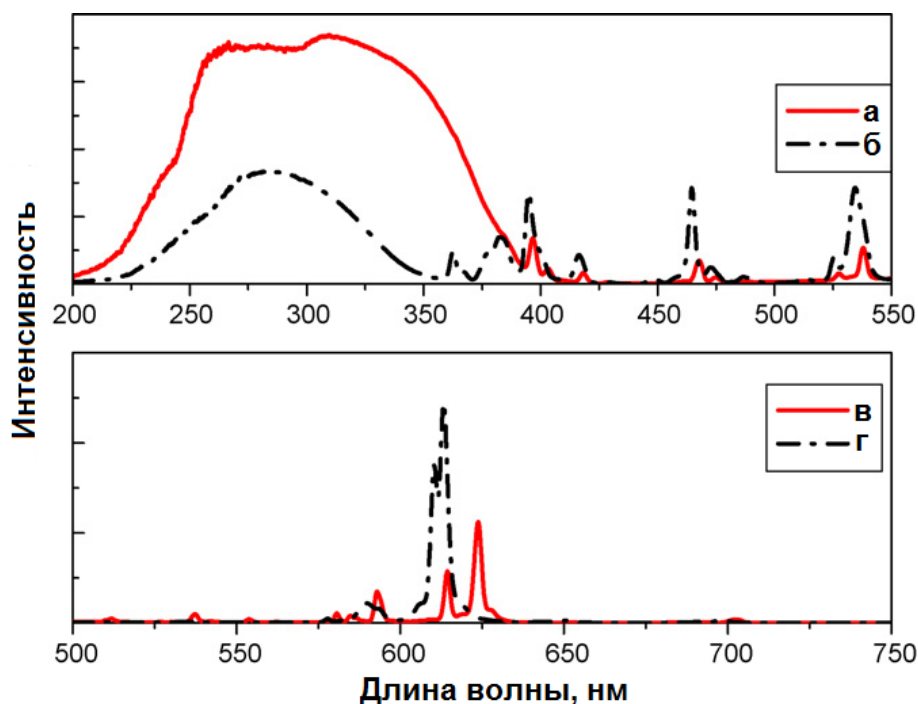


Рисунок 20 - Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции ( $\lambda_{ex} = 393$  нм) для  $\alpha-Gd_2(MoO_4)_3:Eu^{3+}$  (б и г) и  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (а и в) [11].

В похожей работе [53] были исследованы люминесцентные свойства твердых растворов  $MR_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  ( $M = Li, Na, K, R = Gd, Y, Lu, x = 0.15$ ), согласно которым твердые растворы с гадолинием являются более эффективными красными люминофорами по сравнению с твердыми растворами с иттрием и лютецием. Также было проведено сравнение спектров возбуждения люминесценции и



спектров люминесценции  $\text{LiGd}_{1.85}\text{Eu}_{0.15}(\text{MoO}_4)_2$  с коммерческим люминофором  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , которое показало, что интенсивность люминесценции соединения с шеелитоподобной структурой в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  значительно выше (более чем в 10 раз) по сравнению с интенсивностью люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 21).

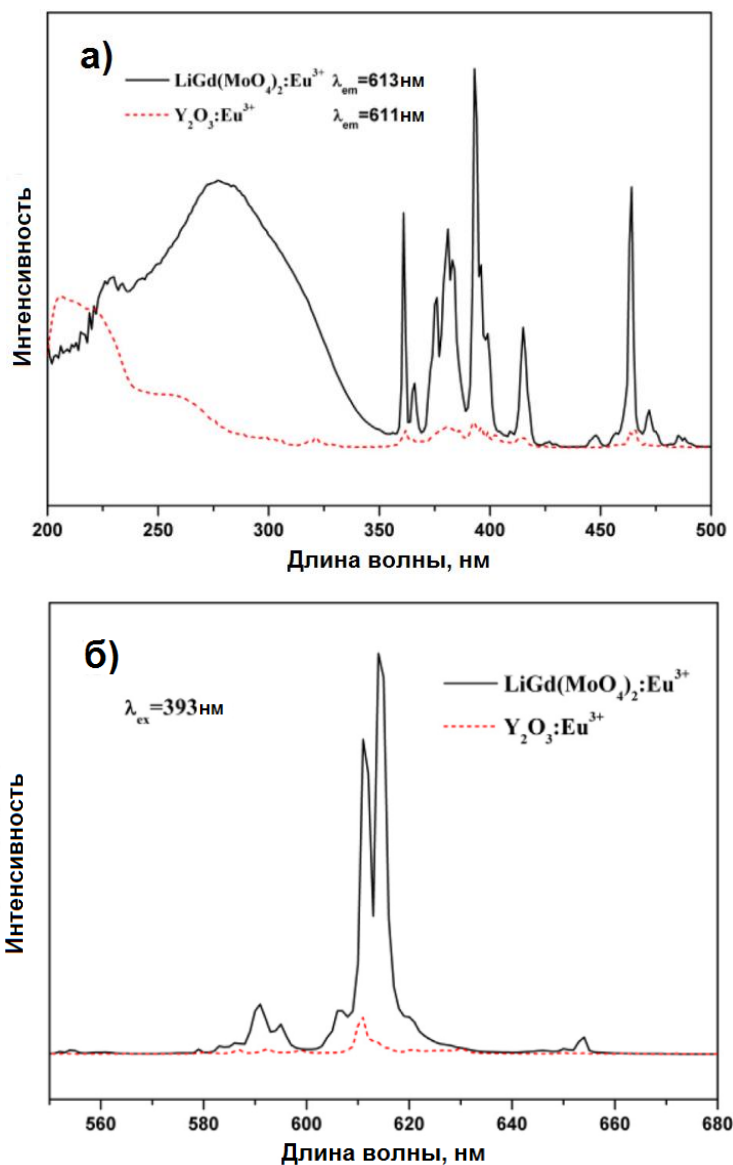


Рисунок 21 - Спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры люминесценции (б) ( $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ нм}$ ) для  $\text{LiGd}_{1.85}\text{Eu}_{0.15}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [53].

Влияние замещения катионов  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  на люминесцентные свойства до настоящего времени не изучено. Тем не менее, подобное исследование для твердых растворов  $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 0.04$ ) [129] показало, что замещение катионов  $\text{Gd}^{3+}$  на катионы  $\text{Sm}^{3+}$  приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Например,

интенсивность люминесценции в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  для  $\alpha$ - $Gd_{0.776}Eu_{1.2}Sm_{0.024}(MoO_4)_3$  и  $\beta'$ - $Gd_{0.372}Eu_{1.6}Sm_{0.028}(MoO_4)_3$  существенно выше, чем для  $\alpha$ - $Gd_{0.8}Eu_{1.2}(MoO_4)_3$  и  $\beta'$ - $Gd_{0.4}Eu_{1.6}(MoO_4)_3$ , соответственно. При этом значения интенсивностей люминесценции в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\lambda = 615-616$  нм) для  $\beta'$ - $Gd_{0.372}Eu_{1.6}Sm_{0.028}(MoO_4)_3$  и стандартного красного люминофора  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  практически совпадают [129].

Исследование люминесцентных свойств катион-дефицитных шеелитоподобных соединений  $M''La_2(MoO_4)_4$  ( $M'' = Ba, Sr, Ca$ ), активированных ионами  $Eu^{3+}$  показало, что оптимальная концентрация  $Eu^{3+}$  для  $BaLa_{(2-x)}Eu_x(MoO_4)_4$  составляет при  $x = 1$ , а для твердых растворов  $CaLa_{(2-x)}Eu_x(MoO_4)_4$  и  $SrLa_{(2-x)}Eu_x(MoO_4)_4$  – при  $x = 1.4$  [15]. Причем, интенсивность люминесценции  $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$  в красной области спектра в 4 раза выше, чем для люминофора  $CaS:Eu^{3+}$ , используемого для производства WLED [15]. Спектры возбуждения люминесценции для описанных выше соединений в сравнении со стандартным люминофором  $CaS:Eu^{3+}$  приведены на рисунке 22. С ростом радиуса иона  $M''$  в соединениях  $M''La_2(MoO_4)_4$  ( $M'' = Ba, Sr, Ca$ ) интенсивность люминесценции уменьшается, что связывается авторами с различной структурой для  $M'' = Ba$  и  $M'' = Sr, Ca$  и большими расстояниями  $Eu-O$  в  $BaLa_2(MoO_4)_4$ .

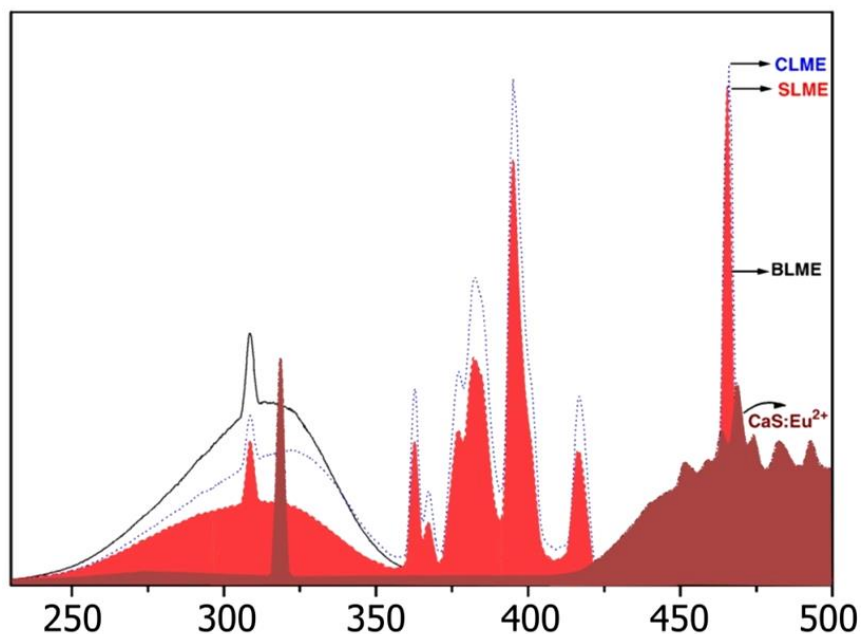


Рисунок 22 - Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{ex} = 466$  нм)  
 CLME ( $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ ), SLME ( $SrLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ ), BLME  
 ( $BaLa_{1.0}Eu_{1.0}(MoO_4)_4$ ) [15].

### Влияние анионного состава

Исследователи также уделяют внимание влиянию анионного состава на люминесцентные характеристики соединений со структурой шеелита. В силу того, что атомы W и Mo обеспечивают перенос заряда к катионам р.з.э. и отличаются между собой, замещение части  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  в структуре может приводить к изменению люминесцентных свойств. Так, при замещении половины атомов молибдена на вольфрам в соединении  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  было установлено, что интенсивность люминесценции ( $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ нм}$ ) увеличивается в 4 раза [130]. Максимум люминесценции соответствует составу  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 23).

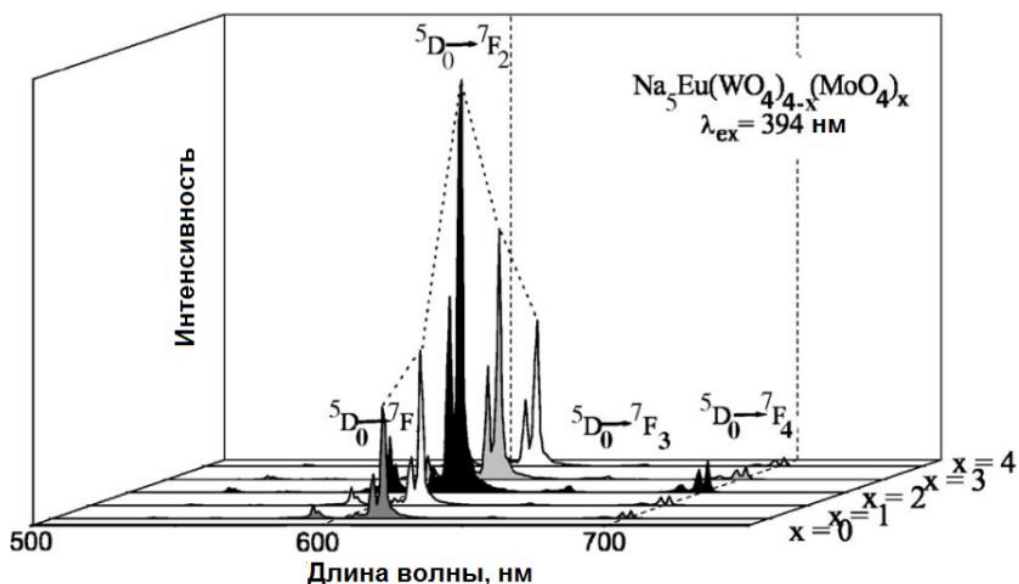


Рисунок 23 - Спектры люминесценции  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-x}(\text{MoO}_4)_x$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ нм}$ ) [130].

При исследовании люминесцентных характеристик твердых растворов  $\text{NaLa}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$  ( $x = 0, 0.4, 0.8, 1, 1.4, 2$ ) максимум интенсивности люминесценции наблюдался для образца с  $x = 1$  [131]. Аналогичное исследование для соединений  $\text{LiEu}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$  показало, что оптимальное мольное соотношение  $\text{WO}_4/\text{MoO}_4$  с точки зрения эффективности люминесценции этих соединений соответствует 1/3 [132]. При этом в более поздней работе этих авторов [5] было показано, что интенсивность люминесценции  $\text{LiEu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{WO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$  в красной области спектра в 4 раза выше по сравнению с  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 24). С другой стороны, имеются работы, показывающие обратный эффект, т.е. снижение эффективности люминесценции при замене анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Например, максимум интенсивности люминесценции ( $\lambda_{\max} = 615-618$  нм,  $\lambda_{\text{ex}} = 396$  нм) для соединений  $\text{KEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  наблюдался при  $x = 2.0$ , т.е. для «чистого»  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 25) [44].

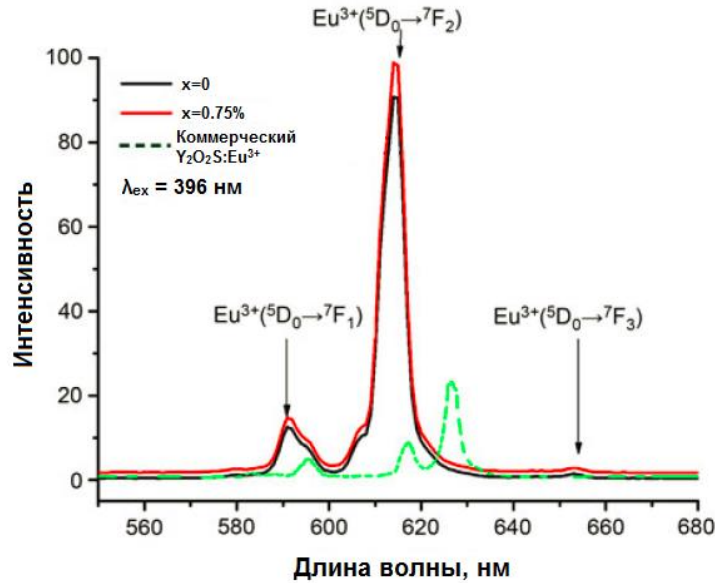


Рисунок 24 - Спектры люминесценции  $\text{LiEu}_{1-x}\text{Sm}_x(\text{WO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 396$  нм) [5].

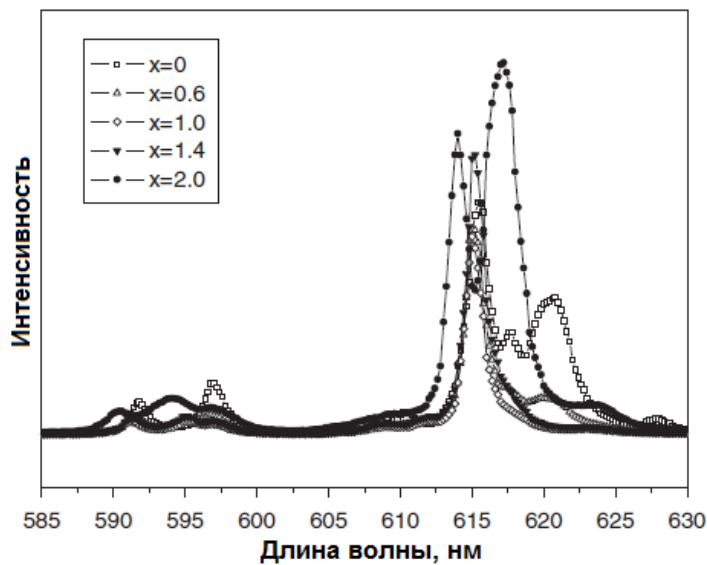


Рисунок 25 - Спектры люминесценции  $\text{KEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 396$  нм) [44].

Также стоит отметить, что изучение люминесцентных свойств сильно зависит от многих условий, в том числе размера частиц исследуемых образцов, который определяется условиями синтеза. Например, для нанокристаллических образцов  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ , полученных золь-гель методом, интенсивность люминесценции в области  $\lambda = 610-620$  нм существенно выше, чем для того же соединения,

полученного твердо-фазным методом [111]. Примечательно, что вне зависимости от условий синтеза интенсивность люминесценции данных молибдатов является более высокой по сравнению с коммерческим люминофором ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ). Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции для этих соединений представлены на рисунке 26.

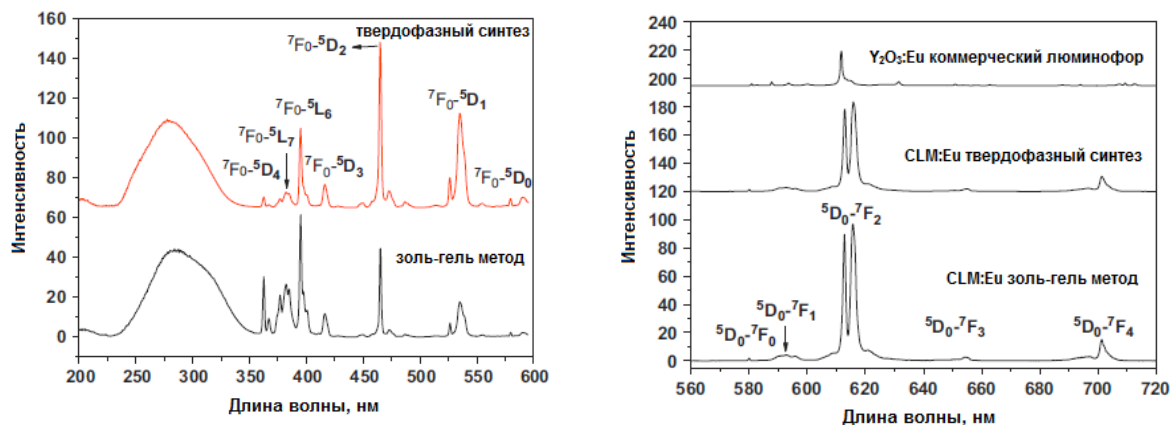


Рисунок 26 - Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{em} = 616$  нм) и спектры люминесценции ( $\lambda_{ex} = 395$  нм) образцов  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  (70% ат), полученных твердо-фазным методом и золь-гель методом [111].

### 2.5.2. Ионная проводимость

Кроме потенциально возможного использования шеелитоподобных соединений в качестве материалов для WLED и твердотельных лазеров, молибдаты со структурой  $\text{CaWO}_4$  (шеелита) рассматриваются как перспективные ионные проводники. Многими авторами обнаружено увеличение величины проводимости для соединений  $M''\text{MoO}_4$  с шеелитоподобной структурой, где часть катионов  $M''$  замещается на трехвалентные катионы  $R^{3+}$ , тем самым образуя 0.33 катионной вакансии на одно замещение [124, 133].

Например, замещение катионов  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbMoO}_4$  или  $\text{PbWO}_4$  на катионы редкоземельных элементов приводит к значительному увеличению величины ионной проводимости. Проводимость  $\text{PbWO}_4$  при 1073 К равна  $5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , добавление 5%  $\text{Pr}^{3+}$  или 3%  $\text{Tb}^{3+}$  приводит к увеличению проводимости при 1073 К до  $1.4 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $2.2 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , соответственно [133]. Аналогично, для ряда твердых растворов состава  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{2/3x}\text{MoO}_4$  ( $x = 0-0.3$ ) при температуре 1073 К значение проводимости  $\sigma$  возрастает до величины порядка  $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,

энергия активации проводимости  $E_a = 0.6$  эВ [134]. При допировании вольфрамата свинца 1.6% (ат.)  $\text{Nd}^{3+}$  его проводимость при 1073 К увеличивается до  $9.81 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а при 1273 К до  $7.16 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , энергия активации проводимости  $E_a = 0.33$  эВ [124]. Изучение нанокристаллических образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MoO}_{4+\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ), полученных золь-гель методом, показало увеличение ионной проводимости до  $5.46 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  уже при температуре 923 К, что существенно выше по сравнению с другими соединениями со структурой шеелита ( $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$  и др.) (рисунок 27) [135].

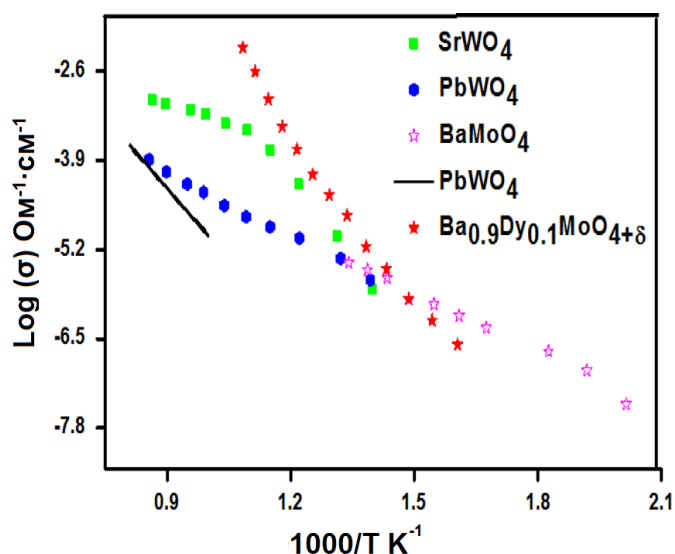


Рисунок 27 – Зависимость проводимости  $\log \sigma$  от температуры ( $1000/T$ ) для катион-дефицитного соединения  $\text{Ba}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MoO}_{4+\delta}$  и других соединений со структурой шеелита (не катион-дефицитных) [135].

### Выводы на основании обзора литературы:

На основании обзора литературы можно сделать вывод, что катион-дефицитные соединения со структурой шеелита  $\text{ABO}_4$  с отношением  $A:B < 1$  требуют изучения структуры на более глубоком уровне, чем исследование их рентгенографических характеристик. Благодаря тому, что при нестехиометрическом замещении в  $A$ -подрешетке возможно упорядочение катионов и катионных вакансий, в данных структурах может наблюдаться дополнительный порядок, выходящий за рамки обычной 3D-кристаллографии. Изучение этих структурных особенностей, в частности уточнение структур с применением  $(3+n)\text{D}$  формализма, возможно только с применением методов

электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Благодаря образованию катионных вакансий данные соединения могут проявлять свойства ионных проводников. Для выращивания монокристалла по методу Чохральского, уточнения его структуры и изучения его проводящих свойств был выбран состав катион-дефицитного соединения  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  ( $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ ). По литературным данным, этот кристалл хорошо кристаллизуется из собственного расплава.

Также согласно литературному обзору соединения со структурой шеелита, содержащие катионы  $\text{Eu}^{3+}$ , благодаря эффективному свечению в красной области видимого спектра и термической стабильности являются перспективными красными люминофорами для RGB-матрицы WLED.

$\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Ln}$ ) представляют особый интерес для исследования, так как согласно литературным данным для  $R = \text{La}$  эффект тушения люминесценции европия отсутствует. Максимум интенсивности люминесценции соответствует составу  $x = 1.4$  (а не  $x = 2.0$ ), превышая при этом максимум интенсивности люминесценции стандартного красного люминофора на основе сульфида  $\text{Ca}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  в 4 раза. Также есть основания полагать, что замещение Mo на W в  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Ln}$ ) может привести к увеличению интенсивности люминесценции, поэтому для исследования люминесцентных характеристик шеелитоподобных соединений были выбраны системы твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ). Также для исследования были выбраны системы твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях ( $\alpha$ -модификации со структурой искаженного шеелита и нешеелитоподобной  $\beta'$ -модификации), поскольку согласно литературным данным замещение катионов  $\text{Gd}^{3+}$  на катионы  $\text{Sm}^{3+}$  может приводить к значительному увеличению интенсивности люминесценции.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Методы исследований

##### 3.1.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4\text{y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ) проводили по экспериментальным данным, полученным при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Thermo ARL X'TRA ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор, интервал углов  $2\theta = 5^\circ - 65^\circ$  со скоростью  $0,02^\circ/\text{мин}$ ).

РФА поликристаллических образцов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) проводили по экспериментальным данным, полученных при комнатной температуре на дифрактометре Huber G670 Guinier ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - излучение,  $\lambda = 0.154056 \text{ \AA}$ , геометрия съемки – на прохождение, изогнутый Ge(111)-монохроматор, интервал углов  $2\theta = 4^\circ - 100^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ ).

Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS–ICDD (Set 1-89). Уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов было проведено методом наименьших квадратов (МНК) после определения положения рефлексов на рентгенограмме и их интегральной интенсивности с помощью программы PROFAN или с использованием функции разложения Ле-Бэйля в программе JANA2006.

##### 3.1.2. Рентгеноструктурный анализ

Расшифровку структуры монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  проводили в программе JANA2006 по массиву данных, полученному при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Gemini R ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $\theta$  сканирование). Экспериментальный массив данных был получен к.ф.-м.н. Хасановым С. С. в Институте физики твердого тела (ИФТТ) РАН, г. Черноголовка.  $(3+2)\text{D}$  несоразмерно-модулированная катион-дефицитная шеелитоподобная структура монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  расшифрована д.х.н. Аракчеевой А. В. (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Швейцария).

Расшифровка структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  проводили методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) в программе JANA2006 по массиву данных,



полученных методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED) на просвечивающем микроскопе Philips CM20 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Дифракционные данные были сняты с использованием прибора Spinning Star при угле прецессии  $2.5^\circ$ . Интенсивности рефлексов были определены с использованием программы IDEA по методу суммирования пикселей. (3+1)D несоразмерно-модулированная шеелитоподобная структура  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  расшифрована совместно с к.х.н. Абакумовым А. М. (лаборатория EMAT (Electron Microscopy for Materials Science), University of Antwerp, Бельгия).

Уточнение структур  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  проводили методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) в программе JANA2006 по массивам данных, полученных при комнатной температуре на синхротронной линии ID31 (ISRF, г. Гренобль, Франция). Съёмка проводилась в диапазоне  $2\theta = 1.002\text{--}40^\circ$  при  $\lambda = 0.39996 \text{ \AA}$ . Для проведения исследований образцы помещались в тонкостенный капилляр диаметром  $\sim 0.3 \text{ мм}$  из боросиликатного стекла.

### 3.1.3. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Элементный состав монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был подтвержден методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) на спектрометре Thermo ARL Optim'X, оборудованном охлаждаемой на воздухе рентгеновской трубкой с родиевым анодом и узкими берилловыми окошками (0.075 мм) и гониометром SmartGonio. Срез монокристалла был помещен на полипропиленовую пленку (толщина 6 мкм), спектр поглощения которой после был проанализирован. Метод РФС был проведен в вакууме ( $2.5 \times 10^{-2}$  мбар) при длине волны от  $\text{FK}_\alpha$  до  $\text{BaK}_\alpha$ . Калибровка полученных данных и анализ элементного состава были проведены в программе OptiQuant.

### 3.1.4. Локальный рентгеноспектральный анализ

Элементный состав  $\text{CaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$  был определен на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20 с приставкой для проведения элементного анализа методом EDX LINK-2000. Элементный состав  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ;  $B = \text{Mo, W}$ ) был определен на сканирующем электронном микроскопе Jeol JEM-5510 с приставкой для проведения элементного анализа методом EDX (Oxford

Instruments). Определение элементного состава проводилось по 10 точкам на каждом образце.

### **3.1.5. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), электронная дифракция и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF STEM)**

Изображения электронной дифракции были получены на микроскопе Philips CM20. Изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM) [136] и микроскопии высокого разрешения (HRTEM) получены к.х.н. Абакумовым А. М. (лаборатория EMAT (Electron Microscopy for Materials Science), Университет Антверпена, Бельгия) на микроскопах FEI Titan 50-80 при 300 кВ (для образцов  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$ ) и Technai G2 при 200 кВ (для образцов  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ). Теоретические изображения HAADF-STEM были получены с использованием программ STEMsim и QSTEM 2.0.

### **3.1.6. Импедансная спектроскопия**

Исследование диэлектрических и проводящих свойств было проведено на монокристаллах  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , ориентированных по направлениям (100) и (001). На торцевые поверхности таблеток наносили электроды путем вжигания пасты, содержащей коллоидную платину (Platinpaste C3605, фирма ChemPur). Измерения проводимости и емкости проводили двухконтактным методом на приборе ProboStat фирмы NorECs (Norwegian Electro Ceramics) AS на частотах от 75.6 мГц до 3 МГц в температурном интервале 100 – 700°C. Скорость съемки соответствовала скорости нагрева – 1К/мин. Амплитуда прикладываемого синусоидального напряжения составляла 0,5 В.

### **3.1.7. Исследование генерации второй оптической гармоники**

Исследование генерации второй оптической гармоники (ГВГ) на образцах  $\alpha$ - и  $\beta'$ - $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Sm}$ ) было выполнено под руководством д.ф.-м.н. Стефановича С. Ю. с использованием YAG:Nd лазера ( $\lambda_{\omega} = 1064$  нм) при падении луча лазера перпендикулярно плоской поверхности порошкообразного образца.

Рассеянное излучение на длине волны второй гармоники  $\lambda_{2\omega} = 0.532$  нм фокусировали с помощью линзы на окно фотоэлектронного умножителя, электрический сигнал с которого измеряли с помощью импульсного вольтметра и

нормировали относительно сигнала  $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  от эталонного препарата из кварца. В этом качестве использовали мелкокристаллический порошок  $\alpha$ -кварца с размерами частиц 3-5 мкм.

### 3.1.8. Калориметрические исследования

Исследования теплоемкости монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  были проведены на микрокалориметре Perkin Elmer DSC-7 в атмосфере аргона в температурном интервале 378-900 К (скорость нагревания 20 К/мин) к.ф.-м.н. Синециным В. В. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка). Масса образца составила  $\sim 20$  мг. Теплоемкость была рассчитана с использованием программы POLARIS.

Исследования  $R_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились к.х.н. Архангельским И. В. на синхронном термоаналитическом комплексе STA Jupiter 409C фирмы NETZSCH, при температурах 300-1273 К и 1273-1073 К (нагревание/охлаждение со скоростью 5 К/мин) в атмосфере аргона. Для проведения измерений образцы массой  $\sim 50$  мг помещали в платиновые тигли с крышкой. Относительная погрешность определения изменения массы составляла  $\Delta = 1\%$ , а для тепловых эффектов  $\Delta = 2 \div 5 \%$ .

### 3.1.9. Дилатометрические исследования

Исследование дилатометрических характеристик  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  было выполнено на термоаналитическом комплексе Perkin Elmer TMA-7 в атмосфере аргона при температурах 574-1067 К со скоростью 20 К/мин к.ф.-м.н. Синециным В. В. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка). Образцы толщиной 0.531 мм были вырезаны из монокристалла параллельно плоскости  $c$ .

### 3.1.10. Люминесцентная спектроскопия

Исследование люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{CaNd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) было выполнено совместно с д.ф.-м.н. Шмураком С. З. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка) на спектрально-вычислительном комплексе КСВУ-23. В качестве источника возбуждения была использована ксеноновая лампа с длиной волны 395 нм. Спектры люминесценции были измерены при комнатной температуре в области 580-660 нм, в качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

Исследование люминесцентных свойств  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ) было выполнено проф. J. Poelman и K. Meert (Университет Гента, Бельгия) на спектрометре FS920 (Edinburgh Instruments). В качестве источника возбуждения была использована ксеноновая лампа с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 300$  нм с двойным монохроматором. Спектры люминесценции были измерены при комнатной температуре в области 450-750 нм с шагом 0.25 нм, в качестве детектора использовался ФЭУ R928P.

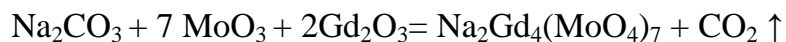
Исследование люминесцентных свойств твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) было выполнено совместно с Саматовым И. Г. (аспирантом ФНМ МГУ) на однолучевом люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55. В качестве источника возбуждения использована 150 Вт ксеноновая дуговая лампа, работающая в импульсном режиме с частотой 50 Гц. Спектры возбуждения люминесценции получены в интервале 200-550 нм ( $\lambda_{\text{em}} = 616$  нм). Спектры люминесценции измерены при комнатной температуре в области 550-750 нм при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм и  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм (для  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ). В качестве детектора использовали фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928, в качестве образца сравнения - поликристаллический порошок  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Максимум интенсивности люминесценции  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  принят за 100%, а интенсивность люминесценции остальных образцов нормирована относительно него.

## 3.2. Получение образцов

### 3.2.1. Выращивание монокристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$

Монокристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был выращен методом Чохральского на автоматизированной установке, состоящей из ростового модуля, стойки управления, транзисторного генератора и системы водяного охлаждения, в ИФТТ РАН (г. Черноголовка) под руководством к.т.н. Редькина Б. С.

Поликристаллический образец (шихта)  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был синтезирован твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{MoO}_3$  (х.ч.) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (х.ч.) по реакции:



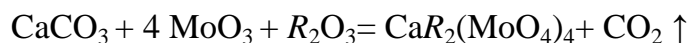
Отжиг шихты проводился в платиновом тигле в две стадии: при температурах  $t_1 = 773$ -823 К в течение 15 часов и при температуре  $t_2 = 1073$  К в течение 15 часов с

промежуточным перетиранием. Фазовый состав полученной шихты был подтвержден методом рентгенофазового анализа.

Монокристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был выращен по методу Чохральского в следующих режимах роста: мощность генератора - 4.6 кВт, скорость вытягивания - 2-3 мм/час, скорость вращения - 15-20 оборотов/мин, в процессе эксперимента было установлено, что эти условия являются оптимальными для роста. Срезы полученного монокристалла, ориентированные по направлениям (100) и (001), были отполированы до толщины 0.0518 см. Площади соответствующих (100) и (001) образцов были равны 0.1833 см<sup>2</sup> и 0.3000 см<sup>2</sup>, соответственно.

### 3.2.2. Твердые растворы $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $R = \text{Nd, Gd}$ )

Двойные молибдаты  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Nd, Gd}$ ) были синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  (х.ч.),  $\text{CaCO}_3$  (х.ч.),  $\text{R}_2\text{O}_3$  (х.ч.) по реакции:



Отжиг проводился в две стадии: при температуре  $t_1 = 823$  К в течение 10 часов и при температурах  $t_2 = 1023$  К ( $R = \text{Eu, Gd}$ ) и  $t_2 = 1073$  К ( $R = \text{Nd}$ ) в течение 96 часов с промежуточным перетиранием. Аналогично в 2 стадии при температурах  $t_1 = 823$  К и  $t_2 = 1203$  К были синтезированы двойные вольфраматы  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ). Твердые растворы  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  и  $\text{CaNd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  были синтезированы из стехиометрических количеств полученных  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ , ( $R = \text{Eu, Nd, Gd}$ ) и  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ), по реакциям:

$x \text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4 + (2-x) \text{CaNd}_2(\text{MoO}_4)_4 = \text{CaNd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0, 0.02, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )  $t = 1023$  К;

$x \text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4 + (2-x) \text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4 = \text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )  $t = 1023$  К;

$x \text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4 + (2-x) \text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4 = \text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  ( $x = 0, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ )  $t = 1023$  К;

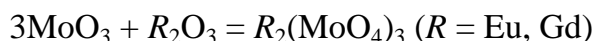
$(4-y) \text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_4 + y \text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{WO}_4)_4 = \text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $y = 0, 1, 2, 3, 4$ )  $t = 1023$  К.

Таким образом, для исследования люминесцентных свойств было синтезировано 24 образца. Все навески делались на аналитических весах с

точностью до четвертого знака. Полученные навески с целью улучшения гомогенизации смеси были перетерты в агатовой ступке с использованием ацетона в качестве жидкой среды. Далее смеси загружали в тигли и подвергали обжигу в печи при соответствующих температурах.

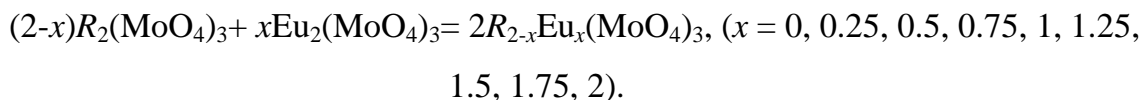
### 3.2.3. Твердые растворы $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ( $R = Gd, Sm$ )

Простые молибдаты  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Eu, Gd, Sm$ ) были получены твердофазным методом из стехиометрических количеств  $MoO_3$  (х.ч.) и  $R_2O_3$  (х.ч.) по реакциям:



Отжиг проводился в две стадии: при температуре  $t_1 = 823$  К в течение 10 часов и при температурах  $t_2 = 1023$  К в течение 48 часов с промежуточным перетиранием. В результате, согласно данных рентгеновской дифракции были получены моноклинные  $\alpha$ -модификации простых молибдатов.

Твердые растворы  $\alpha$ - $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ) были синтезированы из стехиометрических количеств полученных  $\alpha$ -модификаций простых молибдатов:



Отжиг проводился при температуре  $t = 1023$  К в течение 48 часов.

Твердые растворы  $\beta'$ - $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ) были получены из соответствующих моноклинных  $\alpha$ -модификаций  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  отжигом при температуре 1293 К в течение 24 часов с последующим закаливанием из температуры 1293 К в комнатную температуру на воздухе.

Таким образом, для исследования люминесцентных свойств было синтезировано 34 образца. Все навески делались на аналитических весах с точностью до четвертого знака.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1. $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$

#### 4.1.1. Определение элементного состава

Элементный состав монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был установлен методом РФС. В пересчете на оксиды синтезированный монокристалл содержит:  $3.66 \pm 0.35$  масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $41.55 \pm 0.25$  масс. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $54.79 \pm 0.35$  масс. %  $\text{MoO}_3$ . Отношение оксидов  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3 = 1.09(11):2.11(2):3.5$  ( $10.65 \pm 1.06$  ат. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $20.68 \pm 0.13$  ат. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $68.69 \pm 0.32$  ат. %  $\text{MoO}_3$ ), что близко к составу  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  (2:4:7).

Методом EDX на кристаллических образцах с ориентациями (001) и (100) было подтверждено соотношение атомов Gd:Mo в монокристалле (10 измерений с каждого образца). Определенное соотношение Gd:Mo равно  $4.2(2):7$  ( $37.8 \pm 1.6$  ат. % Gd,  $62.3 \pm 0.9$  ат. % Mo) соответствует данным, полученным методом РФС.

#### 4.1.2. Электронная дифракция

На рисунке 28 приведены изображения электронной дифракции, полученные для монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , в сравнении с изображениями электронной дифракции для соединений  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  [19] и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  [69], известных из литературы как соединения с (3+1)D несоразмерно модулированной структурой.

$[1\bar{1}0]^*$  и  $[100]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  похожи с аналогичными для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , тогда как изображение электронной дифракции в зоне  $[001]^*$  сильно отличается. Все сильные рефлексы на изображениях электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  соответствуют тетрагональной шеелитной ячейке ( $a \approx 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.45 \text{ \AA}$ ). На  $[100]^*$ ,  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[\bar{1}30]^*$  изображениях электронной дифракции наблюдаются четные рефлексы  $00l: l \neq 4n$ , которые запрещены условиями погасания в симметрии  $I4_1/a$ , обычно наблюдаемой для соединений с неискаженной шеелитоподобной структурой. Интенсивности этих рефлексов значительно меньше, чем интенсивность рефлексов с  $00l: l = 4n$ . Вращение образца вокруг направления  $[00l]$  не привело к их исчезновению, что свидетельствовало о том, что появление запрещенных симметрией  $I4_1/a$  рефлексов не связано с явлением двойной дифракции. Таким образом, наблюдаемые четные рефлексы  $00l: l \neq 4n$  свидетельствуют о том, что

симметрия структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  описывается пр. гр.  $I-4$ . Аналогичные изменения симметрии решетки с  $I4_1/a$  на  $I-4$  ранее наблюдались для других шеелитоподобных соединений:  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  [65],  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  [66],  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  [67].

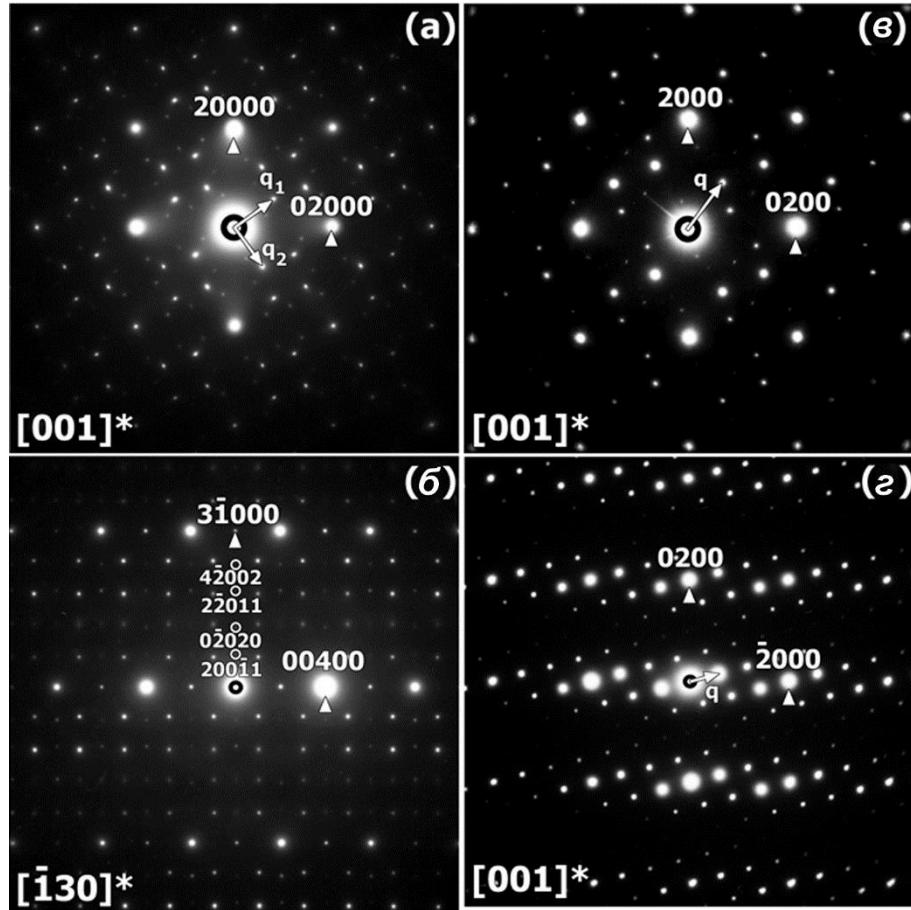


Рисунок 28 - Изображения электронной дифракции:  $[001]^*$  и  $[\bar{1}30]^*$  для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ ,  $[001]^*$  для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  (в) [19] и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  (г) [69].

По сравнению с изображениями электронной дифракции для несоразмерно модулированных структур  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  наблюдаются рефлексы, которые невозможно проиндексировать с использованием только 4-х индексов  $hklm$ , составляющих сумму дифракционного вектора  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ , где  $\mathbf{q}$  – вектор модуляции.

Схемы индексирования  $[001]^*$  изображений электронной дифракции для шеелитоподобных структур показаны на рисунке 29. Наличие рефлексов  $hkl11$  на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции подтверждает, что структура



$\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  является тетрагональной с двумя векторами модуляций, поскольку эти слабые рефлексы не могут быть индцированы в моноклинной  $(3+1)D$  структуре. Индцирование рефлексов на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  может быть проведено только с использованием 5-ти индексов  $hklmn$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$ , с векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.81\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.81\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ .

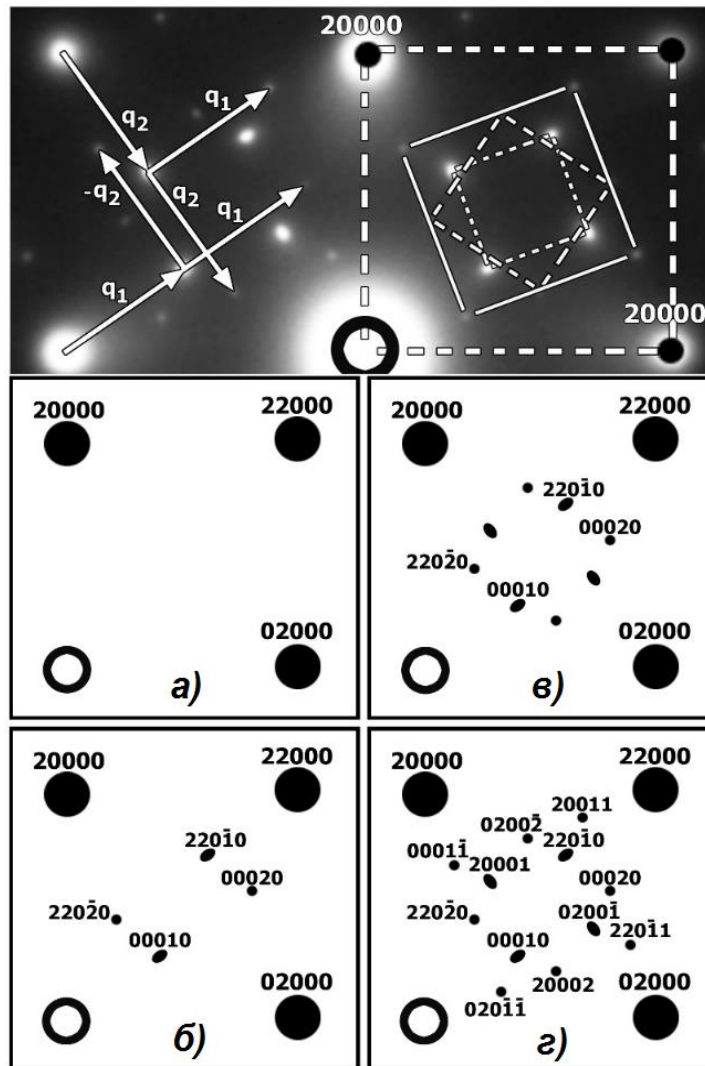


Рисунок 29 -  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  и схемы индцирования  $[001]^*$  изображений электронной дифракции:

(а) шеелита  $\text{CaWO}_4$  ( $I4_1/a$ );

(б) несоразмерно модулированной  $(3+1)D$  моноклинной структуры  $I2/b(\alpha\beta)00$ ;

(в) несоразмерно модулированной  $(3+1)D$  моноклинной структуры  $I2/b(\alpha\beta)00$  при дифракции двойников, повернутых на  $90^\circ$ ;

(г) несоразмерно модулированной структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с  $(3+2)D$  тетрагональной суперпространственной группой  $I\bar{4}(\alpha-\beta, \beta\alpha)00$ .

Рефлексы  $m, n = 0$  и  $m, n \neq 0$  соответствуют основным и спутным рефлексам, соответственно (рисунок 29с). Так как компоненты векторов модуляции значительно отличаются от рациональных значений, то структуру  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  следует рассматривать как несоразмерно модулированную. Таким образом, изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  могут быть полностью проиндексированы только в (3+2)D суперпространственной группе  $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$  с параметрами элементарной ячейки  $a \approx 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.45 \text{ \AA}$  и двух векторов модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.81\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.81\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ . Следует также отметить, что рефлексы спутников первого порядка ( $hk010$  и  $hk001$ ) немножко вытянуты вдоль направлений векторов модуляции  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$ . Небольшая деформация рефлексов  $hk010$  и  $hk001$  может быть связана с малым изменением значений вектора модуляции.

#### 4.1.3. Определение кристаллической структуры

Для съемки рентгеновского монокристалльного эксперимента светло-фиолетовый кристалл ( $0.1 \times 0.15 \times 0.2$  мм)  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был предварительно прокатан для придания сферической формы. Расшифровка и уточнение структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  были проведены в суперпространственной группе (3+2)D  $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$ . Пространственная группа была определена в соответствии с условиями погасания ( $hklmn: h + k + l + m + n \neq 2p$ ), по наблюдаемым рефлексам, индексированным со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.2127(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4523(11) \text{ \AA}$  и векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 = 0.5644(1)\mathbf{a}^* + 0.7976(1)\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{q}_2 = -0.7976(1)\mathbf{a}^* + 0.5644(1)\mathbf{b}^*$ . Результаты монокристалльного эксперимента для определения структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты монокристалльного эксперимента для определения структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ .

Кристаллографические данные	
Формула	$\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$
Симметрия	Тетрагональная
Пр.гр.	$I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)0$
Параметры решетки:	
$a$ (Å)	5.2127(2)
$c$ (Å)	11.4523(11)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	311.18(3)

$\mathbf{q}_1$ вектор	$0.5644\mathbf{a}^* + 0.7976\mathbf{b}^*$
$\mathbf{q}_2$ вектор	$-0.7976\mathbf{a}^* + 0.5644\mathbf{b}^*$
Число формульных единиц, $Z$	4
Рассчитанная плотность, $D_x$ ( $\text{г}^*\text{см}^{-3}$ )	5.4705
<b>Условия эксперимента</b>	
Общее количество рефлексов	234208
Покрытие	99%
Количество наблюдаемых рефлексов	91583
Критерии наблюдения	$I > 3\sigma(I)$
Количество основных рефлексов (Всего/ Наблюдаемые)	5456 / 8829
$R_{\text{int}}$ , % (Всего/ Наблюдаемые)	3.43 / 3.60
<b>Уточнение</b>	
Количество рефлексов (Всего/ Наблюдаемые)	8829 / 5643
Основные	986 / 935
Сателлитные 1-ого порядка	3924 / 3446
Сателлитные 2-ого порядка	3919 / 1262
Векторы волн, входящих в уточнение	$\mathbf{q}_1 (1,0); \mathbf{q}_2 (0,1); -\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 (-1,1);$ $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 (1,1)$
Количество уточняемых параметров	250
GOF (Всего/ Наблюдаемые)	2.46 / 2.02
$R$ и $R_w$ , % ( $R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$ )	3.49/5.38 и 4.73/4.89
Основные	3.31/3.37 и 5.92/5.93
Сателлитные 1-ого порядка	3.23/3.79 и 3.84/3.90
Сателлитные 2-ого порядка	11.02/12.27 и 35.28/15.08
Матрицы двух двойников	(100 / 010 / 001), (-100 / 0-10 / 00-1)
Коэффициенты	0.507(5), 0.493(5)
Макс./мин. остаточная плотность ( $e^*\text{Å}^{-3}$ )	3.61 / -1.40

Координаты атомов в структуре  $\text{CaWO}_4$  (пр. гр.  $I4_1/a$ ) были использованы для расшифровки «средней» структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  в пр. гр.  $I\bar{4}$  в предположении, что позиции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в катионной  $A$ -подрешетке статистически заняты катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , а позиции катионов  $\text{W}^{6+}$  в катионной  $B$ -подрешетке заняты катионами  $\text{Mo}^{6+}$ . В результате изменения пространственной группы с  $I4_1/a$  на  $I\bar{4}$ , каждая атомная позиция в пр. гр.  $I4_1/a$  разделилась на две позиции в пр. гр.  $I\bar{4}$ . Несмотря на это «средняя» модель структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  осталась содержать в себе 2 позиции для катионов  $A$  ( $M1$  и  $M2$ ), статистически заселенными катионами  $\text{Na}1$ ,  $\text{Gd}1$ ,  $\text{Na}2$  и  $\text{Gd}2$ , соответственно. При расшифровке структуры было

использовано суммарное отношение  $\text{Na}(\text{Na1} + \text{Na2}):\text{Gd}(\text{Gd1} + \text{Gd2}) = 1:2$ , определенное по результатам элементного анализа.

Уточнение координат атомов и их модуляций (Таблица 1 Приложения) было выполнено вместе с уточнением волн заселенности, соответствующим позициям Na1, Na2, Gd1 и Gd2. Определенные Фурье амплитуды модуляционной функции смещения приведены в Таблице 2 Приложения. Изображения *ut*-проекций функций для модуляций заселенности *M* позиций, относящихся к Gd и Na, в структуре  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  приведены на рисунке 30. Наличие большого массива данных (5456 рефлекса с интенсивностью  $I > 3\sigma(I)$ ) позволило определить параметры анизотропного атомного смещения и их модуляции (Таблица 3 Приложения). Количество рефлексов на один уточняемый параметр составляло более 20. R-фактор составил  $R_{\text{all}} = 3.49\%$ , что свидетельствует о хорошем соответствии между рассчитанными и экспериментально полученными интенсивностями всех рефлексов, включая сателлитные.

Наиболее интересным моментом в определении структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  является распределение катионов *A* по позициям структуры *M1* и *M2*. Это распределение частично упорядочено. Позиция *M2* практически полностью заселена приблизительно равным количеством катионов Na и Gd: 0.4629(13) Na2 и 0.5124(4) Gd2 (рисунок 30с и d). Заселенность позиции *M2* варьируется от заполнения только катионами Gd (0.98Gd + 0Na при  $t = 0.45$ ,  $u = 0.8$  до заполнения только катионами Na (0.98Na + 0Gd при  $t = 0.95$ ,  $u = 0.3$ ) (рисунок 30с и d). Вакансии в *A*-подрешетке шеелита наблюдаются только для позиции *M1* (Рисунок 30а и b) с заселенностью от 0.26 (0.65Gd + 0.09Na при  $t = 0.6$ ,  $u = 0.22$ ) до 0.55 (0.17Gd + 0.28Na при  $t = 0.6$ ,  $u = 0.72$ ).

Карты остаточной электронной плотности, рассчитанные в непосредственной близости от катионов *A* (позиций *M1* и *M2*) и *B* (позиций Mo1 и Mo2), представлены на рисунке 31. Как можно увидеть, относительно высокая остаточная электронная плотность ( $\rho_{\text{max}} = 1.9 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) наблюдается ближе к *M* позициям, в то время как вблизи Mo-позиций максимум плотности составляет  $\rho_{\text{max}} = \pm 0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Для описания функции распределения атомов в (3+1)D несоразмерно модулированных структурах могут быть использованы два типа функций: функции Кренеля

(ступенчатые функции) и гармонические функции (функции комплементарной волны).

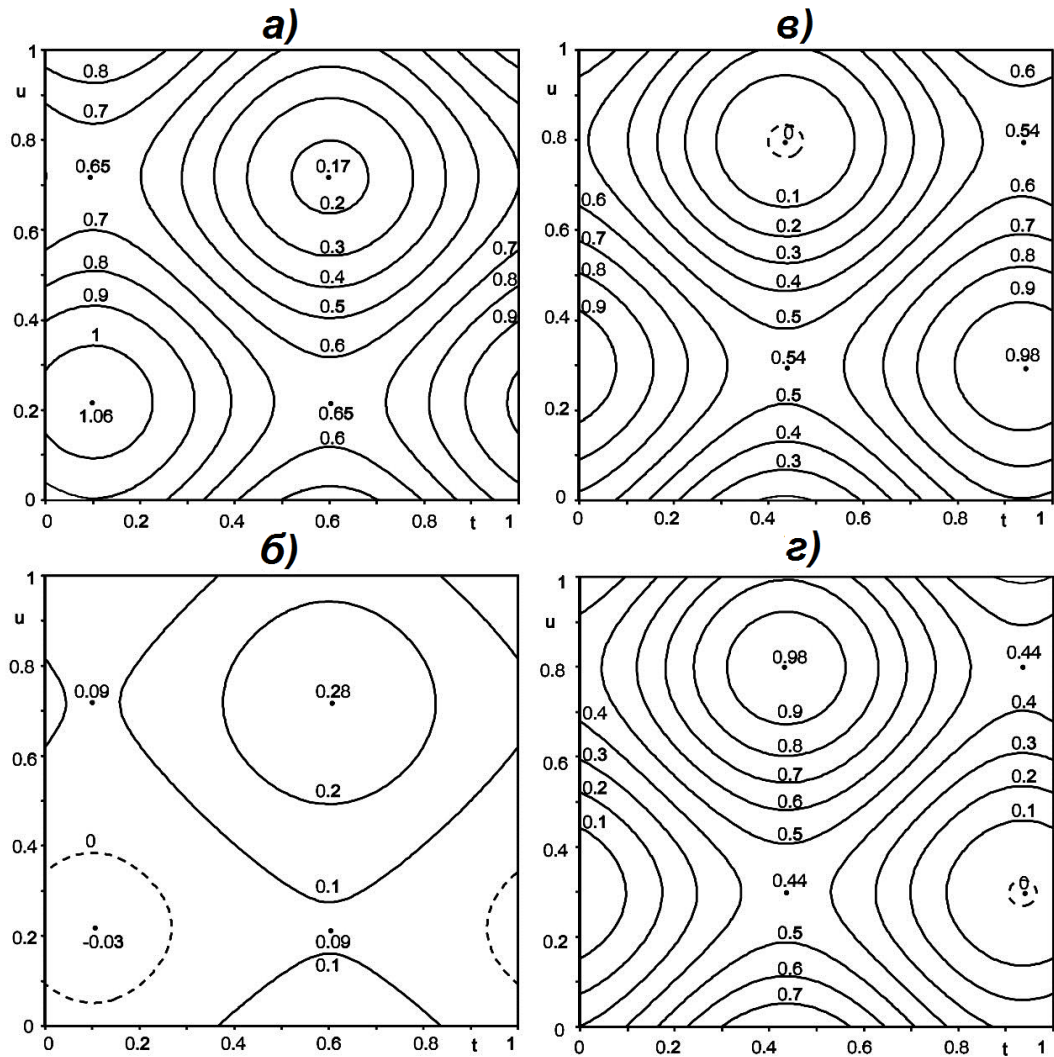


Рисунок 30 – Изображения  $ut$ -проекции функций для модуляции заселенности позиций M1 (Gd1(a) и Na1(б)) и M2 (Gd2(v) и Na2(z)). Сплошной и пунктирной линиями отмечены положительные и отрицательные значения заселенности, соответственно.

Относительно высокая остаточная электронная плотность, наблюдаемая вблизи позиций  $M$ , может быть связана с аппроксимацией заселенности позиции  $M$  с волновыми функциями. Возможно, некоторые другие функции заселенности (например, функция Кренеля), которые позволяют считать, что в позиции находится или только катион Na, или только катион Gd, могли бы лучше описать наблюдаемое явление. Однако, такая возможность, а именно описание распределения атомов в  $(3+2)D$  несоразмерно модулированных структурах,

недоступна в программе JANA2006 при расчете двух векторов модуляции  $\mathbf{q}$  и описание распределения атомов возможно только использованием гармонических функций.

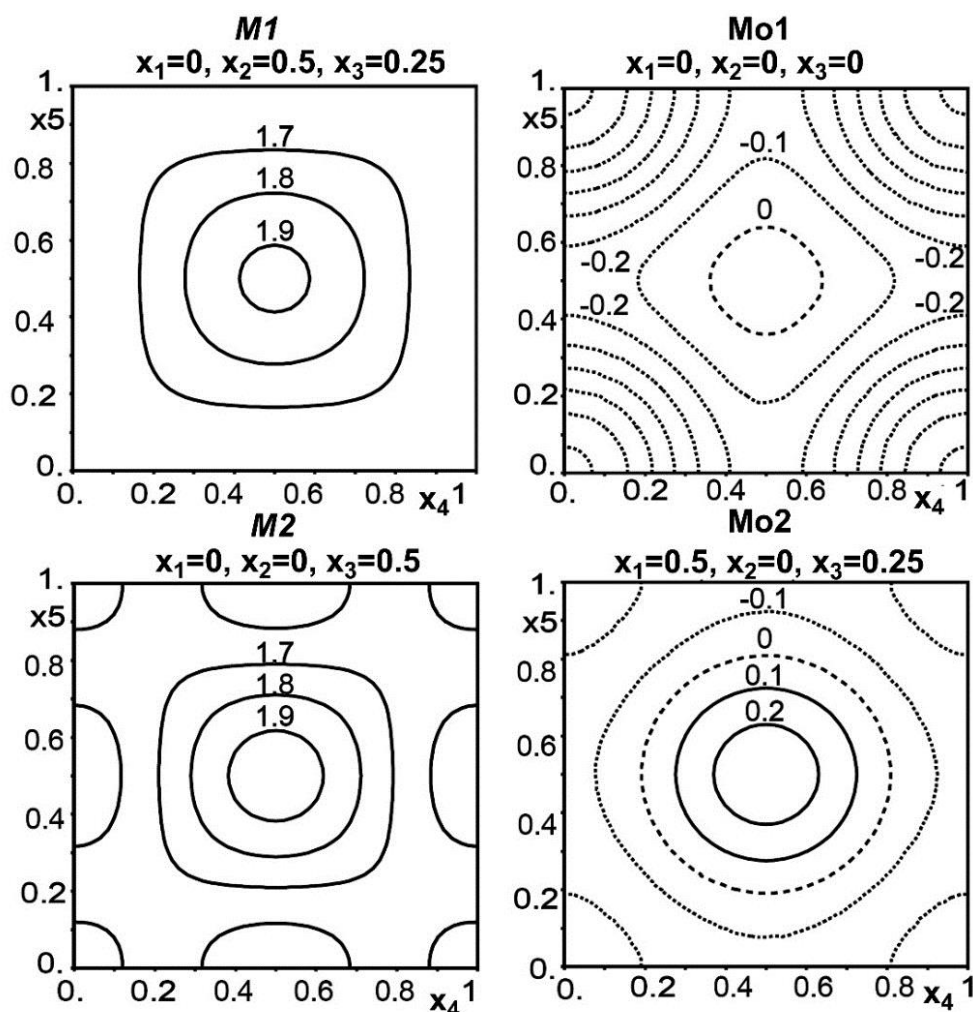


Рисунок 31 – Изображения карт остаточной электронной плотности ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) вблизи позиций M1, M2, Mo1 и Mo2. Сплошной и пунктирной линиями отмечены положительные и отрицательные значения электронной плотности, соответственно.

Для визуализации (3+2)D несоразмерно модулированной структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  была применена следующая методика: (1) иррациональные компоненты векторов модуляции 0.5644 и 0.7976 были аппроксимированы рациональными значениями, оказавшиеся кратными 1/20, по этой причине была выбрана часть структуры размером  $20 \times 20 \times 1$  элементарных ячеек; (2) координаты атомов в области размером  $20 \times 20 \times 1$  элементарных ячеек в программе JANA2006 были трансформированы в координаты атомов в пр. гр. P1; (3) координаты атомов в

области размером  $20 \times 20 \times 1$  элементарных ячеек в пр. гр.  $P1$  были записаны в формате CIF; (4) визуализации структуры осуществлена в программе DIAMOND. Выбранная часть структуры являлась не периодичной и не предполагалась к трансляции вдоль направлений  $a$  и  $b$ . Таким образом, катионное упорядочение может быть проиллюстрировано только в части  $ab$  проекции (3+2)D несоразмерно модулированной структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ . На рисунке 32 представлена схема упорядочения катионных вакансий и катионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  в (3+2)D несоразмерно модулированной структуре  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ .

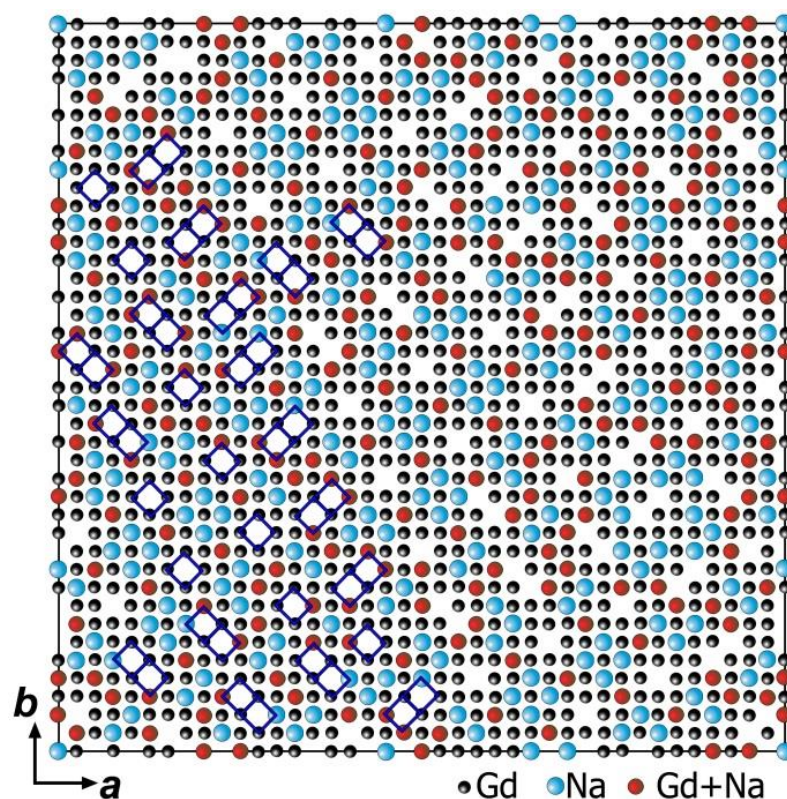


Рисунок 32 - Схема упорядочения катионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  в (3+2)D и вакансий несоразмерно модулированной структуре  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ .

Расстояния в тетраэдрах  $\text{MoO}_4$ , полученные в результате уточнения структуры, для связей Mo1-O варьируются в диапазоне от 1.749(6) до 1.792(6) Å со средним значением 1.772(6) Å; для связей Mo2 - O в диапазоне 1.748(6)- 1.802(6) Å со средним значением 1.772(6) Å; а углы O - Mo - O в диапазоне 104.9(3)-119.6(3)° со средними значениями 106.8 - 114.7°. Обе позиции  $M1$  и  $M2$  окружены 8 атомами кислорода. Диапазон изменения расстояния связей M-O для полиэдров  $M2$  (от 2.373 до 2.565 Å) больше, чем для полиэдров  $M1$  (от 2.379 до 2.563 Å), что связано с наличием вакансий в  $M1$  позиции.

#### 4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия

На рисунке 33 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ . Изображения HRTEM получены вдоль наиболее информативного направления (001), где структура  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  может быть представлена в виде колонок  $A$  катионов и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . Соответствующие изображения Фурье-преобразований подтвердили данные электронной дифракции о структуре этих образцов. В силу того, что исследуемый образец был монокристаллом, в нем отсутствовали дефекты упаковки или какие-либо другие дефекты, то наблюдалась хорошая контрастность на изображении.

В целях увеличения отношения сигнал/шум на изображениях HRTEM были применены фильтры Фурье-преобразований с использованием Брэгговских масок. Размер маски был выбран таким образом, чтобы не было потеряна информация о структуре, но при этом не образовывались какие-либо артефакты вследствие применения фильтра. Сходство изображений с применением фильтра (рисунок 33с) и без (рисунок 33а) является доказательством корректности применения фильтрации.

На рисунке 33b представлено изображение HRTEM, полученное с применением фильтра и использующее только базовые рефлексy 20000 и 02000. Как можно увидеть, даже после применения фильтра наблюдаемое изображение и изображение, рассчитанное на основе рентгеновских данных, не совпадают, что показывает более сложную структуру, связанную с проявлением модуляции.

На рисунке 33с показано изображение HRTEM для образца  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , полученное с применением фильтра и использующее как основные рефлексy, так и сателлитные. Контрастность данного изображения достаточно сложная и состоит из квадратных блоков из 4-х более ярких точек (отмечено белым квадратом во вкладке на рисунке 33а) и 4-х менее ярких точек, находящихся внутри квадратов. Определить упорядочение данных блоков является достаточно сложной задачей, поскольку в данном кристалле может быть 3D доменная структура. Так, изображение, полученное с использованием только сателлитных рефлексов (рисунок 33d), свидетельствует в пользу именно этого предположения.



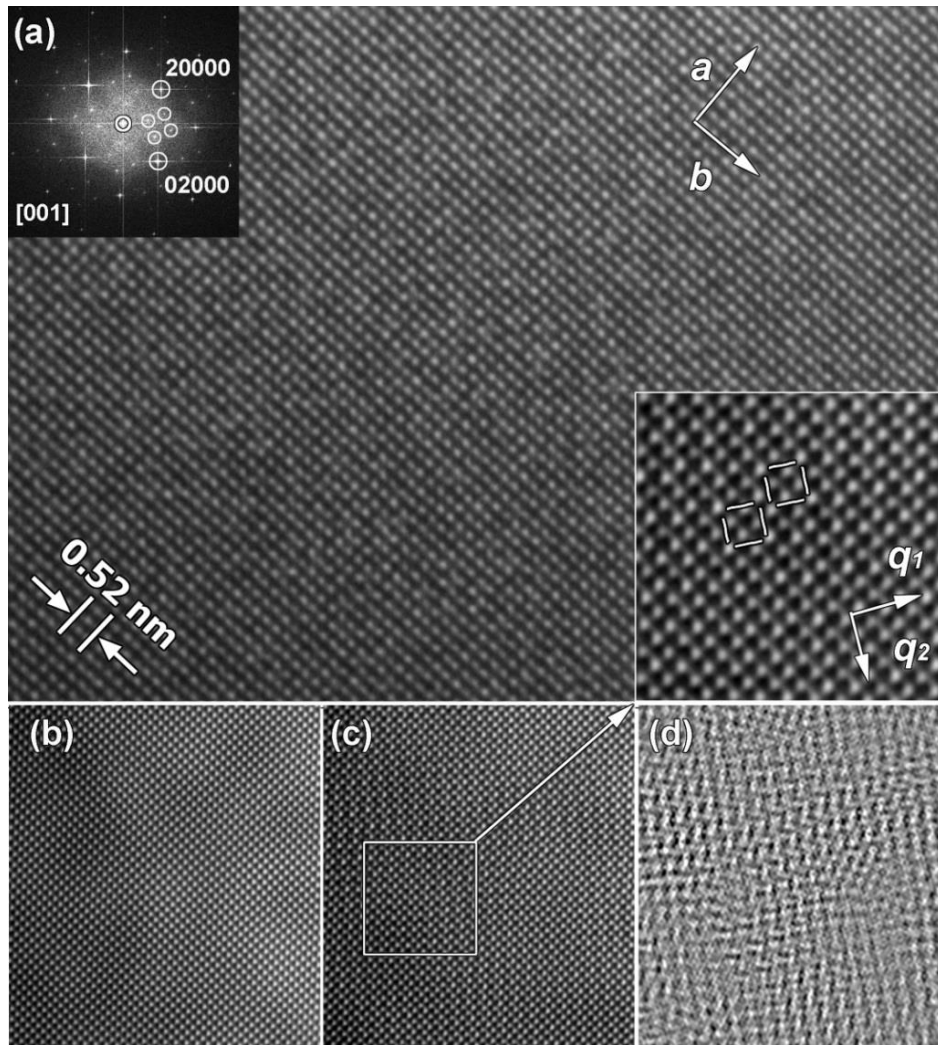


Рисунок 33 –  $[001]$  изображения HRTEM  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  и соответствующее изображение Фурье-преобразований (a),  $[001]$  изображение HRTEM с применением фильтра «Bragg-mask» (b), с использованием основных и сателлитных рефлексов (c), с использованием только сателлитных рефлексов (d).

#### 4.1.5. Калориметрические и дилатометрические характеристики

Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$ , снятая для монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , представлена на рисунке 34. Как можно увидеть, в температурном интервале 378–798 К значение  $C_p$  монотонно увеличивается с  $\sim 147$  до  $\sim 181$  Дж \*моль<sup>-1</sup>\*К<sup>-1</sup>. Эти значения близки к литературным значениям, известным для других молибдатов с р.з.э.  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) [137]. Зависимость теплоемкости  $C_p$  показывает аномальное поведение в области 802-858 К: при температуре  $T_{\text{ф.п.}} = 843 \pm 3$  К наблюдается небольшой максимум, что позволяет предположить наличие в этой области фазового перехода. В связи с

немонотонной зависимостью  $C_p$  в широком интервале температур около  $T_{ф.п.}$  и, в целом, малой величиной указанного локального максимума ( $\Delta C_p/C_p \approx 3\%$ ), калориметрические исследования не позволяют достоверно определить данный температурный эффект и тип фазового перехода.

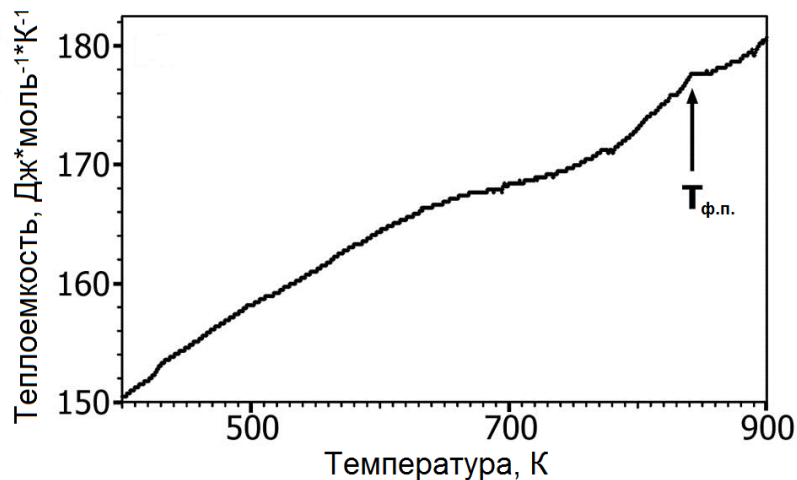


Рисунок 34 – Зависимость теплоемкости  $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$  от температуры.

На рисунке 35 показана температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  образца монокристалла с ориентацией (001) вдоль оси  $c$ . Как можно увидеть, значение  $\Delta L/L_0$  резко уменьшается в области  $847 \pm 6$  К, что совпадает (в пределах погрешности эксперимента) с температурой предполагаемого фазового перехода  $T_{ф.п.}$  (рисунок 34).

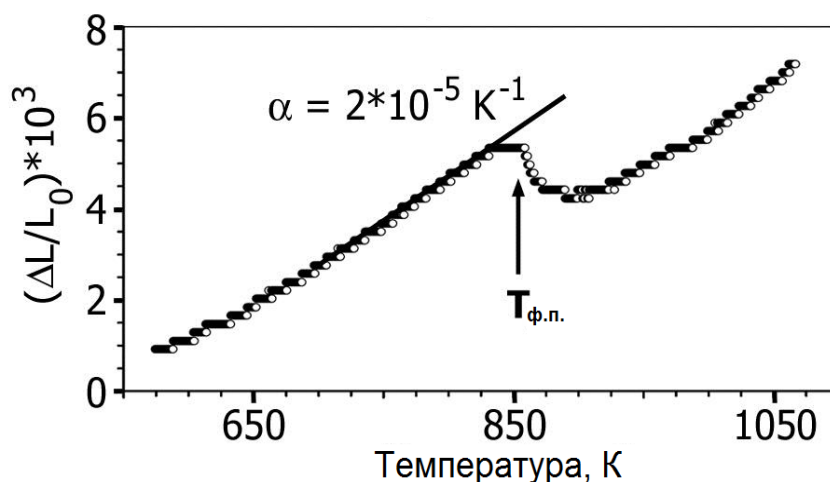


Рисунок 35 – Зависимость относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  ( $L_0 = 0.531$  мм) для  $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$  от температуры.

Скачок  $\Delta L/L_0$  в точке фазового перехода достигает  $\sim 0.12\%$ . Таким образом, результаты, полученные в ходе калориметрических и дилатометрических

исследований, позволяют заявить, что кристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  претерпевает фазовый переход I-ого рода типа смещения, близкий к фазовому переходу II-ого рода. Также рассчитанный из рисунка 35 коэффициент линейного расширения  $\alpha$  в температурном интервале 620–830 К для несоразмерно модулированного кристалла составил  $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , что соответствует данным литературы касательно других шеелитоподобных соединений [138].

#### 4.1.6. Ионная проводимость

На рисунке 36 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  для образцов монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с ориентацией (100) и (001). Максимумы  $\text{tg} \delta$  для всех частот съемки ( $\omega$ ) наблюдаются в интервале 840–860 К, что подтверждает данные калориметрических и дилатометрических исследований о наличии в данном интервале температур фазового перехода.

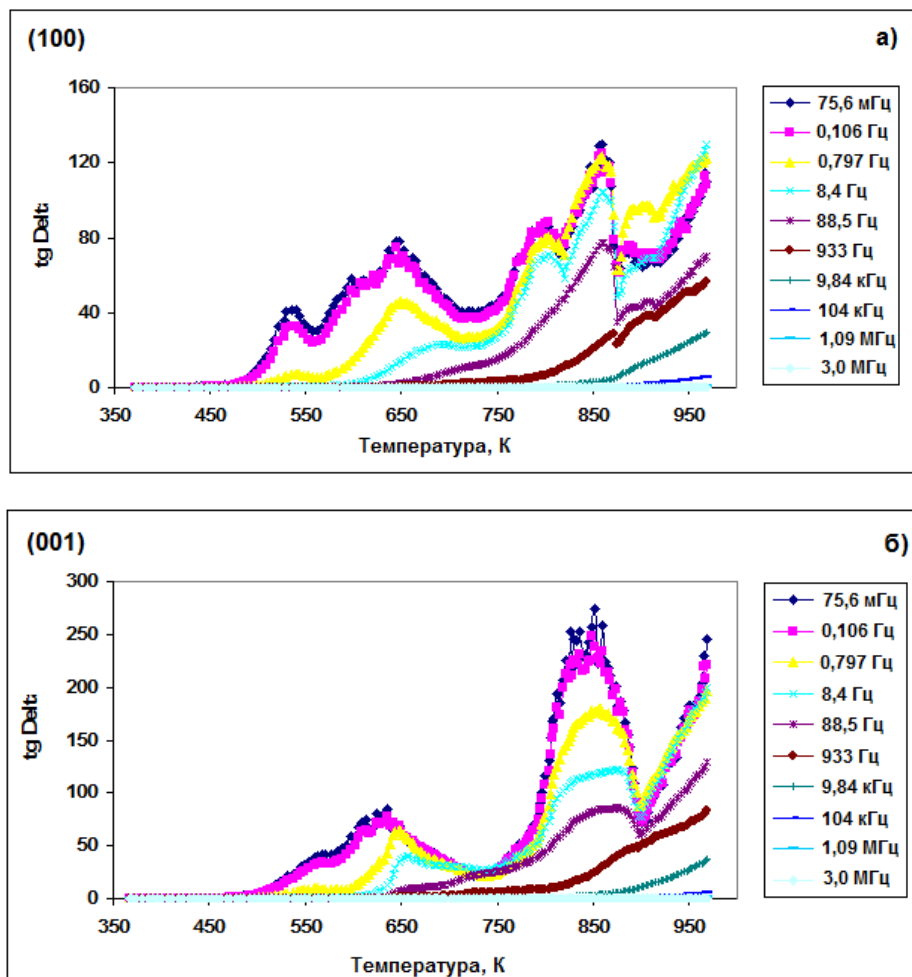


Рисунок 36 - Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с ориентацией (100) (а) и (001) (б).

На рисунках 37-38 приведены годографы импеданса (зависимости действительной части  $Z'(\omega)$  от мнимой части  $Z''(\omega)$  полного сопротивления  $Z^*$ ) для монокристаллов  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ . Указанные части сопротивления  $Z'(\omega)$ ,  $Z''(\omega)$  и  $Z^*$  описываются следующими формулами:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2}, \quad Z'' = \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \text{ и } Z^* = Z' + iZ''$$

где  $R$  – объемное сопротивление образца постоянному току,  $C$  – емкость образца.

Как можно увидеть, годографы импеданса для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  представляют собой недеформированные полуокружности. Центры полуокружностей находятся ниже оси абсцисс, что говорит об отклонении от идеального дебаевского поведения, что свойственно ионным проводникам. Наличие только одной хорошо различимой полуокружности для каждой из частот съемки вплоть до высоких температур (до 965 К) свидетельствует о хорошем качестве монокристаллов.

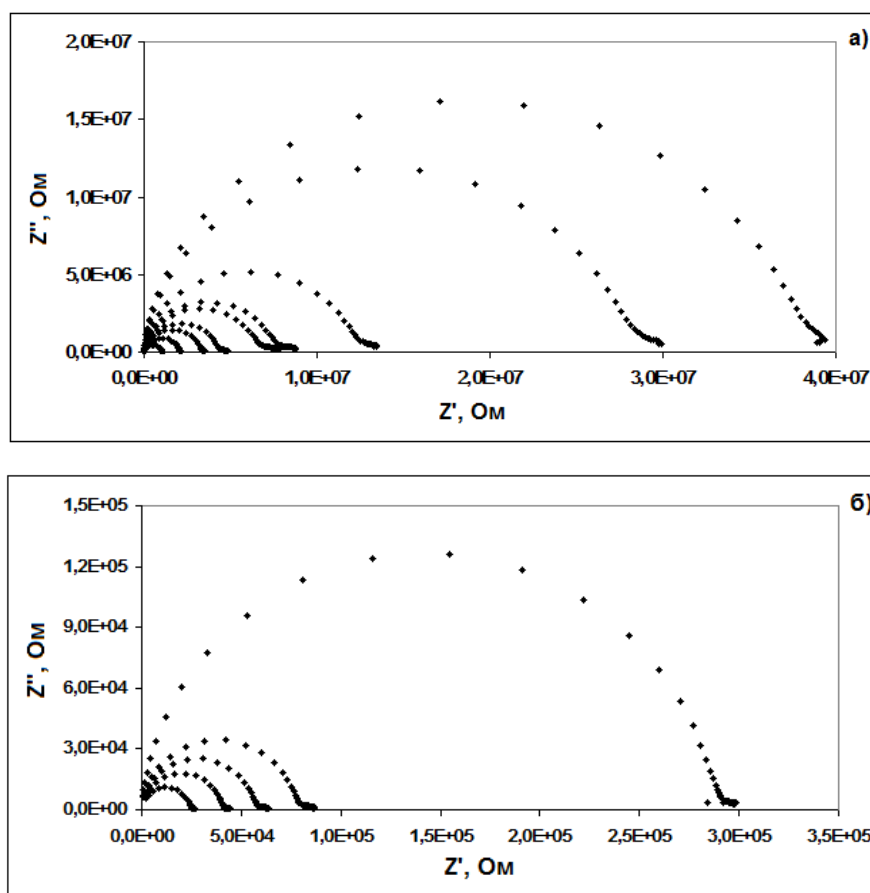


Рисунок 37 - Годографы импеданса для монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с ориентацией (100) в температурном интервале 650-840 К (а) и 840-965 К (б).

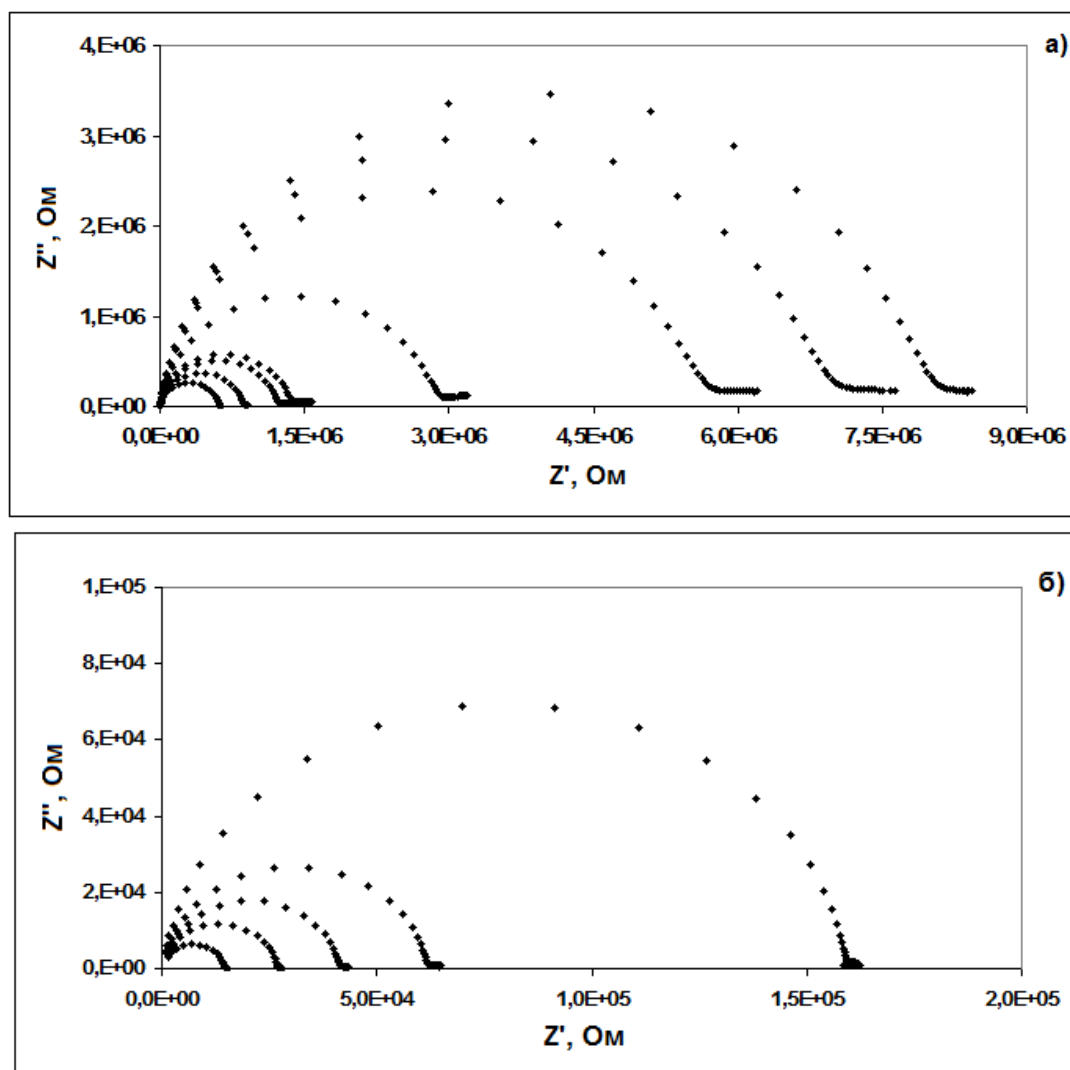


Рисунок 38 - Годографы импеданса для монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с ориентацией (001) в температурном интервале 650-840 К (а) и 840-965 К (б).

Значения энергии активации проводимости были определены по тангенсу угла наклона прямой, полученной из графической зависимости  $\ln\sigma T$  от  $1000/T$ , в соответствии с уравнением Аррениуса  $E_a = d(\ln\sigma T)/dT \cdot k_B$  ( $k_B$  – константа Больцмана) для кристаллов с различной ориентацией (рисунок 39). Как видно из графиков, при высоких температурах  $T > 800$  К (область I) проводимость вдоль обоих направлений (001) и (100) практически одинаковая, причем при температуре  $\sim 855$  К, близкой к температуре  $T_{\text{ф.п.}}$ , наблюдается излом, который, соответственно, также следует отнести к наличию именно этого фазового перехода. Рассчитанные энергии активации составили  $\sim 1.40$  эВ после фазового перехода и  $\sim 1.64$  эВ в диапазоне температур 800–850 К. Таким образом, можно сказать, что после фазового перехода энергия активации уменьшается, то есть, по-видимому,

потенциальный барьер для перескока катиона из своей позиции в соседнюю позицию становится меньше. При более низких температурах  $T < 800$  К (области II и III) свойства проводимости для кристаллов с разной ориентацией немного отличаются, т.е. проявляется слабая анизотропия проводимости вдоль различных направлений в кристалле:  $\sigma(001)/\sigma(100) \approx 1.5-2.5$  (в зависимости от температуры). Рассчитанные энергии активации для этих участков составили:  $\sim 0.76$  эВ для промежуточной области II и  $\sim 1.40$  эВ для низкотемпературной области III.

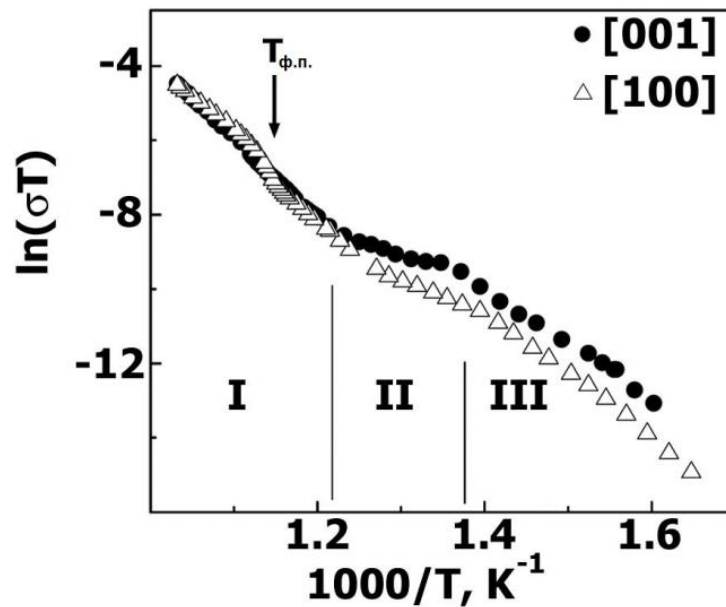


Рисунок 39 - Температурная зависимость проводимости монокристалла  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  с ориентацией (100) и (001).

#### Заключение по главе 4.1.

Таким образом, в результате проведенных исследований монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , выращенного методом Чохральского, установлено, что структура соединения является (3+2)D несоразмерно модулированной. Распределение катионов и вакансий носит не статистический, а частично упорядоченный характер. Согласно данным калориметрических и дилатометрических исследований, а также импедансной спектроскопии при температуре  $\sim 855$  К для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  существует фазовый переход I-ого рода типа смещения, близкий к фазовому переходу II-ого рода, а в области температур ниже 800 К наблюдается слабая анизотропия в проводимости для образцов с различной ориентацией (100) и (001).

В литературе отсутствуют данные по транспортным характеристикам двойных молибдатов  $M_2R_4(\text{MoO}_4)_7$  ( $M$  = щелочной катион,  $R$  = р.з.э.), поэтому затруднительно сделать однозначный вывод о характере проводимости в  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ . С одной стороны, имеющиеся экспериментальные данные по молибдатам и вольфраматам со структурой шеелита свидетельствуют о том, что проводимость в этих кристаллах является в основном ионной и обусловлена миграцией ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  [138]. С другой стороны в литературе было показано, что в кристаллах  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  числа переноса для ионов натрия близки к единице. Аналогичный вывод о высокой подвижности катионов  $\text{Na}^+$  был сделан и при исследовании соединений в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$  [139]. Так как структура  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  является катион-дефицитной, и в ней уже имеются структурные пути миграции в катионной подсистеме, включающие в себя попеременные перескоки катионов, то скорее всего проводимость в  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  носит смешанный характер, и наряду с проводимостью по ионам  $\text{O}^{2-}$  в кристалле  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  также проявляется катионная проводимость по катионам  $\text{Na}^+$ .

## 4.2. $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $R = \text{Nd, Gd}$ )

### 4.2.1. Определение элементного состава

Элементные составы соединений  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Nd}$ ,  $B = \text{Mo, W}$ ) исследованы методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX). Результаты и спектры EDX представлены в таблице 3 и на рисунке 40 соответственно.

Таблица 3 - Результаты элементного анализа  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Nd, Eu, Gd}$ ;  $B = \text{Mo, W}$ ) методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX).

Соединение	Ca, ат. %	R, ат. %	B, ат. %	R:Mo:B
$\text{CaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$	11.74±1.98	28.39±0.94	59.87±2.92	0.8(2):1.9(2):4
$\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$	13.80±0.44	28.24±0.49	57.96±0.51	0.95(4):1.95(5):4
$\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$	13.73±0.41	28.49±0.65	57.78±0.78	0.95(4):1.97(7):4
$\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$	14.19±0.99	28.40±0.88	57.42±0.84	0.99(5):1.98(9):4
$\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4$	14.55±0.89	28.77±0.57	56.68±0.34	1.03(5):2.03(5):4

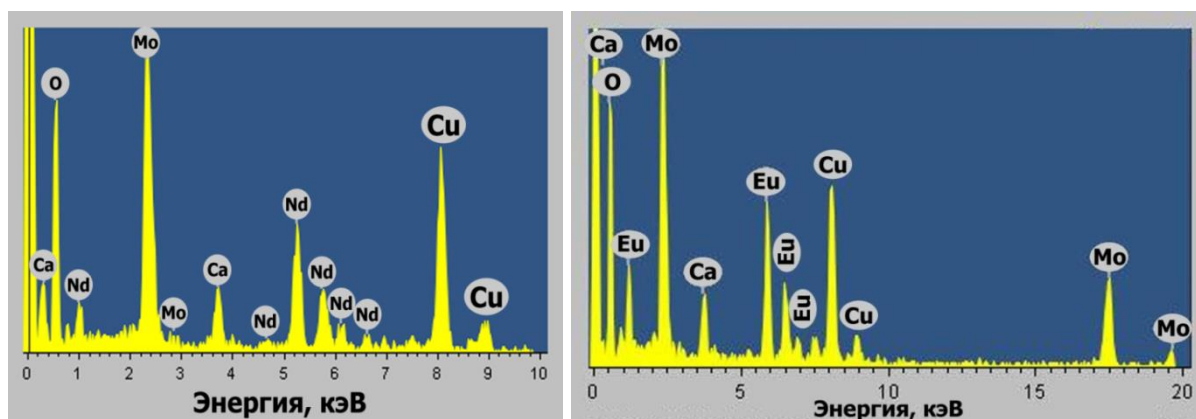


Рисунок 40 - Спектры локального рентгеноспектрального анализа (EDX) для  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}$  (слева),  $\text{Nd}$  (справа)).

#### 4.2.2. Рентгенографические характеристики

Параметры элементарных ячеек полученных соединений  $\text{CaR}_2(\text{Mo(W)O}_4)_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ ), определенные методом наименьших квадратов (МНК), приведены в таблице 4. Индексирование проводили без учета слабых рефлексов, не описываемых в 3D пространственной группе. Проведенные расчеты подтвердили, что структура  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ ) соответствует тетрагональной шеелитной структуре (пр.гр.  $I4_1/a$ ), а структура вольфраматов  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$  – моноклинной шеелитной структуре ( $I2/b$ ).

Таблица 4 - Параметры элементарных ячеек  $\text{CaR}_2(\text{Mo(W)O}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), определенные МНК.

	Пр. гр	$r_{\text{вш}}, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma$
$\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I4_1/a$	1.053	5.2249(1)		11.4993(3)	
$\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I4_1/a$	1.066	5.2348(2)		11.5331(5)	
$\text{CaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$	$I4_1/a$	1.109	5.2772(2)		11.6486(8)	
$\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4$	$I2/b$	1.053	5.2508(5)	5.2183(4)	11.4192(8)	91.284(1)
$\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$	$I2/b$	1.066	5.2618(2)	5.2379(2)	11.4585(5)	91.324(1)

На рисунке 41а приведены фрагменты рентгенограмм для соединений  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}, \text{Nd}$ ). Как видно из рисунка 41б в малоугловой области спектров наблюдаются слабые сверхструктурные рефлекссы, не описываемые в симметрии  $I4_1/a$ . Эти рефлекссы не являются рефлекссами молибдатов ( $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,



$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CaMoO}_4$ ), которые могли бы остаться в виде примесей в процессе синтеза образцов.

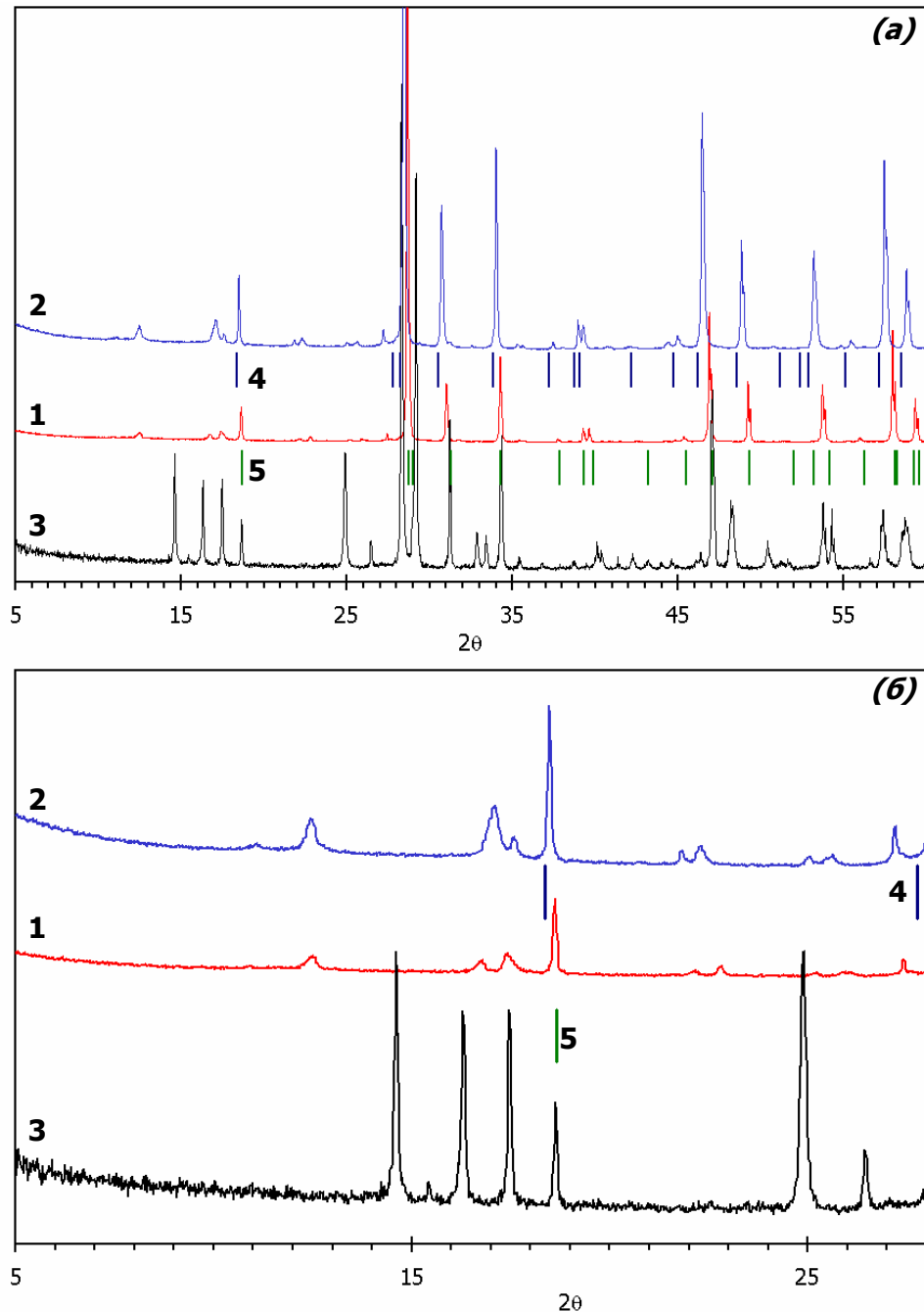


Рисунок 41 - Фрагменты рентгенограмм полученных соединений  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}(1), \text{Nd}(2)$ ) в интервалах  $2\theta$  от 5-60 (а) и 5-28 (б) в сравнении с рентгенограммой  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (3) и положениями брэгговских рефлексов для  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (4) (№73-0498) и  $\text{CaMoO}_4$  (5) (№85-1267).

Похожие сверхструктурные рефлексы наблюдались и для вольфраматов  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$ , и твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}\text{WO}_4)_y$ . На рисунке 42 приведены рентгенограммы для твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$

( $y = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Как можно увидеть, при замещении  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  с увеличением содержания  $\text{WO}_4^{2-}$  происходит расщепление и смещение некоторых рефлексов шеелитоподобной структуры, что можно объяснить моноклинным искажением тетрагональной ячейки. Особенно явно это наблюдается для  $y > 2$  (рисунок 42а и б). Также следует сказать, что данное моноклинное искажение приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, хотя и незначительному, так как радиусы молибдена и вольфрама практически одинаковы:  $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.41\text{\AA}$ ,  $r(\text{W}^{6+}) = 0.42\text{\AA}$  [105].

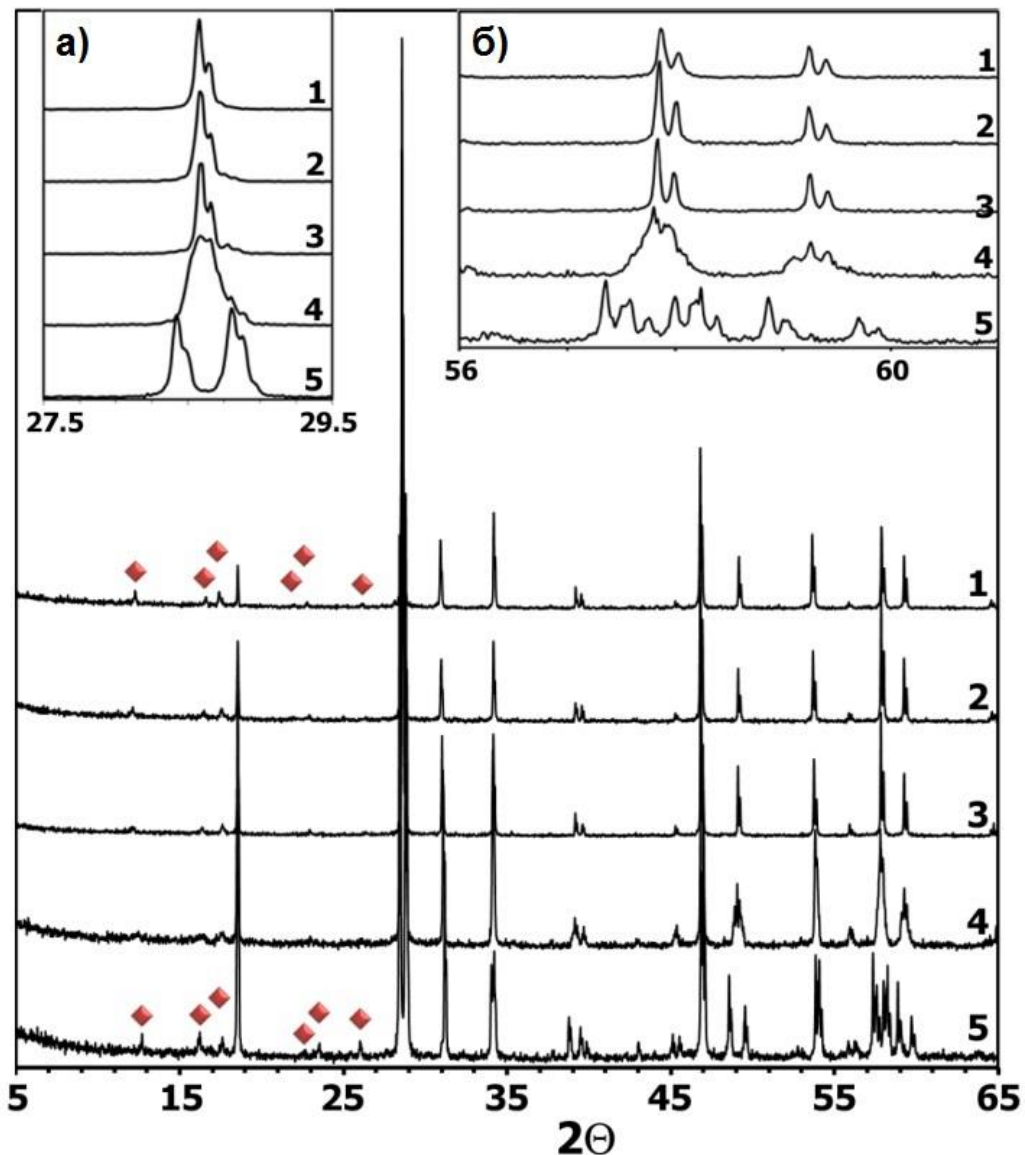


Рисунок 42 - Фрагменты рентгенограмм  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $y = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5)) в интервале  $2\theta$  5-60° и в интервалах  $2\theta$  27.5-29.5° (а) и 56-62° (б), соответственно. Красным маркером выделены сверхструктурные рефлексы.

Уточнение параметров элементарных ячеек твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4(\text{WO}_4)_y$ , выполненное с использованием функции разложения Ле-Бэйля, представлено в таблице 5.

Таблица 5 - Параметры элементарных ячеек  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4(\text{WO}_4)_y$ , определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля.

$x$	$y$	Пр.гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\gamma$	$V, \text{Å}^3$
0	0	$I4_1/a$	5.2262(5)		11.508(1)		314.31(6)
0.5	0	$I4_1/a$	5.2281(5)		11.515(1)		314.75(6)
1	0	$I4_1/a$	5.2301(1)		11.5242(3)		315.23(2)
1.5	0	$I4_1/a$	5.2325(2)		11.5320(4)		315.74(2)
2	0	$I4_1/a$	5.2354(1)		11.5393(3)		316.29(2)
1	1	$I4_1/a$	5.2335(1)		11.5105(3)		315.27(2)
1	2	$I4_1/a$	5.2359(1)		11.4983(3)		315.22(1)
1.5	1	$I4_1/a$	5.2368(1)		11.5212(3)		315.96(1)
1.5	2	$I4_1/a$	5.2387(1)		11.5049(2)		315.74(1)
0	4	$I2/b$	5.2313(2)	5.2436(2)	11.4382(4)	90.600(2)	313.74(3)
0.5	4	$I2/b$	5.2285(2)	5.2544(2)	11.4373(4)	91.065(2)	314.16(3)
1	4	$I2/b$	5.2301(2)	5.2568(2)	11.4440(4)	91.109(2)	314.57(3)
1.5	4	$I2/b$	5.2344(2)	5.2600(2)	11.4499(4)	91.048(2)	315.20(3)
2	4	$I2/b$	5.2365(2)	5.2629(2)	11.4547(4)	91.152(2)	315.61(2)
1	3	$I2/b$	5.2389(4)	5.2529(4)	11.4750(9)	90.212(3)	315.78(7)
1.5	3	$I2/b$	5.2392(4)	5.2450(4)	11.4785(5)	90.322(3)	315.42(4)

#### 4.2.3. Электронная дифракция

На рисунке 43 представлены  $[001]^*$  и  $[100]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ). Наличие дополнительных рефлексов, как и в случае структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , свидетельствует о несоразмерно-модулированном  $(3+n)\text{D}$  характере структуры катион-дефицитных соединений  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$ .

Как видно из рисунков 28 и 43, общий вид  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 43а) практически не отличается от  $[001]^*$  изображения для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ . Однако вращение образца  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  вокруг направления  $[00l]$  привело к исчезновению четных рефлексов  $00l$ :  $l \neq 4n$ ,

запрещенных условиями погасания в симметрии  $I4_1/a$ , но наблюдаемых на  $[100]^*$  изображении электронной дифракции. Исчезновение этих рефлексов, в отличие от структуры  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , обусловлено явлением двойной дифракции, и, таким образом, суперпространственные группы отличны для структур  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ .

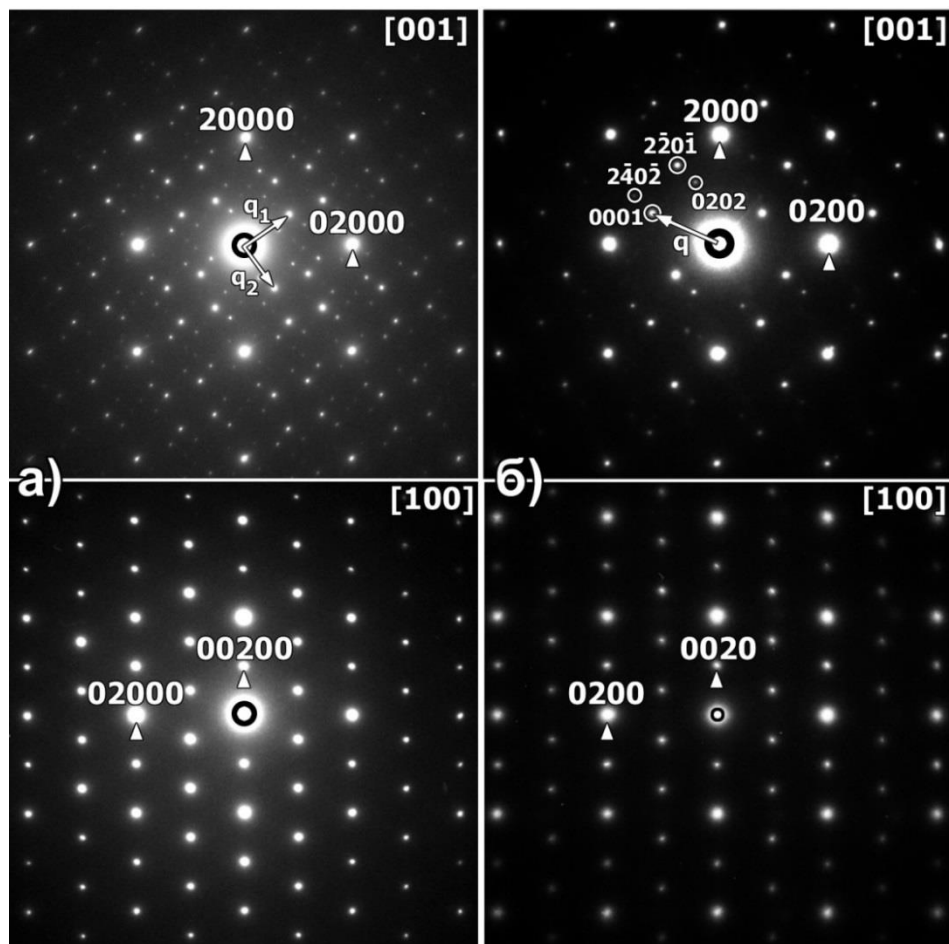


Рисунок 43 -  $[001]^*$  и  $[100]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б)).

Тем не менее, индцирование изображений электронной дифракции  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ , также как в случае  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , может быть сделано только с использованием индексов  $hklmn$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$  с векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.82\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.82\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ . Рефлексы  $m, n = 0$  и  $m, n \neq 0$  соответствуют основным и спутным рефлексам, соответственно. Так как компоненты векторов модуляции значительно отличаются от рациональных значений, то структуру  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  следует рассматривать как несоразмерно модулированную. Условия погасания  $hklmn$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0mn$ :  $h, k = 2n$  соответствуют 3D пространственной группе

$I4_1/a$  для основной структуры. Отсутствие погасаний для сателлитных рефлексов с индексами  $m$  и  $n$  вместе с 3D пространственной группой  $I4_1/a$  для основной структуры соответствует суперпространственной группе  $I4_1/a (\alpha, \beta, 0)00(-\beta, \alpha, 0)00$  (88.2.59.1 в Stokes - Campbell - van Smaalen таблицах [140]).

В отличие от  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  на изображениях электронной дифракции  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  наблюдается значительно меньшее количество сверхструктурных рефлексов (рисунок 43б).  $[001]^*$  изображение электронной дифракции  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  практически не отличается от данных электронной дифракции, полученным для изученного ранее  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  с несоразмерно-модулированной (3+1)D структурой. Таким образом, индцирование изображений электронной дифракции  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , также как в случае  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , может быть сделано только с использованием индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.58(2)\mathbf{a}^* - 1.221(8)\mathbf{b}^*$ . Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют, как и в случае  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ , (3+1)D суперпространственной группе  $I2/b(\alpha, \beta, 0)00$  (15.1.4. в Stokes - Campbell - van Smaalen таблицах,  $B2/b(\alpha\beta 0)00$  в стандартной установке [140]).

#### 4.2.4. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ методом прецессии дифракции электронов

Модель кристаллической структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  была определена и уточнена по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED). В силу особенностей экспериментальной установки PED динамические эффекты, влияющие на относительные интенсивности рефлексов электронной дифракции, значительно подавляются. Поэтому измеренные интенсивности могут быть использованы в уточнении структуры с использованием кинетической аппроксимации. Рефлексы были получены на 8 различных сечениях обратной решетки. Фриделевские пары рефлексов были усреднены, коэффициент геометрической коррекции (коэффициент Лоренца) был рассчитан по формуле  $C(g, R) = g(1 - (g/2R)^2)^{1/2}$  ( $g$  – вектор обратной элементарной ячейки,  $R$  – радиус окружности Лауэ). Данный метод позволил выделить 457 рефлексов, среди которых 51 сателлитных рефлекс  $hk0l$ , с разрешением  $0.5\text{Å}$ .

Упорядочение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и катионных вакансий в структуре

$\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  было смоделировано при помощи ступенчатой функции модуляции заселенности (функции Кренеля) для распределения катионов. В соответствии с химическим составом, ширина доменов для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и катионных вакансий составляет  $1/4$ ,  $1/2$  и  $1/4$ , соответственно. В зависимости от расположения центров доменов ( $x_4^0$ ) вдоль оси  $a_4$ , соответствующей четвертой координатной оси в суперпространстве (3+1)D, возможно определить несколько моделей структуры. Наиболее оптимальное уточнение (с наименьшим R-фактором) было достигнуто при использовании модели, в которой домены, соответствующие катионным вакансиям, расположены при  $x_4^0 = 1/2$  и окружены двумя доменами Ca ( $x_4^0 = 5/16$  и  $x_4^0 = 11/16$ ;  $\Delta = 1/8$ ) и доменом Eu при  $x_4^0 = 0$  (рисунок 44).

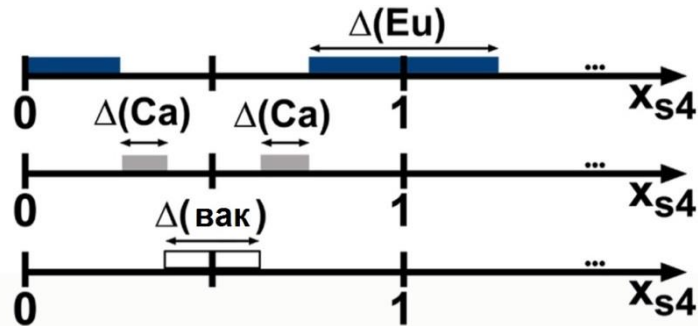


Рисунок 44 – Схема доменов в суперпространстве: домены вакансий с центром  $x_4^0 = 1/2$  и длиной  $\Delta = 1/4$  окружены доменами Ca и доменами Eu с центром  $x_4^0 = 0$  и длиной  $\Delta = 1/2$ .

Данная модель с использованием ступенчатой функции подразумевает полное упорядочение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в модулированной структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ . Однако, частичное упорядочение возможно, так как катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  мало отличаются по размеру:  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.066\text{\AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.12\text{\AA}$ . Такое лишь частичное упорядочение катионов ранее было обнаружено в структуре  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  [70], однако, ограниченное количество наблюдаемых сателлитных рефлексов не позволяет использовать гармонические функции для описания модуляций смещения атомов. Первое уточнение было выполнено в приближении «жесткого тела» для тетраэдров  $\text{WO}_4$ . Последующие уточнения были использованы более мягкие ограничения на расстояния W-O, что позволило уточнить атомные координаты W и O. Параметр атомного смещения был определен как  $U_{\text{overall}} = -0.0073(5)\text{\AA}^2$ . Небольшое отрицательное значение данного коэффициента можно отнести к остаточным воздействиям динамического рассеяния на

интенсивность в области высоких углов. Уточнения были завершены при достижении коэффициента  $R_{\text{all}} = 0.179$ , что является хорошим показателем в методе дифракции электронов с прецессией электронного пучка. Значение R-фактора для основных рефлексов составило  $R_{\text{all}}(\text{основные}) = 0.167$ , в то время как для сателлитных рефлексов это значение было значительно больше  $R_{\text{all}}(\text{сателлиты}) = 0.338$ . Полученные значения R-факторов, досточно высокие в случае использования рентгеновского излучения, являются нормальными при уточнении структуры по методу дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED). Это связано с тем, что относительное влияние динамического рассеяния для сателлитных рефлексов более существенно, чем в случае более сильных основных рефлексов. Результаты определения структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , межатомные расстояния и атомные параметры в этой структуре представлены в Таблицах 6-8, соответственно.

*Таблица 6 – Результаты определения структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED).*

Формула	$\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$
Пр.гр.	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
a, Å	5.2365(2)
b, Å	5.2629(2)
c, Å	11.4547(4)
$\gamma$ , °	91.152(2)
<b>q</b>	$0.5615(3)\mathbf{a}^* - 1.2291(4)\mathbf{b}^*$
V, Å <sup>3</sup>	315.62(2)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7.024
Z	1
Излучение	Электроны, $\lambda = 0.025\text{Å}$
Количество рефлексов	457
Область $\theta$ , мин., макс., °	0.13, 1.48
Количество определяемых параметров	17
$R_F$ (все, основные, сателлитные 1-ого порядка)	0.179, 0.167, 0.338

*Таблица 7 – Межатомные расстояния в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ .*

Ca-O1 ×2	2.56(2)	Eu-O1 ×2	2.56(2)
Ca-O1 ×2	2.39(3)	Eu-O1 ×2	2.39(3)

Ca-O2 ×2	2.78(2)	Eu-O2 ×2	2.78(2)
Ca-O2 ×2	2.38(3)	Eu-O2 ×2	2.38(3)
W1-O1×2	1.75(2)	W1-O2 ×2	1.72(2)

Таблица 8 – Атомные параметры структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ .

Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x_4^0$	$\Delta$
Ca	$4e$	$1/2$	$1/4$	0.8681(17)	$5/16$	$1/8$
					$11/16$	$1/8$
Eu	$4e$	$1/2$	$1/4$	0.8681(17)	0	$1/2$
W	$4e$	$1/2$	$1/4$	0.3798(10)	-	-
O3	$8f$	0.363(3)	0.028(3)	0.284(2)	-	-
O4	$8f$	0.272(3)	0.365(4)	0.473(2)	-	-

На рисунке 45а представлен фрагмент структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  размером  $7a \times 9b \times 1c$  (толщиной  $\sim 20$  нм) с тетраэдрами  $\text{WO}_4$  и катионами Eu/Ca, полученный по данным рентгеноструктурного анализа. Как видно на рисунке 45б, в структуре наблюдается полное упорядочение катионных вакансий, при этом в структуре образуются «димеры» (отмечены оранжевым цветом) и «тримеры» (отмечены желтым) из колонок, содержащих катионные вакансии и построенных только из тетраэдров  $\text{WO}_4$ .

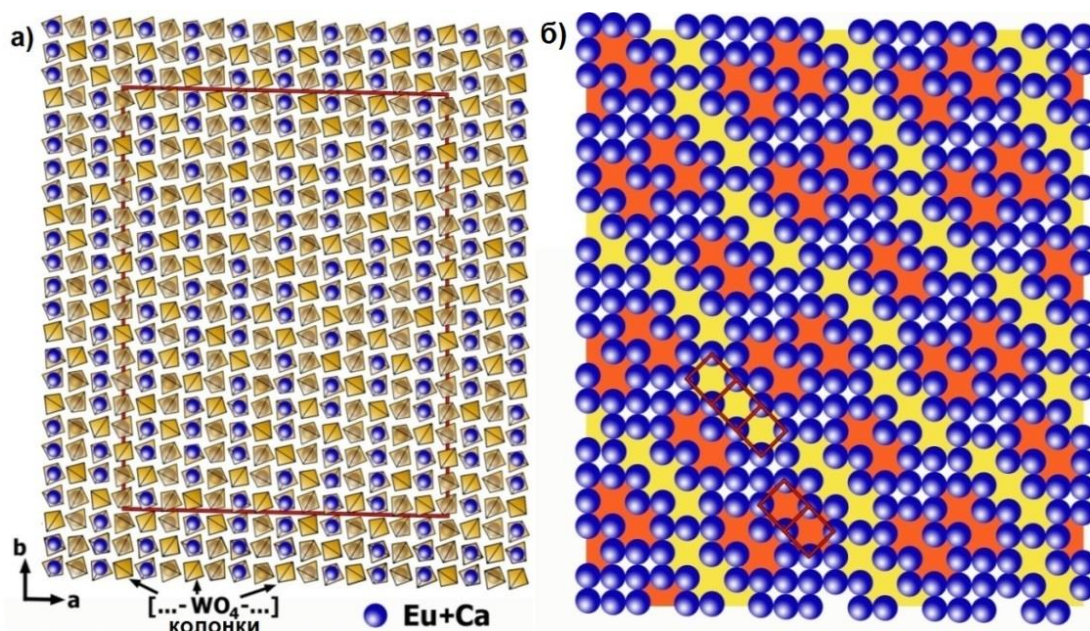


Рисунок 45 – Схема расположения тетраэдров  $\text{WO}_4$  и катионов Eu и Ca в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (красным выделен фрагмент  $7a \times 9b \times 1c$ ) (а), схема упорядочения катионных вакансий в структуре (б).



#### 4.2.5. Просвечивающая электронная микроскопия

На рисунке 46 представлены изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, полученные в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM), для образцов  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ).

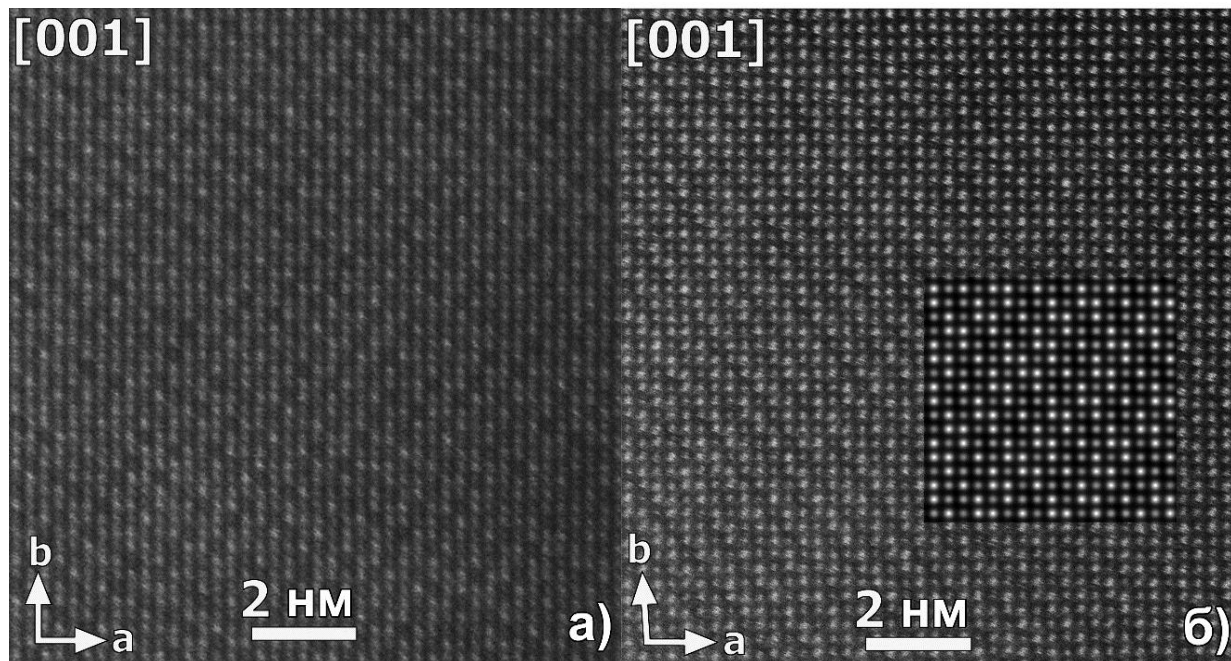


Рисунок 46 -  $[001]$  изображение HAADF-STEM для  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}$  (a),  $\text{W}$  (б)) и пример теоретического изображения HAADF-STEM для  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  толщиной 20 нм.

На HAADF-STEM изображениях светлые точки соответствуют проекциям катионных колонок. Вдоль направления  $[001]$  катионы  $A$  и  $B$  в структурном типе шеелита  $\text{ABO}_4$  проецируются друг на друга, поэтому яркость точек соответствует среднему заряду ( $Z$ ) колонок [...- $\text{AO}_8$  -  $\text{BO}_4$ - ...]. Изображение HAADF-STEM для  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 46a) подтверждает, что данное соединение обладает  $(3+2)\text{D}$  несоразмерно модулированной структурой, поскольку волны модуляции распространяются вдоль двух перпендикулярных направлений во всех наблюдаемых областях, и оба вектора  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  наблюдаются при вычислении изображения электронной дифракции с помощью Фурье-преобразований. Изменение яркости точек для  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (рисунок 46б) также соответствует  $(3+1)\text{D}$  характеру модуляции структуры, наблюдаемому по данным электронной дифракции. На рисунке 46б приведен пример теоретического изображения

HAADF-STEM, рассчитанного по данным структурного анализа. Как можно видеть, их контрастность и яркость пятен на экспериментальном и теоретическом изображениях хорошо соответствует друг другу, что свидетельствует о корректности определения структуры по методу дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED).

Таким образом, изучение структуры катион-дефицитных твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  выявило тенденции в изменении характера модулированных структур при замещении Gd на Eu и Mo на W. Согласно полученным данным эти твердые растворы можно рассматривать как модельные системы, в которых можно контролировать характер несоразмерной модуляции структуры в зависимости от размера катиона, не изменяя при этом количество катионных вакансий и средний заряд катионных подрешеток *A* и *B* в структуре шеелита.

Замена меньшего по размеру катиона  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r = 1.053\text{\AA}$  [141]) на катион  $\text{Eu}^{3+}$  с большим радиусом ( $r = 1.066\text{\AA}$  [141]) в катионной подрешетке *A* не влияет на характер модуляции. В то время как, замещение  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{W}^{6+}$  приводит к изменению характера модулированной структуры – с (3+2)D на (3+1)D. При этом радиусы катионов  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$  практически не отличаются ( $r(\text{Mo}^{6+}) = 0.41\text{\AA}$ ,  $r(\text{W}^{6+}) = 0.42\text{\AA}$  [105]). Таким образом, можно сделать вывод, что ни размер катионов, ни заряд не являются движущей силой для изменения характера модуляции. По-видимому, различное поведение  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$  обусловлено различной электроотрицательностью и, соответственно, различной их склонностью к образованию ковалентных связей с кислородом. Увеличение ковалентности некоторых связей Mo-O и W-O может компенсировать потерю вклада валентной связи (от соседней вакантной позиции в подрешетке *A*) в общей сумме валентных связей с атомами кислорода. Такой механизм предусматривается эффектом Яна-Теллера второго порядка (искажениями октаэдрических полиэдров  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$ ). Данные предположения были подтверждены в 2014 г. при уточнении структур катион-дефицитных соединений  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) по массивам данных синхротронных рентгеновских экспериментов [142]. Согласно этой работе жесткость связей Mo-O или W-O в тетраэдрических группах  $\text{MoO}_4^{2-}$  или  $\text{WO}_4^{2-}$  варьируется в зависимости от типа структуры и катионного упорядочения в

подрешетке  $A$  структуры шеелита, и таким образом меняющаяся геометрия тетраэдрических групп  $BO_4$  компенсирует взаимодействия между различными упорядочениями в  $A$ -подрешетке и изменение характера модуляции.

#### 4.2.6. Люминесцентные свойства

##### 4.2.6.1. $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_4$ ( $R = Nd, Gd$ ) и $CaGd_{2-x}Eu_x(WO_4)_4$ (влияние катионного состава)

Спектры люминесценции твердых растворов  $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $R = Nd, Gd$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) и  $CaGd_{2-x}Eu_x(WO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и зависимости интенсивностей в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  от концентраций  $Eu^{3+}$  ( $x$ ) представлены на рисунках 47-49, соответственно. Все спектры люминесценции для полученных твердых растворов представляют собой спектры свечения  $Eu^{3+}$ . Свечение связано с переходами с  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , (электрический дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов (610-620 нм) (рисунок 50). Переход в области  $\sim 590$  нм характеризует  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  магнитный дипольный переход.

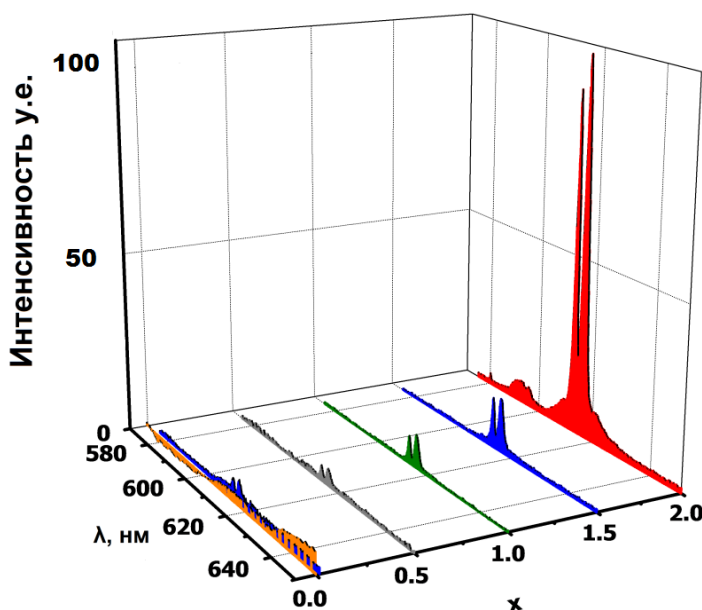


Рисунок 47 - Спектры люминесценции твердых растворов  $CaNd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_4$ .

Для твердых растворов  $CaNd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_4$  интенсивность свечения в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода резко увеличивается при увеличении концентрации  $Eu^{3+}$  с  $x = 1.5$  до  $x = 2.0$  (рисунок 47). Такой характер зависимости свидетельствует об отсутствии явления концентрационного тушения с увеличением концентраций  $Eu^{3+}$  ( $x$ ) для твердых растворов  $CaNd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_4$ .

Характер зависимости интенсивности люминесценции свечения в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода для твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  сильно отличается от твердых растворов с катионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Максимум интенсивности люминесценции для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  наблюдается в диапазоне  $0.5 \leq x \leq 1.0$ , при этом разница интенсивностей для составов с  $x = 0.5$  и  $x = 2.0$  ( $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ ) составляет менее 10% (рисунок 48).

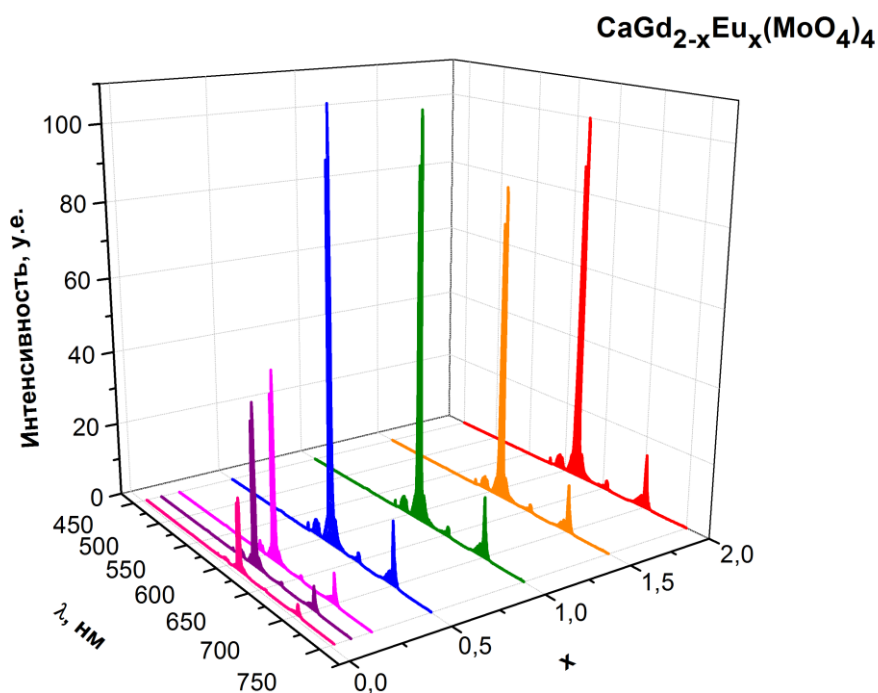


Рисунок 48 - Спектры люминесценции твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ .

Похожий с  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  характер зависимости интенсивности в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода наблюдается при полном замещении анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  в твердых растворах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$ . Максимум интенсивности люминесценции для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  наблюдается также наблюдается в интервале  $0.5 \leq x \leq 1.0$ , при этом разница интенсивностей для составов с  $x = 1.0$  и  $x = 2.0$  ( $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ ) составляет также менее 10% (рисунок 49).

Таким образом, на основании проведенных исследований люминесцентных свойств можно сделать вывод о положительном влиянии замещения  $\text{Eu}^{3+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$ , как в молибдатах, так и вольфраматах, на их люминесцентные свойства. Увеличение интенсивности люминесценции с разбавлением катионов активатора ( $\text{Eu}^{3+}$ ) в структуре катионами  $\text{Gd}^{3+}$  происходит благодаря формированию эффективной системы катионных буферов для энергии возбуждения

люминесценции, и, тем самым, введение  $Gd^{3+}$  способствует более эффективной люминесценции  $Eu^{3+}$ .

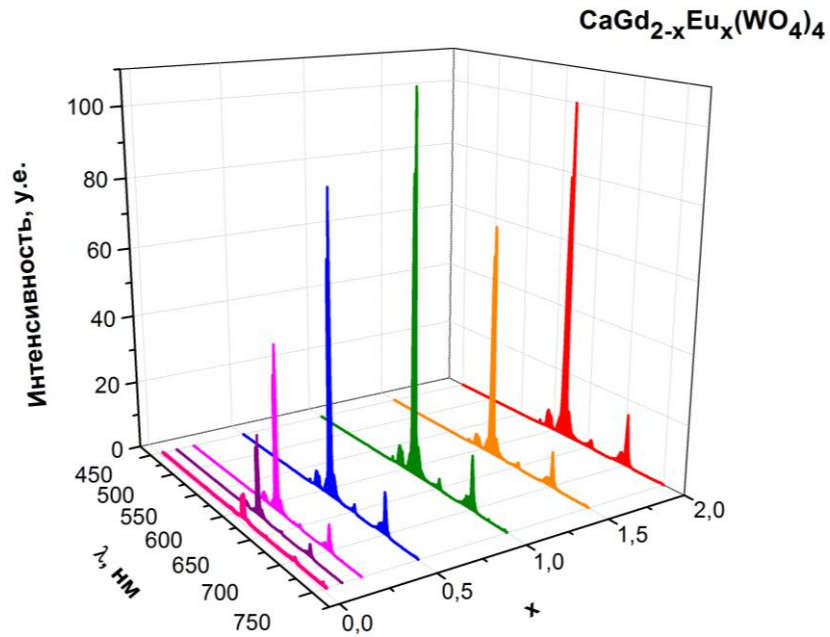


Рисунок 49 - Спектры люминесценции твердых растворов  $CaGd_{2-x}Eu_x(WO_4)_4$ .

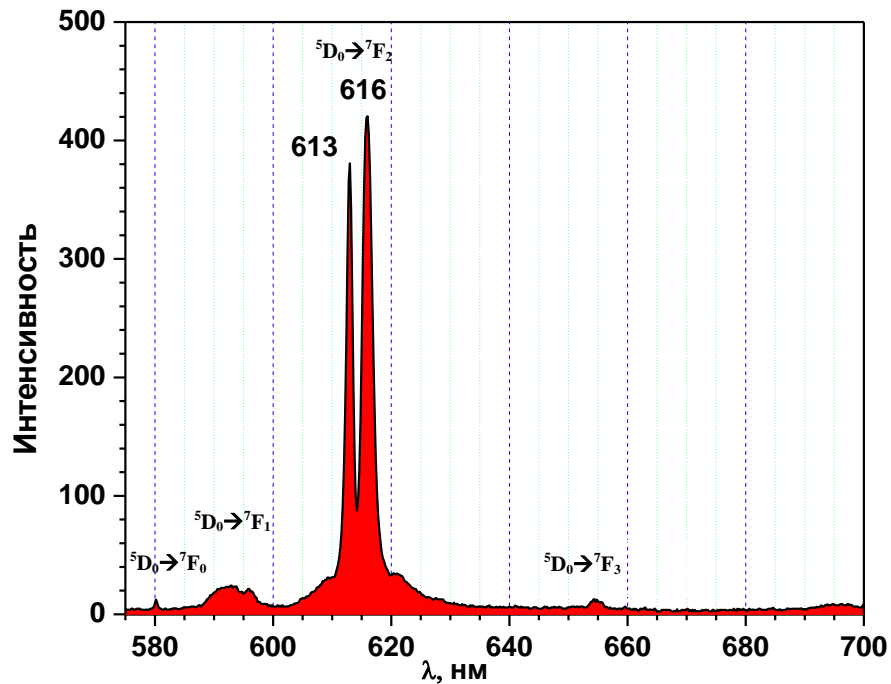


Рисунок 50 - Спектр люминесценции  $CaEu_2(MoO_4)_4$ .

Свечение в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода ( $\sim 580$  нм) характеризует количество позиций  $Eu^{3+}$  и симметрию их окружения в кристаллической структуре. Так как этот переход запрещен, как для электрических, так и магнитных дипольных взаимодействий, интенсивность его может быть очень низкой или он вообще

может не наблюдаться на спектрах люминесценции. Наблюдение свечения в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода свидетельствует о низкой симметрии локального окружения катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наличие только одного максимума в области  $\sim 580$  нм (рисунок 51) свидетельствует только об одном локальном окружении ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , которое, вероятно, остается практически неизменным на протяжении всего кристалла.

В отличие от твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  в спектрах люминесценции  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода для  $0.1 < x < 1.5$  наблюдается наличие более одного максимума, что свидетельствует о нескольких локальных кислородных окружениях для  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 52). Однако, с точки зрения структурного анализа, в структурах твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  существует только одна кристаллографическая позиция для  $\text{Eu}^{3+}$ . Наличие в таком случае в структурах твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  нескольких локальных кислородных окружений для  $\text{Eu}^{3+}$ , наблюдаемых в спектрах люминесценции, обусловлено модуляциями в положениях атомов кислорода, входящих в первую координационную сферу  $\text{Eu}^{3+}$ . Отличие спектров люминесценции  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  от  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода свидетельствует о различных упорядочениях катионов и вакансий для вольфраматов и молибдатов в их несоразмерно модулированных структурах.

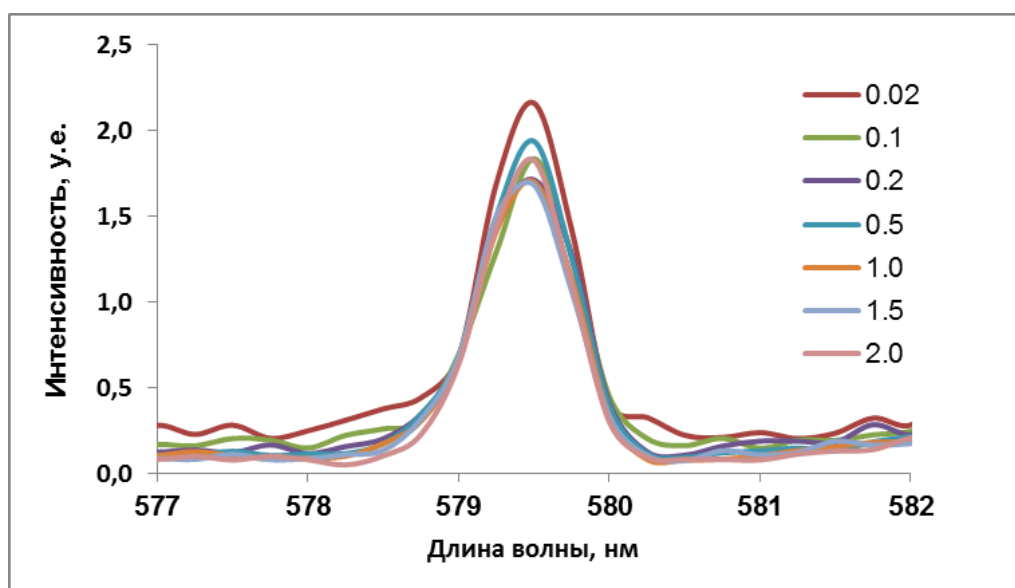


Рисунок 51 - Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода при различном содержании  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ).

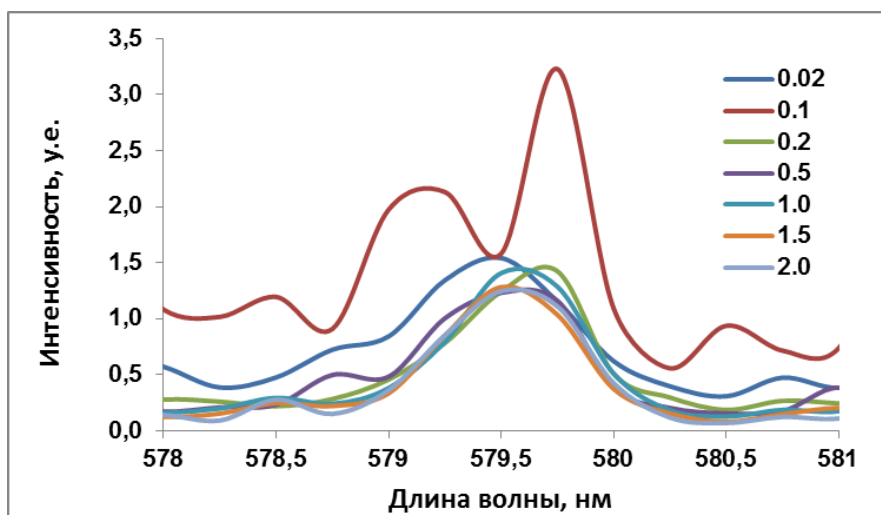


Рисунок 52 - Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  в области  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  перехода при различном содержании  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ).

#### 4.2.6.2. $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq y \leq 4$ ) (влияние анионного состава)

Спектры люминесценции твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  показаны на рисунке 53. Они так же, как и случае ранее исследованных твердых растворов, представляют собой спектры свечения катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Как видно в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , соответствующей «красному» свечению люминофора, наибольшей интенсивностью обладает соединение  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_4$ , а соединение  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_2(\text{WO}_4)_2$  практически не люминесцирует.

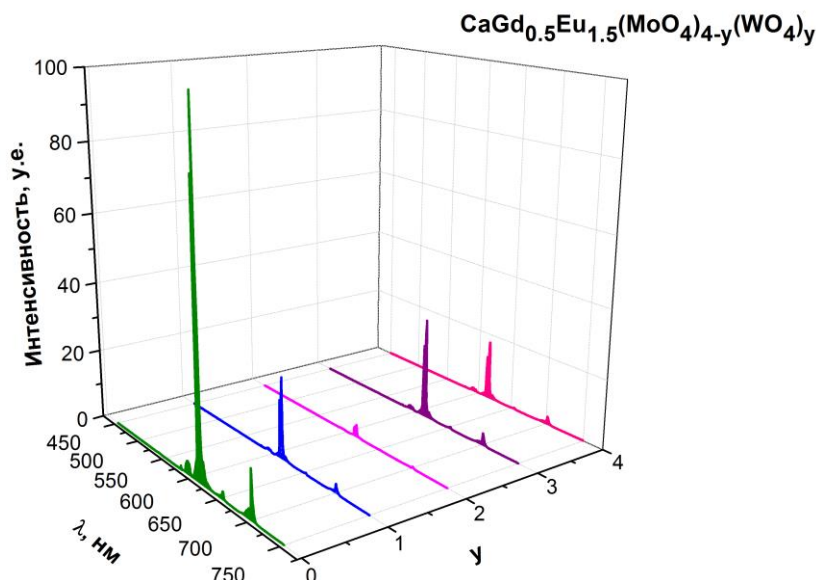


Рисунок 53 - Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ).

Как уже отмечалось выше, свечение в области  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  перехода, характеризует количество позиций  $\text{Eu}^{3+}$  и симметрию его окружения в

кристаллической структуре. Достаточно ярко выраженное свечение в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  для  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) свидетельствует о низкой симметрии окружения  $\text{Eu}^{3+}$ . Наличие только одного максимума в области  $\sim 580$  нм (рисунок 54) свидетельствует только об одной кристаллографической позиции или одного локального окружения для катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Аналогичная структура спектров в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода наблюдалась и для  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{BO}_4)_2$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) (рисунки 51-52). Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что наблюдение более одной компоненты в спектрах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода для  $0.1 < x < 1.5$  обусловлено еще и влиянием второй координационной сферы для катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , а именно вариацией в упорядочении вакансий и катионов  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ .

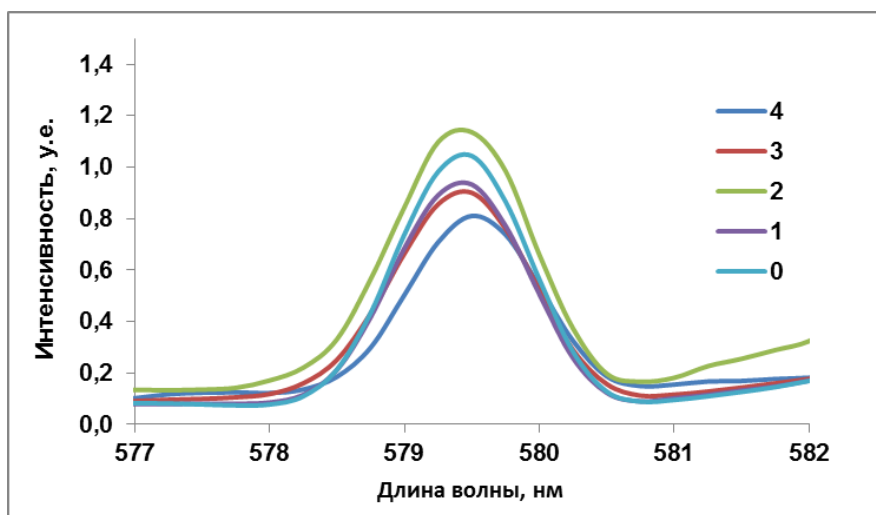


Рисунок 54 - Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода при различных значениях  $y$ .

На рисунке 55 представлены нормированные интенсивности люминесценции твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $y = 0, 1, 2, 3, 4$ ) для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и отношение интенсивностей, соответствующих переходам  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , в зависимости от содержания  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $y$ ). Рассчитанное отношение интенсивностей показывает, что при  $y = 2$  соединение люминесцирует больше в области 530-540 нм (максимум в области перехода  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ ), что соответствует «желтой» области спектра. В целом, из зависимости интенсивности люминесценции в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  следует, что замещение анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  в соединении  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_4$  приводит к снижению эффективности красного люминофора.



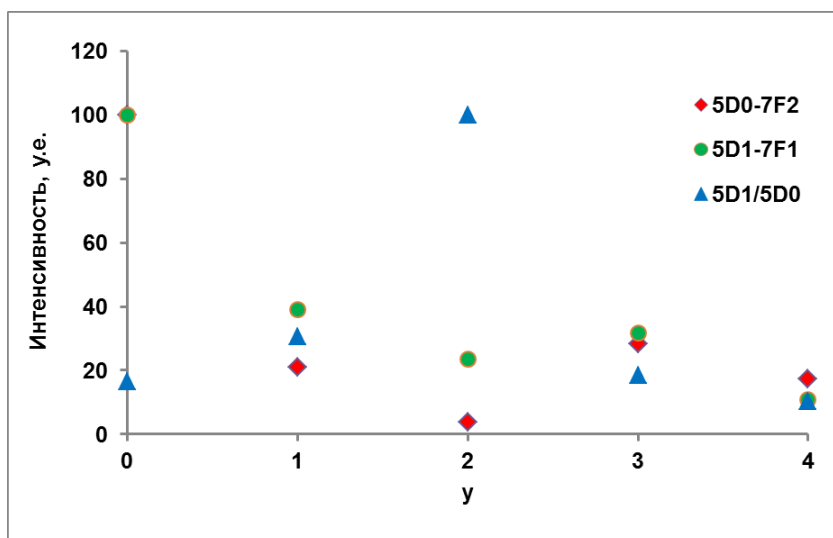


Рисунок 55 - Зависимости интенсивностей люминесценции (нормированных) твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  в области переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  и их отношения  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  от содержания  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $y$ ).

#### Заключение по главе 4.2.

Таким образом, в результате проведенных исследований по образованию твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) рентгенографическими исследованиями и методом просвечивающей микроскопии выявлено, что структура молибдатов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  соответствует (3+2)D тетрагональной несоразмерно модулированной катион-дефицитной структуре, а вольфраматов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  - (3+1)D моноклинной несоразмерно модулированной катион-дефицитной структуре. Рентгенографические данные для твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  показали, что при замещении анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  на анионы  $\text{WO}_4^{2-}$  с увеличением содержания  $\text{WO}_4^{2-}$  наблюдается моноклинное искажение тетрагональной ячейки.

Исследование люминесцентных характеристик данных систем показало, что свечение связано с переходами с  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , определяющий характерное красное свечение образцов (616 нм). Также установлено, что структура спектров люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  отличается. Спектры люминесценции для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  в отличие от спектров  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  имеют более сложную структуру, что позволяет предположить существование нескольких вариаций

кислородного окружения катионов европия (по-разному искаженных полиэдров), обусловленную различным упорядочением катионов и катионных вакансий. На рисунке 56 представлены зависимости интенсивностей люминесценции твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ;  $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ), нормированные относительно интенсивности люминесценции «чистого»  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Как можно увидеть, оптимальным составом среди всех исследованных твердых растворов для использования его в качестве красного люминофора в WLED является соединение  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$ .

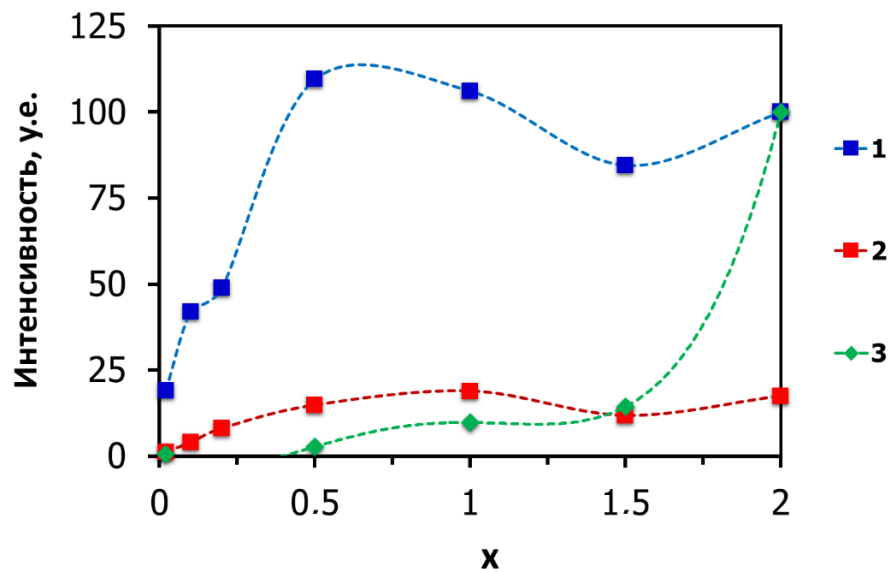


Рисунок 56 - Зависимости интенсивностей люминесценции твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Gd}$  (1,2),  $\text{Nd}$  (3);  $B = \text{Mo}$  (1,3),  $\text{W}$  (2)) в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ), нормированные относительно интенсивности люминесценции  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Точки соединены линиями для удобства восприятия.

В целом, для шеелитоподобных соединений  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  выявлены следующие закономерности влияния катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики:

- 1) замещение части катионов  $\text{Eu}^{3+}$  на  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  приводит к тушению люминесценции, что связано, по-видимому, с конкурентным поглощением энергии возбуждения люминесценции катионами  $\text{Nd}^{3+}$ .
- 2) замещение части катионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ) на  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) в интервале  $0.5 \leq x \leq 1.0$  приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

3) замещение анионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$   $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  приводит к снижению интенсивности люминесценции, что, по-видимому, обусловлено различиями в структуре, вызванными упорядочением катионных вакансий и катионов при переходе из (3+2)D структуры в (3+1)D структуру.

### 4.3. $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )

#### 4.3.1. Исследования методом ДСК

Термическая стабильность  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ ), полученных при температуре 1023 К, была изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для этого все исследуемые соединения были нагреты до 1273 К, выдержаны при этой температуре в течение получаса, а затем медленно охлаждены до комнатной температуры. На рисунках 57-59 приведены соответственно фрагменты ДСК кривых для  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ ) в последовательном цикле нагревание - охлаждение.

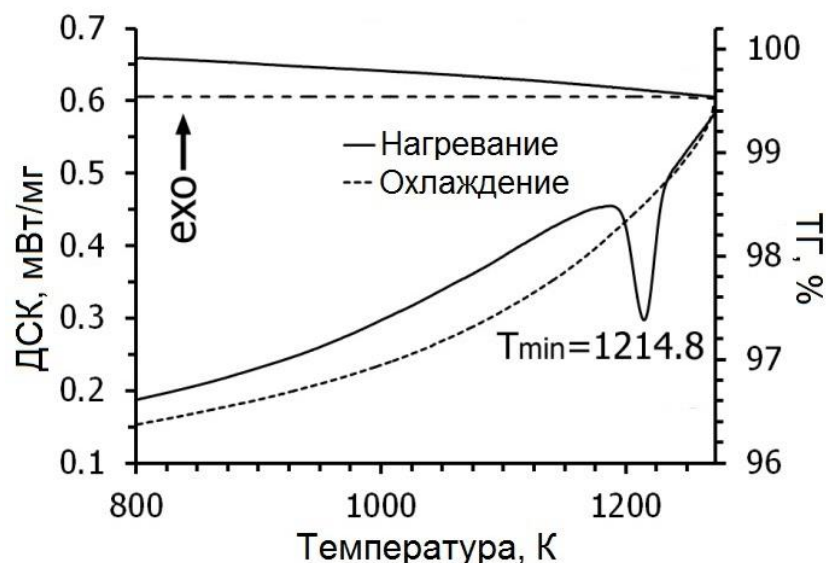


Рисунок 57 - Фрагменты ДСК кривых для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  в последовательном цикле: нагревание и охлаждение, и кривой ТГ.

На кривой нагревания  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рисунок 57) присутствует единственный минимум при температуре 1201.7 К, который свидетельствует о наличии у  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  эндотермического фазового перехода первого рода, соответствующего переходу из моноклинной  $\alpha$ - в орторомбическую (тетрагональную)  $\beta'$ ( $\beta$ )-модификацию. Так как на кривой охлаждения ярко выраженных минимумов или максимумов не наблюдается, фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta'$ ( $\beta$ ) является необратимым. Во

всем изученном температурном диапазоне согласно данным термогравиметрии (ТГ) при нагревании наблюдалась незначительная потеря массы (менее 0.5%).

В отличие от  $Gd_2(MoO_4)_3$ , для  $Eu_2(MoO_4)_3$  и  $Sm_2(MoO_4)_3$  переход из моноклинной  $\alpha$ - в орторомбическую (тетрагональную)  $\beta'$  ( $\beta$ )-модификацию является обратимым. Как видно на рисунках 58-59, на кривых нагревания наблюдается минимум - для  $Eu_2(MoO_4)_3$  при температуре 1201.7 К, для  $Sm_2(MoO_4)_3$  при 1221.1 К, а на кривой охлаждения наблюдается максимум при температуре 1035.8 К и 1084.3 К, соответственно.

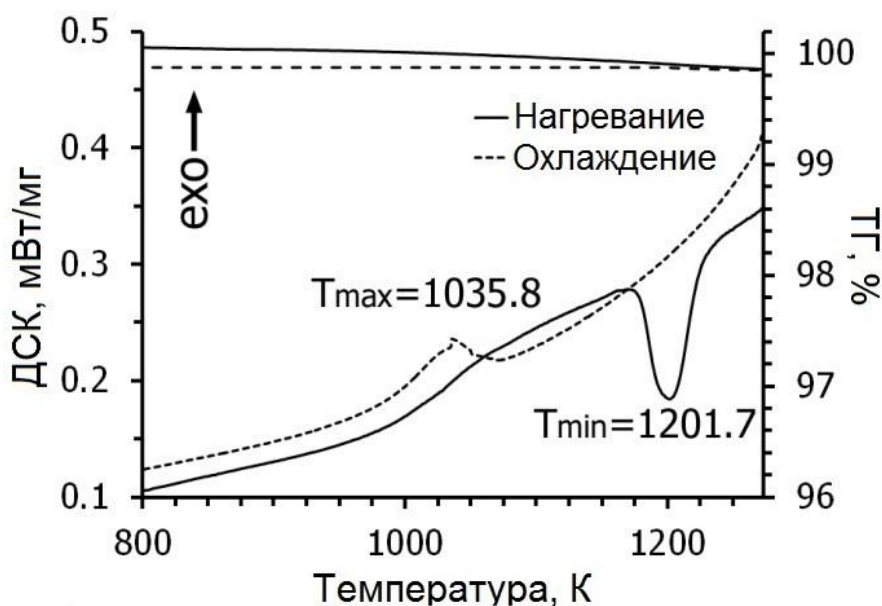


Рисунок 58 - Фрагменты ДСК кривых для  $Eu_2(MoO_4)_3$  в последовательном цикле: нагревание и охлаждение, и кривой ТГ.

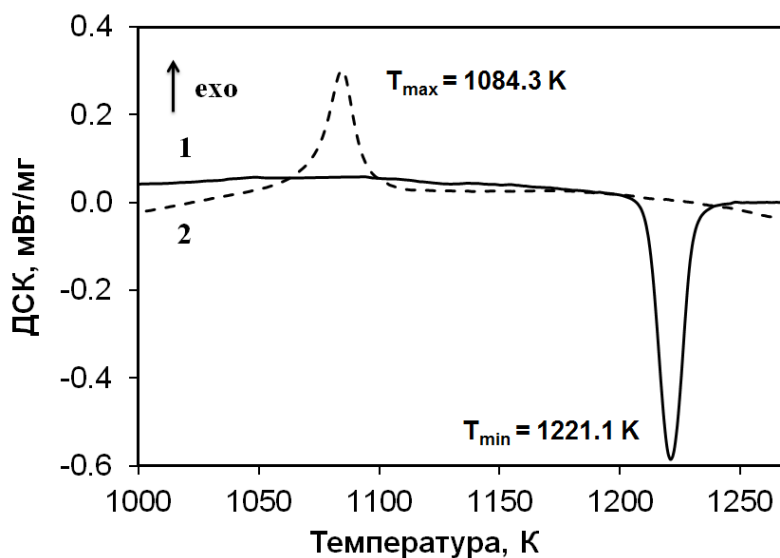


Рисунок 59 - Фрагменты ДСК кривых для  $Sm_2(MoO_4)_3$  в последовательном цикле: нагревание (1) и охлаждение (2).

Минимум на кривых нагрева характеризует, как и в случае  $Gd_2(MoO_4)_3$ , эндотермический  $\alpha \rightarrow \beta'$  ( $\beta$ ) фазовый переход первого рода, а максимум на кривых охлаждения – экзотермический фазовый переход первого рода из  $\beta'$  ( $\beta$ )- в  $\alpha$ -фазу. В изученном температурном диапазоне для  $Eu_2(MoO_4)_3$  и  $Sm_2(MoO_4)_3$  согласно данным термогравиметрии, наблюдается потеря массы до 0.5%.

#### 4.3.2. Рентгенографические характеристики

На рисунках 60-61 приведены рентгенограммы простых молибдатов  $Gd_2(MoO_4)_3$  и  $Eu_2(MoO_4)_3$ , полученных в различных условиях (при температуре отжига 1023 К, 1293 К и 1293 К с последующим закалванием). Как можно увидеть, увеличение температуры синтеза и медленное охлаждение  $Eu_2(MoO_4)_3$  не приводит, в отличие от  $Gd_2(MoO_4)_3$ , к формированию орторомбической  $\beta'$ -модификации. Данная модификация может быть получена только резким охлаждением (закалванием)  $Eu_2(MoO_4)_3$  из температуры синтеза в комнатную температуру.

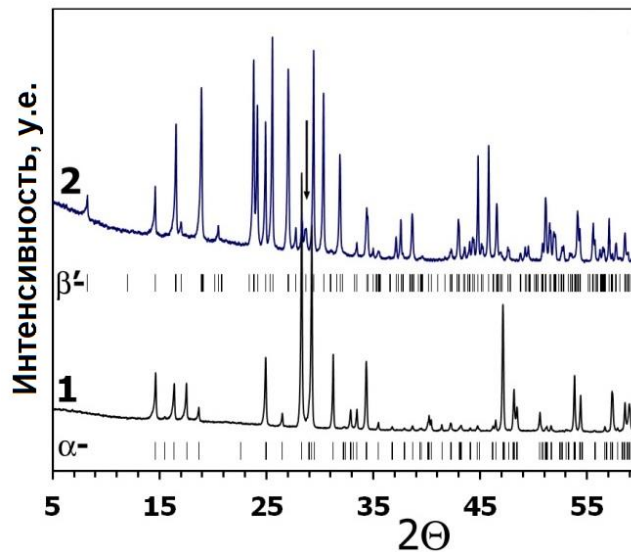


Рисунок 60 - Фрагменты рентгенограмм  $\alpha$ - (1,) и  $\beta'$ (2) -  $Gd_2(MoO_4)_3$ , полученных при 1023 К (1) и 1293 К (2) (штрихами показаны положения Брэгговских рефлексов, рефлексы примесных  $Gd_2O_3$  показаны стрелкой).

Аналогично для  $Sm_2(MoO_4)_3$  медленное охлаждение не позволяет кристаллизоваться орторомбической фазе, для ее формирования требуется закалвание (рисунок 62). Таким образом, данные рентгенофазового анализа подтверждают вывод, сделанный на основании данных ДСК, об обратимости фазового перехода из моноклинной  $\alpha$ - в орторомбическую  $\beta'$ - модификацию для

$\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Присутствие на рентгенограммах  $\beta'$ - $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ) рефлексов соответствующих оксидов р.з.э. ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) указывает на частичное разложение молибдатов и возгонку  $\text{MoO}_3$ , что в случае с  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  наблюдалось на кривых термогравиметрии (рисунок 58).

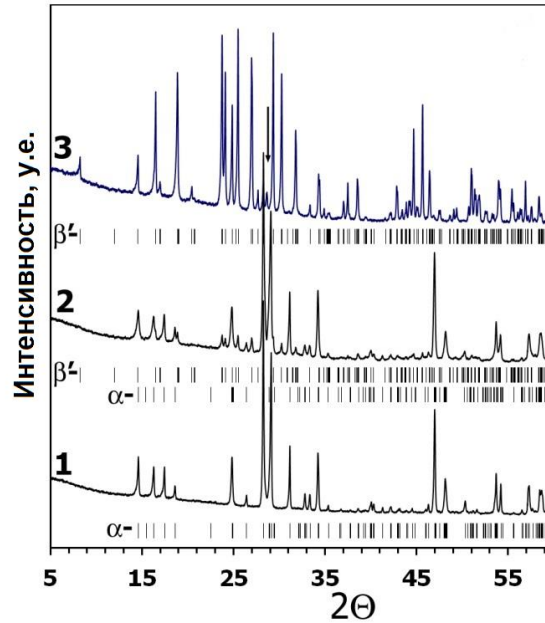


Рисунок 61 - Фрагменты рентгенограмм  $\alpha$ - (1, 2) и  $\beta'$  (3) -  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , полученных при 1023 К (1), 1293 К (2) и 1293 К с последующим закаливанием (3) (штрихами показаны положения Брэгговских рефлексов, рефлексы примесных  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  показаны стрелкой).

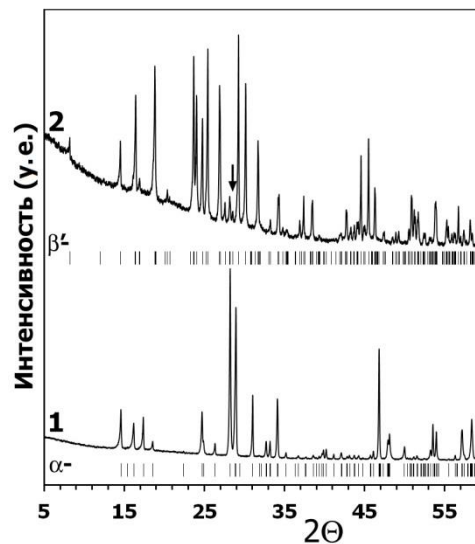


Рисунок 62 - Фрагменты рентгенограмм  $\alpha$ - (1) и  $\beta'$  (2) -  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ , полученных при 1023 К (1) и 1293 К с последующим закаливанием (2) (штрихами показаны положения Брэгговских рефлексов, рефлексы примесных  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  показаны стрелкой).

Рентгенографические исследования твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm, 0 \leq x \leq 2$ ), полученных при температуре 1023 К и 1293 К с последующим закаливанием, показали их изоструктурность моноклинной  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  модификации (пр.гр.  $C2/c$ ) и орторомбической  $\beta'$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  модификации (пр. гр.  $Pba2$ ), соответственно. Без применения закалывания и остывания образца в режиме остывания муфельной печи образовывалась смесь  $\alpha$ - и  $\beta'$ - модификаций  $Eu_2(MoO_4)_3$  (рисунок 61, 2), хотя в интервале  $0 < x \leq 1$  для твердых растворов  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  при медленном охлаждении возможно было получить и соответствующие  $\beta'$ -модификации. Соответствующие результаты РФА для твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ), полученных в различных условиях, представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты РФА для твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ), полученных в различных условиях синтеза.

Твердые растворы	Условия синтеза	Структура
<b><math>Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3</math></b>		
$0 < x < 2$	T = 1023 К	моноклинная $\alpha$ -фаза
$0 < x \leq 1$	T = 1293 К + медленное охлаждение	орторомбическая $\beta'$ -фаза
$1 < x \leq 2$	T = 1293 К + медленное охлаждение	моноклинная $\alpha$ -фаза + орторомбическая $\beta'$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К + закалывание	орторомбическая $\beta'$ -фаза
<b><math>Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3</math></b>		
$0 \leq x \leq 2$	T = 1023 К	моноклинная $\alpha$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К + медленное охлаждение	моноклинная $\alpha$ -фаза + орторомбическая $\beta'$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К + закалывание	орторомбическая $\beta'$ -фаза

Параметры элементарных ячеек полученных твердых растворов уточнены с использованием функции разложения Ле-Бэйля в программе JANA2006. Результаты уточнения параметров элементарной ячеек для моноклинных и орторомбических модификаций  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm, 0 \leq x \leq 2$ ) представлены в таблицах 10-13, соответственно. Как видно из таблиц 10-11, увеличение содержания  $Eu^{3+}$  при замещении катионов  $Gd^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) приводит к увеличению параметров элементарной ячейки

из-за большего размера катиона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.066\text{\AA}$  [141]) по сравнению с  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.053\text{\AA}$  [141]). Для твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), напротив, увеличение содержания  $\text{Eu}^{3+}$  при замещении катионов  $\text{Sm}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах (таблицы 12-13) приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки из-за меньшего размера катиона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.066\text{\AA}$  [141]) по сравнению с  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.079\text{\AA}$  [141]).

Таблица 10 - Результаты уточнения параметров элементарной ячейки  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z=4$ ) и литературные данные.

$x$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	Литература
0	7.575	11.436	11.424	109.28	934.1	[75]
0	7.5465(1)	11.4364(1)	11.4639(1)	109.324(1)	933.66(1)	
0.25	7.5467(1)	11.4417(1)	11.4719(1)	109.309(1)	934.84(2)	
0.5	7.5488(1)	11.4419(1)	11.4734(1)	109.326(1)	935.15(2)	
0.75	7.5499(1)	11.4491(1)	11.4820(1)	109.315(1)	936.63(3)	
1	7.5499(1)	11.4491(1)	11.4820(2)	109.315(1)	936.83(3)	
1.25	7.5510(1)	11.4592(2)	11.4986(2)	109.296(1)	939.06(3)	
1.5	7.5510(1)	11.4626(1)	11.5036(2)	109.289(1)	939.79(3)	
1.75	7.5512(1)	11.4688(2)	11.5150(2)	109.269(1)	941.36(3)	
2	7.5503(1)	11.4707(2)	11.5195(2)	109.259(1)	941.83(3)	
2	7.554	11.459	11.497	109.08	940.06	[75]
2	7.5463(3)	11.4529(6)	11.4974(6)	109.284(4)		[77]

Таблица 11 - Результаты уточнения параметров элементарной ячейки  $\beta'\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (пр. гр.  $Pba2$ ,  $Z=4$ ) и литературные данные.

$x$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Литература
0	10.3881	10.4194	10.7007	1158.19	[75]
0	10.38747(7)	10.41783(7)	10.69579(6)	1157.44(2)	
0.25	10.39203(7)	10.42210(7)	10.70230(6)	1159.13(2)	
0.5	10.39326(7)	10.42420(7)	10.70557(5)	1159.86(1)	
0.75	10.39550(7)	10.42685(7)	10.70869(6)	1160.74(1)	
1	10.39788(7)	10.42976(7)	10.71293(5)	1161.79(2)	
1.25	10.40111(7)	10.43337(7)	10.71646(6)	1162.93(2)	
1.5	10.40281(7)	10.43503(7)	10.71927(6)	1163.62(2)	



1.75	10.40675(8)	10.43947(8)	10.72429(6)	1165.10(2)	
2	10.41077(8)	10.44404(7)	10.72834(6)	1166.50(2)	
2	10.4109	10.4436	10.7269	1166.29	[75]

Таблица 12 - Результаты уточнения параметров элементарной ячейки  $\alpha$ -Sm<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 2) (пр. гр. C2/c, Z=4) и литературные данные.

x	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>	Литература
0	7.562	11.509	11.557	108.98	951,1	[75]
0	7.5535(4)	11.5021(7)	11.5675(7)	109.180(3)	949.21	[76]
0	7.5495(1)	11.5088(1)	11.5786(1)	109.126(1)	950.48(2)	
0.25	7.5487(1)	11.5045(1)	11.5725(1)	109.138(1)	949.46(3)	
0.5	7.5533(1)	11.4999(1)	11.5636(1)	109.170(1)	948.75(2)	
0.75	7.5510(1)	11.4934(1)	11.5554(1)	109.172(1)	947.24(2)	
1	7.5569(1)	11.4897(1)	11.5424(1)	109.228(1)	946.28(2)	
1.25	7.5550(1)	11.4844(1)	11.5368(1)	109.232(1)	945.12(2)	
1.5	7.5548(1)	11.4799(1)	11.5305(1)	109.244(1)	944.15(2)	
1.75	7.5537(1)	11.4739(1)	11.5225(1)	109.257(1)	942.78(2)	
2	7.5503(1)	11.4707(2)	11.5195(2)	109.259(1)	941.83(3)	
2	7.554	11.459	11.497	109.08	940.06	[75]
2	7.5463(3)	11.4529(6)	11.4974(6)	109.284(4)		[77]

Таблица 13 - Результаты уточнения параметров элементарной ячейки β'-Sm<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 2) (пр. гр. Pba2, Z=4) и литературные данные.

x	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	Литература
0	10.4352	10.4718	10.7687	1176.76	[75]
0	10.4356(1)	10.4705(1)	10.76705(9)	1176.46(3)	
0.25	10.43181(9)	10.46635(9)	10.76186(8)	1175.01(2)	
0.5	10.43062(8)	10.46500(8)	10.75825(7)	1174.33(2)	
0.75	10.42447(8)	10.45985(8)	10.75297(7)	1172.49(2)	
1	10.4215(1)	10.4591(1)	10.74765(9)	1171.13(2)	
1.25	10.41817(8)	10.45227(8)	10.74314(7)	1169.86(2)	
1.5	10.41627(7)	10.45024(7)	10.73938(6)	1169.01(2)	

1.75	10.41302(7)	10.44675(7)	10.73245(6)	1167.50(2)	
2	10.41077(8)	10.44404(7)	10.72834(6)	1166.50(2)	
2	10.4109	10.4436	10.7269	1166.29	[75]

Следует отметить, что для всех изученных твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ , независимо от значения  $x$ , при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta'$  происходит значительное увеличение объема элементарной ячейки (~24%) (рисунок 63). Данные зависимости находятся в соответствии с эмпирическим правилом Вегарда.

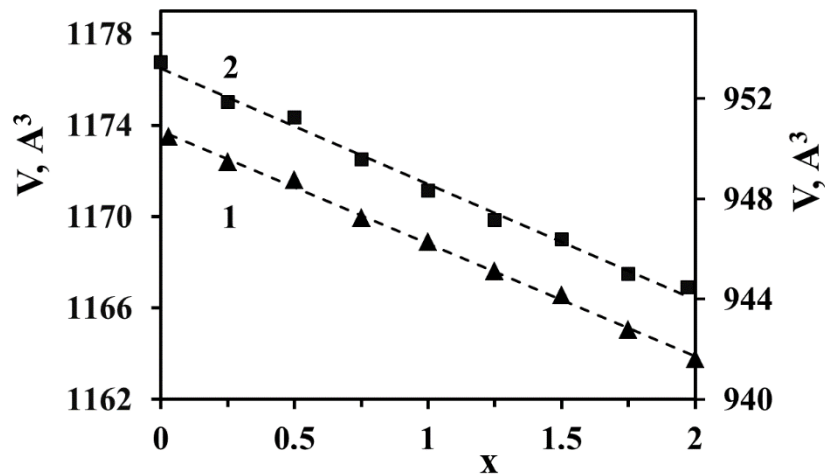


Рисунок 63 - Зависимости объема элементарной ячейки  $\alpha$ - (1) и  $\beta'$  (2)- $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  от содержания  $Eu^{3+}$ .

#### 4.3.3. Исследование генерации второй оптической гармоники

Отсутствие заметного сигнала ГВГ ( $<0,02$ ) для образцов  $\alpha$ - $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ) свидетельствует о наличии центра симметрии в структуре этих соединений и подтверждает выбор пространственной группы ( $C2/c$ ). Для аналогичных орторомбических  $\beta'$ -модификаций сигнал ГВГ был отличным от нуля и соответствовал  $I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2) \sim 53$  (Sm),  $\sim 70$  (Eu),  $\sim 68$  (Gd), что позволяет сделать вывод об отсутствии центра симметрии в их структурах и согласуется с выбором полярной пространственной группы  $Pba2$ .

#### 4.3.4. Электронная дифракция

$[100]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[\bar{1}01]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  представлены на рисунке 64. Данные изображения электронной дифракции могут быть полностью проиндексированы в пр.группе  $C2/c$  с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 10.

Рефлексы на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции соответствуют условиям погасания  $hk0$ :  $h + k = 2n$ , определяющим  $C$ -центрировку элементарной ячейки. На  $[001]^*$  изображении электронной дифракции наблюдаются нечетные рефлексы  $00l$ :  $l \neq 2n$ , запрещенные симметрией  $C2/c$ . При вращении образца вокруг направления  $[00l]$  интенсивность данных рефлексов постепенно уменьшалась до полного их исчезновения на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции. Исчезновение данных рефлексов при вращении свидетельствует о том, что наблюдение их на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции связано с явлением двойной дифракции. Рефлексы  $00l$ :  $l \neq 2n$  отсутствуют на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции, где условия появления двойной дифракции не выполняются. Соответственно, структура  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  является centrosymmetric и isostructuralной моноклинной модификации  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  со структурой искаженного шеелита.

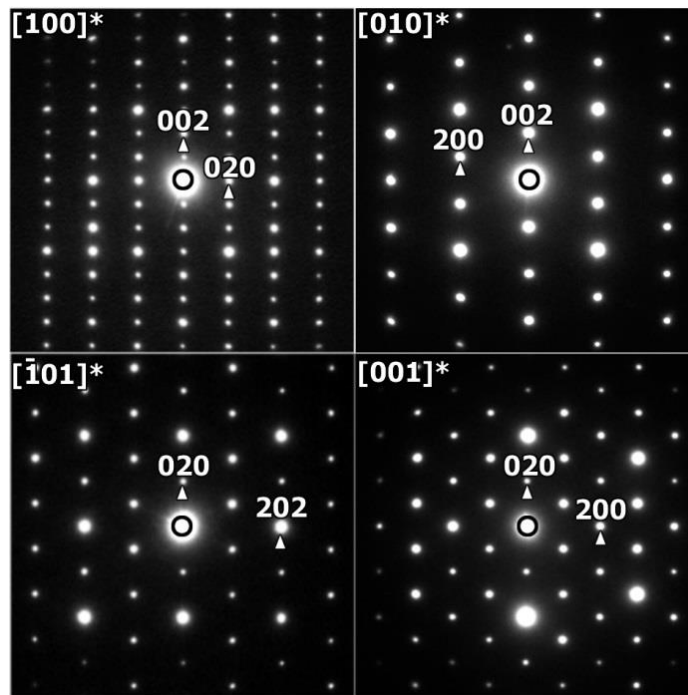


Рисунок 64 -  $[100]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[\bar{1}01]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

$[001]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[011]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рисунке 65.  $[010]^*$  и  $[011]^*$  изображения электронной дифракции похожи на  $[001]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции, соответственно, ввиду незначительной разницы между параметрами элементарной ячейки  $a$  и  $b$ . Данные изображения электронной дифракции могут

быть полностью проиндицированы в пр.гр.  $Pba2$  с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 11. На  $[001]^*$  и  $[011]^*$  изображениях электронной дифракции наблюдаются рефлексы  $h00:h=2n+1$  и  $0k0:k=2n+1$ , запрещенные симметрией  $Pba2$ . Как и в случае рефлексов  $00l: l \neq 2n$ , наблюдаемых для  $C2/c$  структуры  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , наблюдение данных рефлексов также связано с явлением двойной дифракции. Рефлексы  $h00:h=2n+1$  отсутствуют на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции, где условия появления двойной дифракции не выполняются.

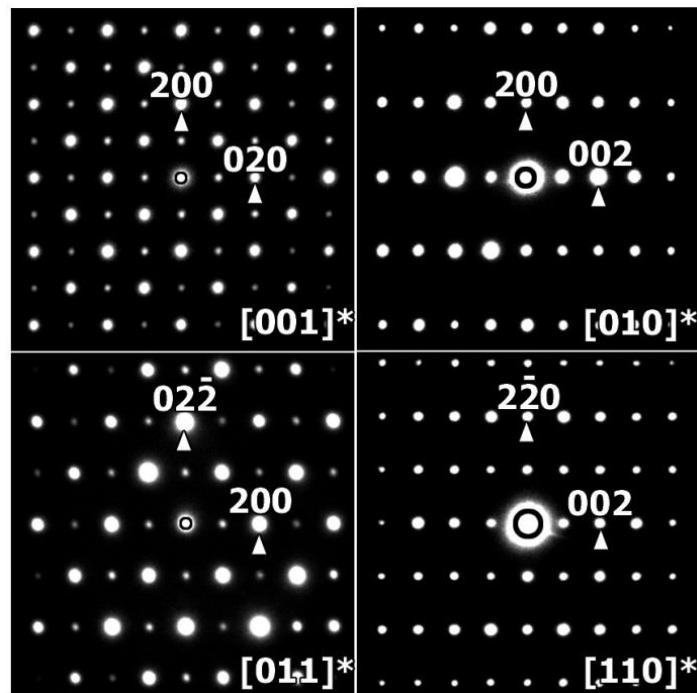


Рисунок 65 -  $[001]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[011]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

#### 4.3.5. Уточнение кристаллических структур $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Структуры  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  уточнены методом Ритвельда по массиву данных, полученному на синхротронной линии ID31 (г. Гренобль, Франция). Фрагменты полученных рентгенограмм  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рисунке 66.

При уточнении за начальные параметры были взяты координаты атомов в структурах  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [85] и  $\beta'\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  [80], и области, содержащие рефлексы  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , наблюдаемые на рентгенограммах  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , были исключены. На рентгенограммах, полученных на синхротронной линии, отчетливо

наблюдался орторомбический, а не тетрагональный, характер элементарной ячейки  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , в частности было возможно разделение рефлексов с индексами  $hkl$  020 и 200 (рисунок 67а), что было невозможно сделать на рентгенограммах, полученных на обычном порошковом дифрактометре (рисунок 67б).

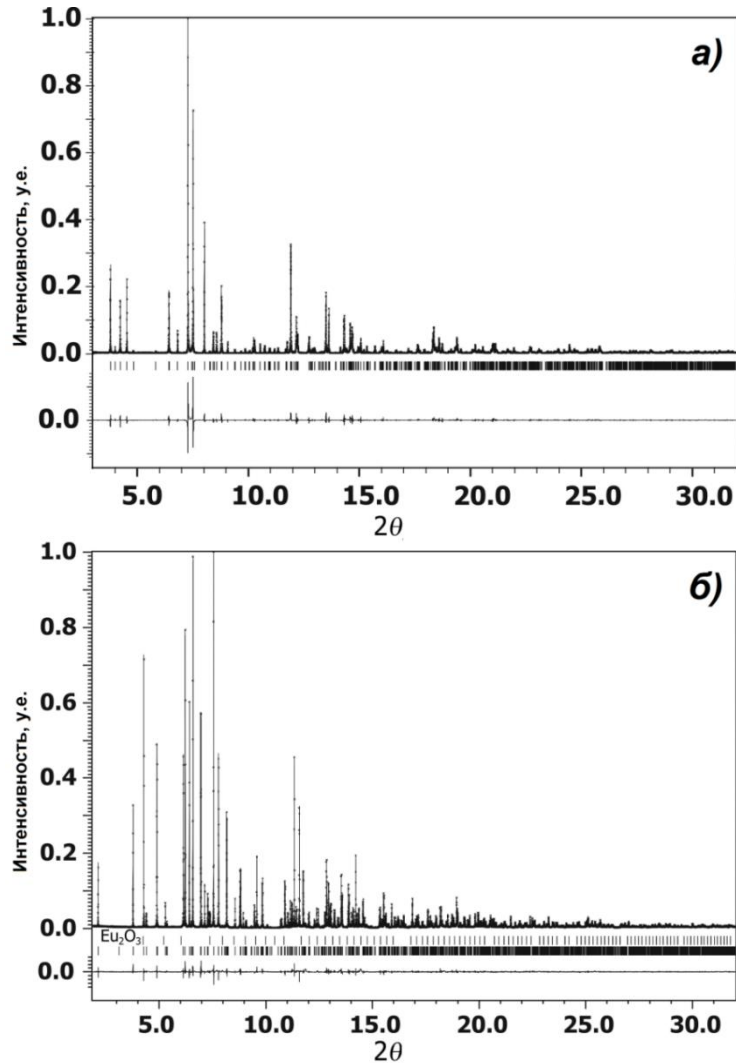


Рисунок 66 – Фрагменты рентгенограмм  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

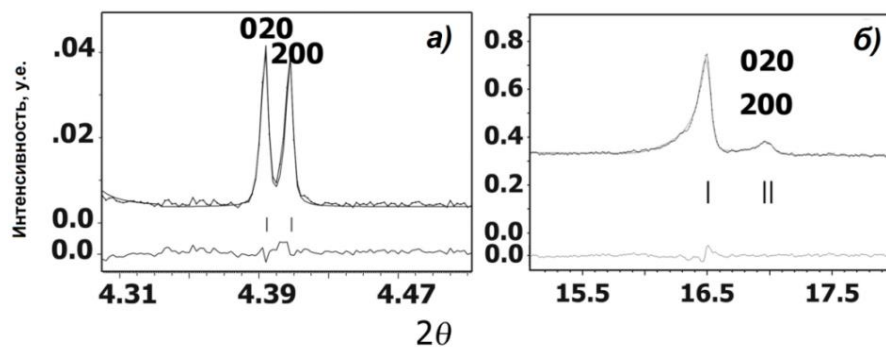


Рисунок 67 – Фрагменты рентгенограмм  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  с рефлексами  $hkl$  020 и 200, полученных на синхротронной линии (а) и на порошковом дифрактометре (б).

Результаты уточнения структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены в таблице 14. Атомные параметры и межатомные расстояния в структурах  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, определенные в процессе уточнения, приведены в Таблицах 4-5 Приложения.

Таблица 14. Результаты уточнения структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

<b>Кристаллографические данные</b>		
Формула	Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Симметрия	Моноклинная	Орторомбическая
Пр.гр.	<i>C2/c</i>	<i>Pba2</i>
Параметры решетки:		
<i>a</i> (Å)	7.54896(4)	10.41526(1)
<i>b</i> (Å)	11.43933(5)	10.44872(1)
<i>c</i> (Å)	11.46836(6)	10.73116(1)
$\beta$ , °	109.3176(3)	
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	934.594(8)	1167.831(2)
Число формульных единиц, <i>Z</i>	4	4
Рассчитанная плотность, <i>D<sub>x</sub></i> (г*см <sup>-3</sup> )	5.6433	4.4561
<b>Уточнение структур</b>		
Количество рефлексов (Всего/наблюдаемые)	1286/1283	3733/3620
Количество уточняемых параметров	68/31	90/58
<i>R</i> и <i>R<sub>w</sub></i> , % ( <i>R<sub>all</sub></i> / <i>R<sub>obs</sub></i> ) для Брэгговских рефлексов	2.67/2.66 и 3.47/3.47	3.43/3.20 и 3.57/3.50
<i>R<sub>p</sub></i> and <i>R<sub>wP</sub></i> ; <i>R<sub>exp</sub></i>	10.87, 14.97, 6.39	7.15, 10.23, 6.60
GOF (Всего/ Наблюдаемые)	2.34	1.55
Макс./мин. остаточная плотность ( <i>e</i> *Å <sup>-3</sup> )	1.68/-2.12	1.68/-1.89

Структура  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> похожа на структуру других моноклинных шеелитоподобных соединений  $\alpha$ -R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [75-77]. Замещение трех катионов Ca<sup>2+</sup> двумя катионами Gd<sup>3+</sup> в структуре CaMoO<sub>4</sub> приводит к образованию катион-дефицитного соединения  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>□(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (□ - катионная вакансия), в котором 0.33 катионных позиций в структуре свободны. Образующиеся катионные вакансии упорядочены вдоль направления [110] в шеелитоподобной ячейке, так же как в

других  $\alpha$ - $R_2(\text{MoO}_4)_3$  фаз со структурой  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ -типа. Структура  $\alpha$ - $\text{Gd}_2\Box(\text{MoO}_4)_3$  построена из двух типов колонок, идущих вдоль  $b$ -оси ( $c$ -оси в подрешетке шеелита): [...- $\text{GdO}_8$  -  $\text{MoO}_4$ - ...] и [...- $\Box$  -  $\text{MoO}_4$ - ...]. Каждые два полиэдра  $\text{GdO}_8$  связаны общими гранями и образуют димеры  $[\text{Gd}_2\text{O}_{14}]$  (рисунок 68а), которые в свою очередь формируют бесконечные цепи  $[\text{Gd}_2\text{O}_{12}]_n$ . Межатомные расстояния Gd-O варьируются в диапазоне 2.350-2.414 Å, а катионные вакансии находятся в полостях, образованных 8 атомами кислорода, расстояния которых от центра полости до кислородных полиэдров составляет 2.350-2.83 Å.

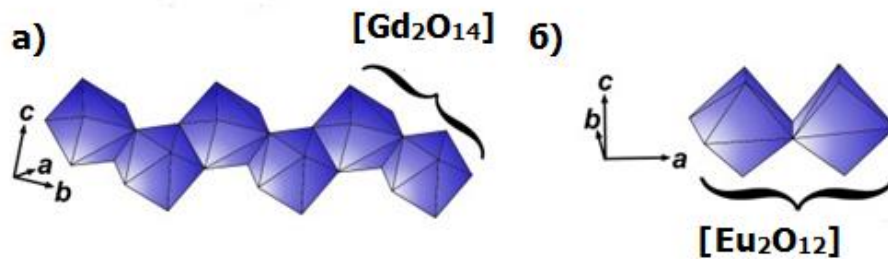


Рисунок 68 – Димеры  $[\text{Gd}_2\text{O}_{14}]$  в цепях  $[\text{Gd}_2\text{O}_{12}]_n$  в шеелитоподобной структуре  $\alpha$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и изолированные димеры в структуре  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (б).

Орторомбическая нешеелитоподобная структура  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  похожа на другие орторомбические модификации  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  [79-80, 86-87]. При фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta'$  происходит изменение координационного полиэдра от  $\text{RO}_8$  к  $\text{RO}_7$ . В отличие от шеелитоподобной  $\alpha$ -модификации структура  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  не содержит цепей  $[\text{Eu}_2\text{O}_{12}]_n$  и катионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  занимают две (Eu1 и Eu2) и три (Mo1, Mo2 и Mo3) кристаллографические позиции, соответственно. Полиэдры  $\text{Eu}_2\text{O}_7$  в структуре  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  связаны тетраэдрами  $\text{MoO}_4$  через общие атомы кислорода, а каждые два полиэдра  $\text{Eu}_2\text{O}_7$  образуют изолированные димеры  $[\text{Eu}_2\text{O}_{12}]$  (рисунок 68б).

Согласно работе [105] формулу орторомбической нешеелитоподобной  $\beta'$ -модификации корректнее записывать тоже как катион-дефицитное соединение  $\beta'$ - $R_2\Box_2(\text{MoO}_4)_3$ , поскольку в его структуре также наблюдаются полости. Эти полости образуются в слоях, перпендикулярных  $c$ -направлению, состоящих только из тетраэдров  $\text{Mo}_3\text{O}_4$ . Каждый слой  $\text{Mo}_3\text{O}_4$  чередуется с блоком  $[\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_8]_n$ , образованным двумя слоями тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и катионами европия Eu1 и Eu2 (рисунок 69). Кислородное окружение этих вакансий ( $\Box_1$  и  $\Box_2$ ) может быть

представлено как полиэдры с координационным числом 8. Расстояния между центрами и кислородными лигандами могут быть выделены в две группы: 4 коротких расстояния ( $2 \times 2.46$  и  $2 \times 2.62$  Å для вакансии  $\square_1$ ;  $2 \times 2.46$  и  $2 \times 2.64$  Å для вакансии  $\square_2$ ) и 4 длинных расстояния ( $2 \times 3.66$  и  $2 \times 3.88$  Å для вакансии  $\square_1$ ;  $2 \times 3.70$  и  $2 \times 3.87$  Å для вакансии  $\square_2$ ).

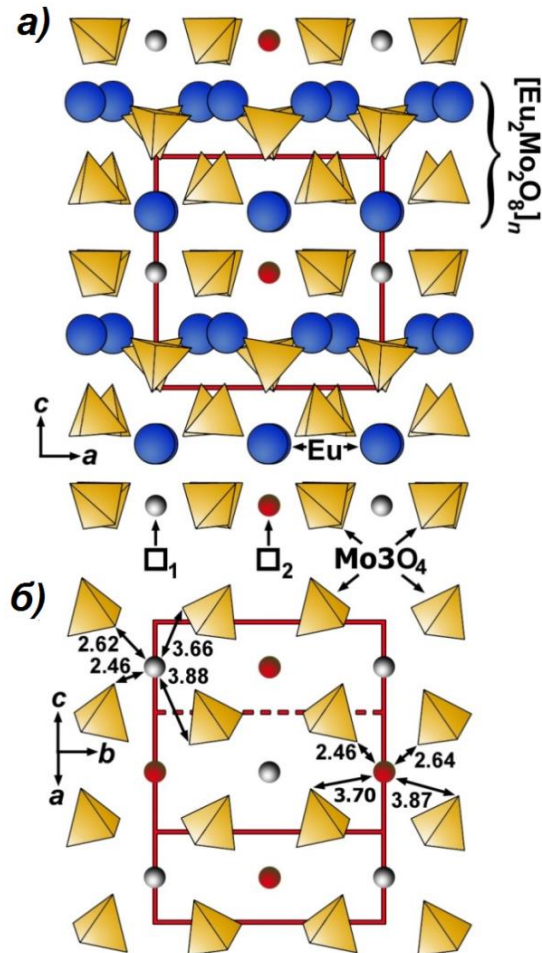


Рисунок 69 –  $ac$  проекция структуры  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и слоя  $\text{Mo}_3\text{O}_4$  (б) с указанием образующихся вакансий  $\square_1$  и  $\square_2$ .

#### 4.3.6. Просвечивающая электронная микроскопия

На рисунке 70 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для образцов  $\alpha$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (б). Изображения HRTEM сняты вдоль наиболее информативных направлений  $[010]$ . В этих проекциях структуры могут быть представлены как колонки катионов  $R^{3+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  групп. Соответствующие изображения Фурье-преобразований (вычисленные изображения электронной дифракции) подтвердили их идентичность с данными электронной дифракции.



На рисунке 70с представлены изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, полученные в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM), для образца  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Яркость точек соответствует среднему заряду  $Z$  атомных колонок (в связи с этим атомы кислорода не видны). Наиболее яркие линии соответствуют слоям Eu/Mo, при этом яркость слоев Mo меньше ( $Z_{\text{Eu}} = 63$ ,  $Z_{\text{Mo}} = 42$ ). Как можно увидеть, вдоль оси  $c$  в структуре наблюдается упорядоченное чередование двух слоев, содержащих вместе катионы европия и молибдена, и одного слоя, содержащего только катионы молибдена, что подтверждает данные РСА.

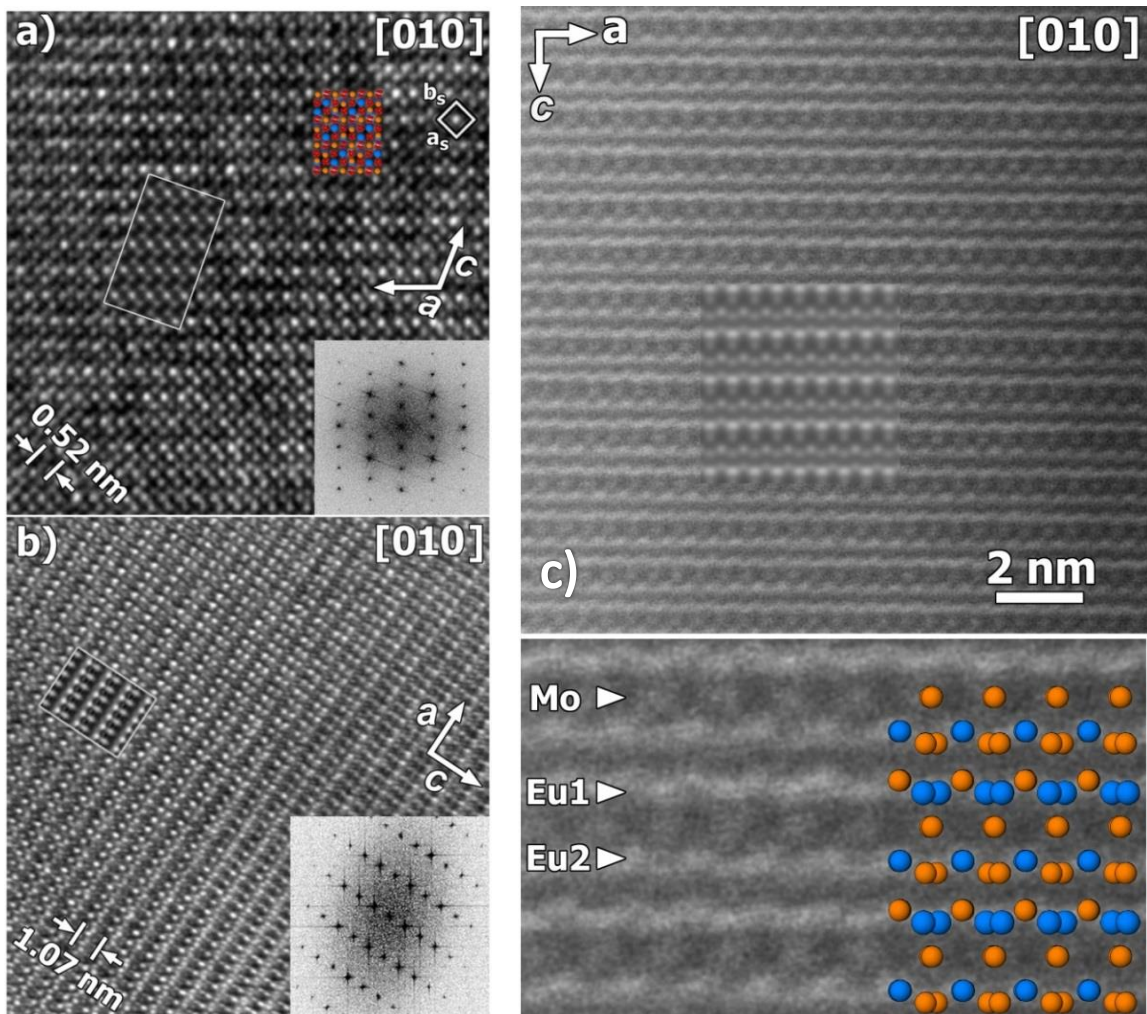


Рисунок 70 – Изображения HRTEM образцов  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (a) и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (b) и изображения HAADF-STEM образца  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (c). Во вкладках приведены соответствующие изображения Фурье-преобразований.  $a_s$  и  $b_s$  - параметры моноклинной  $C2/c$  ячейки со структурой искаженного шеелита. Оранжевым цветом отмечены атомы молибдена, голубым – гадолиния (a) или европия (c), красным – кислорода.

### 4.3.7. Люминесцентные характеристики

#### 4.3.7.1. $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$

Спектры люминесценции твердых растворов моноклинных  $\alpha$ - и орторомбических  $\beta'$ -модификаций  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$ ) представлены на рисунках 71-72, соответственно. Анализ спектров люминесценции твердых растворов  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  показал, что люминесценция, как и в случае других ранее изученных твердых растворов с  $Eu^{3+}$ , связана с переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $Eu^{3+}$ , причем наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , определяющий характерное красное свечение образцов ( $\lambda_{max} \sim 616$  нм).

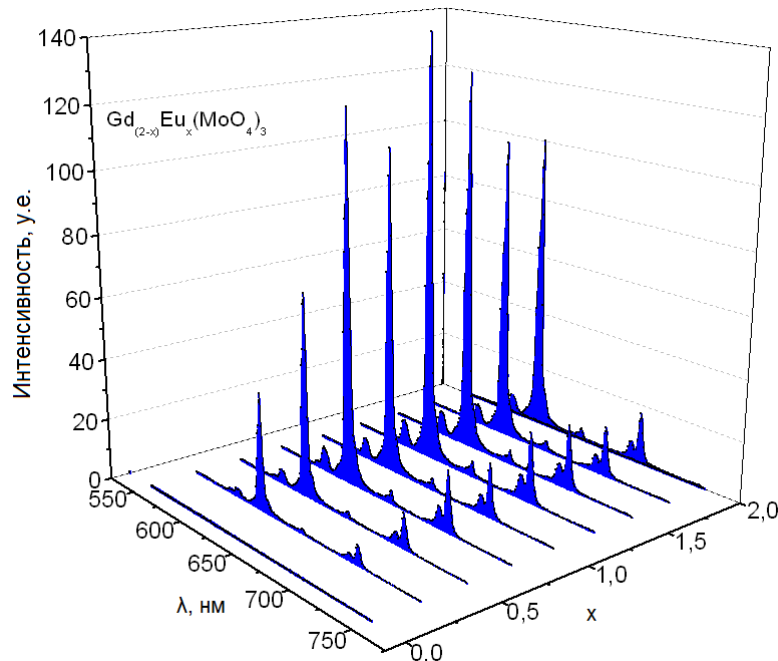


Рисунок 71 - Спектры люминесценции твердых растворов  $\alpha$ - $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ,

$$\lambda_{ex} = 395 \text{ нм.}$$

Как можно увидеть, максимум интенсивности люминесценции для моноклинных  $\alpha$ -модификаций находится в диапазоне  $1.0 < x < 1.5$ , а увеличение концентрации катионов  $Eu^{3+}$  при замещении катионов  $Gd^{3+}$  в орторомбических  $\beta'$ -структурах приводит, в целом, к монотонному увеличению интенсивности люминесценции. Максимум интенсивности люминесценции для  $\beta'$ -модификаций находится в диапазоне  $1.5 < x < 2.0$ .

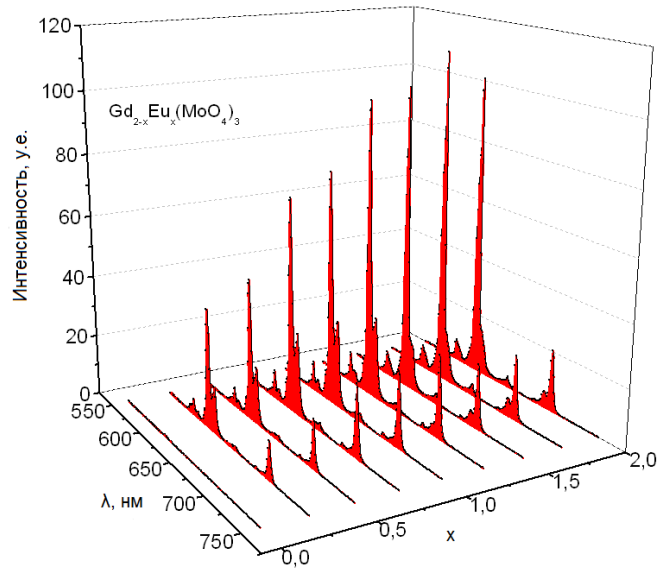


Рисунок 72 - Спектры люминесценции твердых растворов  $\beta'$ - $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ,

$$\lambda_{ex} = 395 \text{ нм.}$$

На рисунке 73 представлены спектры люминесценции для моноклинной  $\alpha$ - и орторомбической  $\beta'$ -модификаций  $Gd_{1.25}Eu_{0.75}(MoO_4)_3$ . Как можно увидеть, на спектрах люминесценции отсутствует пик, соответствующий переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (~580 нм), что свидетельствует о достаточно высокой симметрии кислородного окружения катионов  $Eu^{3+}$  в данных структурах. Также стоит отметить, что согласно полученным спектрам мультиплетное расщепление уровней энергии катиона  $Eu^{3+}$  отличается для моноклинной ( $\alpha$ ) и орторомбической ( $\beta'$ ) структур, что связано с изменением координационного полиэдра с  $RO_8$  для  $\alpha$ -фазы до  $RO_7$  для  $\beta'$ -фазы.

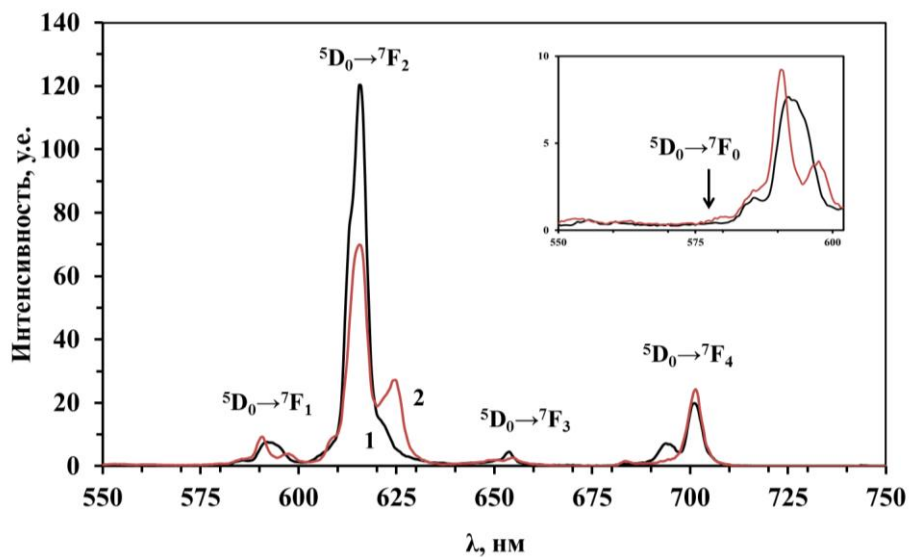


Рисунок 73 - Спектры люминесценции  $\alpha$ - (1) и  $\beta'$ -  $Gd_{1.25}Eu_{0.75}(MoO_4)_3$  (2),

$$\lambda_{ex} = 395 \text{ нм.}$$

### 4.3.7.2. $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$

Спектры люминесценции твердых растворов моноклинных  $\alpha$ - и орторомбических  $\beta'$ -модификаций  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$ ) представлены на рисунках 74-75, соответственно.

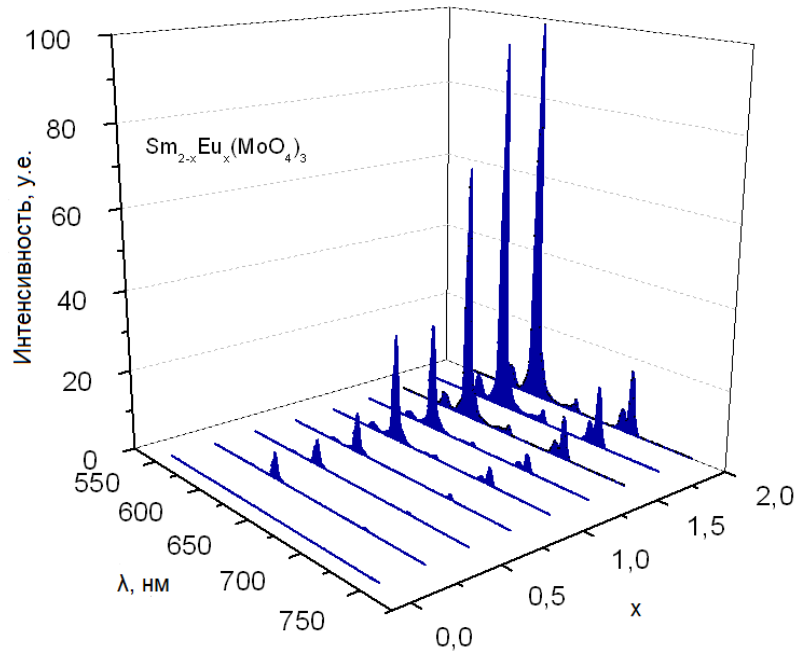


Рисунок 74 - Спектры люминесценции твердых растворов  $\alpha$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ,  
 $\lambda_{ex} = 395$  нм.

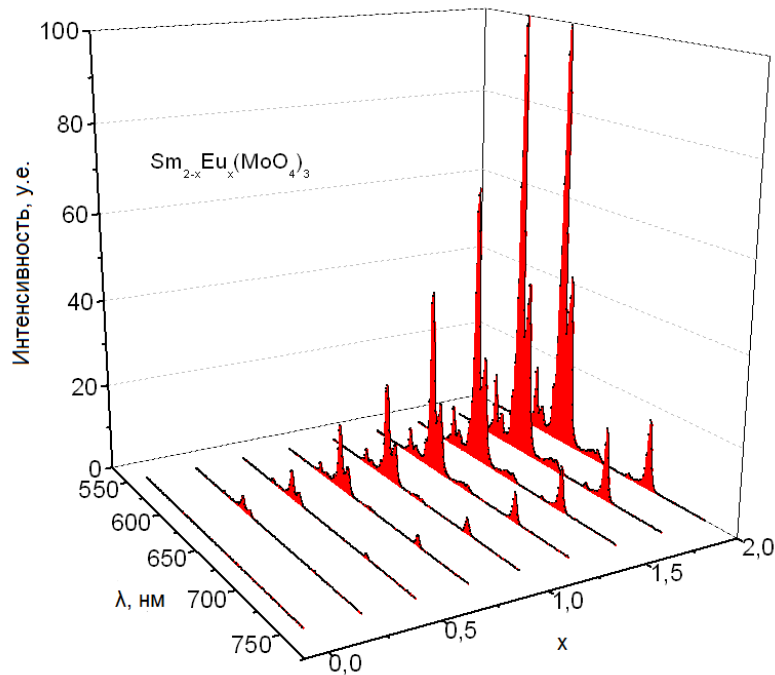


Рисунок 75 - Спектры люминесценции твердых растворов  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ,  
 $\lambda_{ex} = 395$  нм.

Интенсивность люминесценции в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  для твердых растворах  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  увеличивается с увеличением концентрации  $Eu^{3+}$  при замещении катионов  $Sm^{3+}$  на  $Eu^{3+}$ . Максимум интенсивности люминесценции независимо от структурного типа наблюдается в диапазоне концентраций  $1.75 \leq x \leq 2$ . Уменьшение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  с  $x = 1.75$  до  $x = 2$ , по-видимому, связано с эффектом концентрационного тушения.

Отсутствие свечения в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода ( $\sim 580$  нм) для всех  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  так же, как и в случае  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ , свидетельствует о достаточно высокой симметрии для кислородного окружения катиона  $Eu^{3+}$  в этих структурах (рисунок 76).

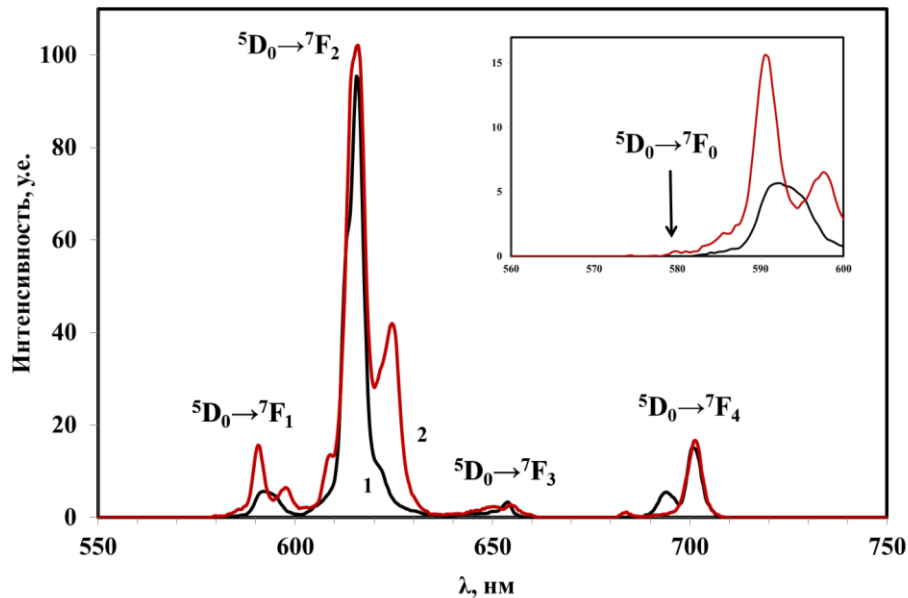


Рисунок 76 - Спектры люминесценции  $\alpha$ -(1) и  $\beta'$ - $Sm_{0.25}Eu_{1.75}(MoO_4)_3$  (2),  $\lambda_{ex} = 395$  нм.

На рисунке 77 представлены спектры возбуждения люминесценции моноклинной  $\alpha$ - и орторомбической  $\beta'$ -модификаций  $Eu_2(MoO_4)_3$ , снятых при  $\lambda_{em} = 616$  нм. На этих спектрах наблюдаются широкая интенсивная полоса поглощения в области 200-350 нм и набор пиков, соответствующих внутриконтинуальным переходам  $4f^6 - 4f^6$  катионов  $Eu^{3+}$ , в области 350-550 нм. Наиболее интенсивные пики соответствуют переходам  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (394-396 нм),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (465-467 нм) и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  (537-539 нм). Как видно из рисунка 78, для моноклинной  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  наибольшая интенсивность возбуждения люминесценции наблюдается для перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  ( $\lambda_{max} \sim 395$  нм), в то время как для орторомбической  $\beta'$ -модификации максимум

интенсивности люминесценции приходится на широкую полосу поглощения с максимумом в области  $\lambda_{\max} \sim 270$  нм. Интенсивность этой полосы поглощения для  $\beta'$ -фазы в 3 раза больше по сравнению с интенсивностью этой полосы для  $\alpha$ -фазы.

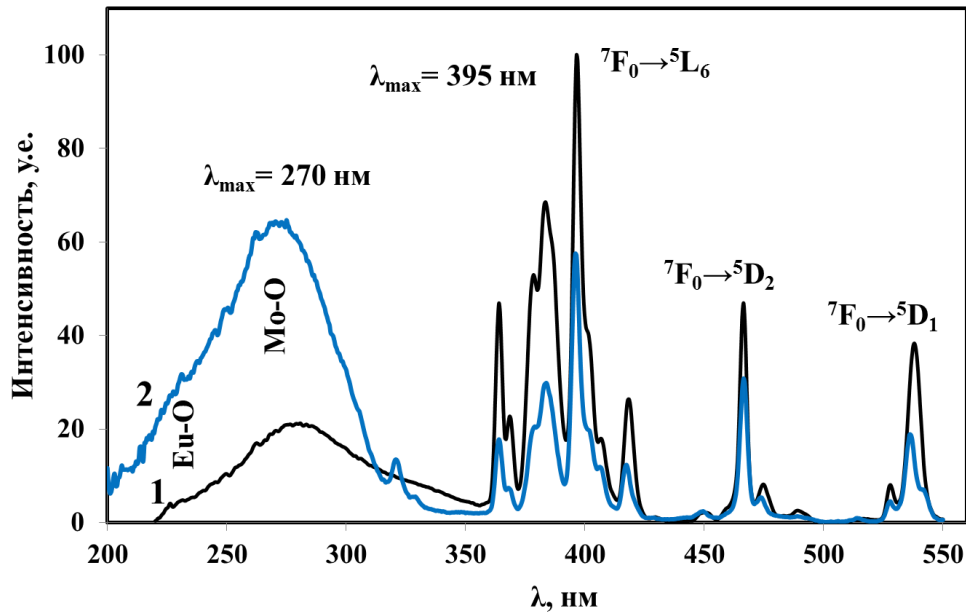


Рисунок 77 - Спектры возбуждения люминесценции  $\alpha$ -(1) и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (2),  
 $\lambda_{em} = 616$  нм.

Кроме того, для орторомбической  $\beta'$ -фазы рассматриваемая широкая полоса поглощения (в области 200-350 нм) имеет две компоненты: с максимумами в области  $\lambda_{\max} \sim 240$  нм и  $\lambda_{\max} \sim 270$  нм. Согласно литературным данным [3, 8, 14, 35, 43, 45-53] первая компонента ( $\lambda_{\max} \sim 240$  нм) соответствует полосам поглощения, характеризующим перенос заряда через связи  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ , а вторая ( $\lambda_{\max} \sim 270$  нм) характеризует перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам через связи  $\text{Mo}-\text{O}$ . Таким образом, на основании сравнения спектров возбуждения люминесценции для  $\alpha$ - и  $\beta'$ - модификаций  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  можно сделать вывод о наличии и разном вкладе двух принципиально разных механизмов возбуждения люминесценции: 1) непосредственное возбуждение люминесцентных центров (катионов  $\text{Eu}^{3+}$ ) и 2) через перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  группах к люминесцентным центрам по связям  $\text{Mo}-\text{O}$ .

В связи с этим для твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  с орторомбической структурой также были сняты спектры люминесценции при  $\lambda_{ex} = 270$  нм. Соответствующие спектры люминесценции твердых растворов  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) представлены на рисунке 78.

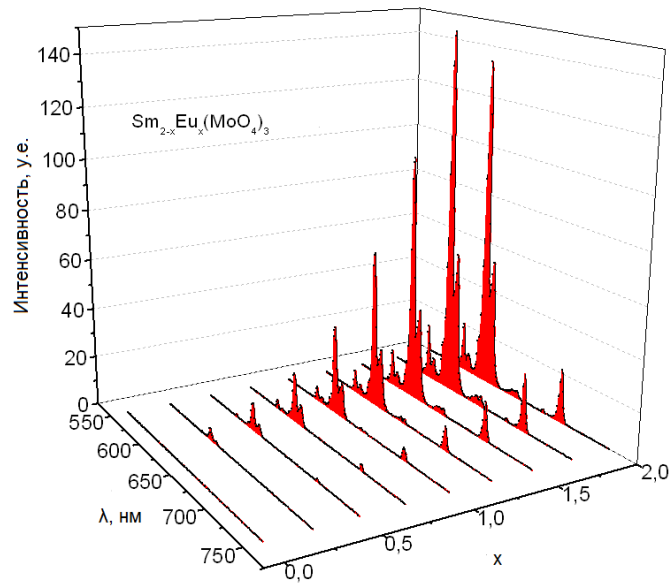


Рисунок 78 - Спектры люминесценции  $\beta$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм.

Сравнение зависимостей интенсивностей люминесценции моноклинных и орторомбических модификаций  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ), снятых при разных энергиях возбуждения ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм и  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм), в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ) приведено на рисунке 79. Как можно увидеть, при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм твердые растворы  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  являются более эффективными красными люминофорами, чем твердые растворы  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , причем наибольшей интенсивностью люминесценции обладают моноклинные модификации  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  со структурой искаженного шеелита (в области концентраций  $0.25 < x < 1.75$ ). Напротив, интенсивность люминесценции твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  практически не зависит от типа структуры, максимум интенсивности люми несценции для обеих модификаций наблюдается в диапазоне концентраций  $1.75 \leq x \leq 2$ . В то же время изменение длины волны возбуждения с  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм на  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм для  $\beta'$ -фаз  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  приводит к значительному увеличению интенсивности их люминесценции. Например, для соединения  $\beta'$ - $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{1,75}(\text{MoO}_4)_3$  интенсивность люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  увеличивается  $\sim$  в 1.5 раза и становится сравнима с интенсивностью люминесценции  $\alpha$ - $\text{Gd}_{0,75}\text{Eu}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм). Таким образом, выявленная зависимость интенсивности люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  для  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  при изменении длины волны возбуждения с  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм на  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм показывает, что механизм возбуждения люминесценции, связанный с

переносом заряда к люминесцентным центрам ( $\text{Eu}^{3+}$ ), для  $\beta'$ -модификаций является более эффективным, чем непосредственное возбуждение люминесцентных центров, как в случае моноклинных  $\alpha$ -фаз. Однако, с точки зрения использования этих соединений в качестве красных люминофоров в WLED (в силу того, что излучение полупроводников, входящих в состав WLED, происходит в области 300-400 нм) наиболее оптимальным составом среди твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}, 0 \leq x \leq 2$ ) является соединение  $\alpha\text{-Gd}_{0.75}\text{Eu}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ .

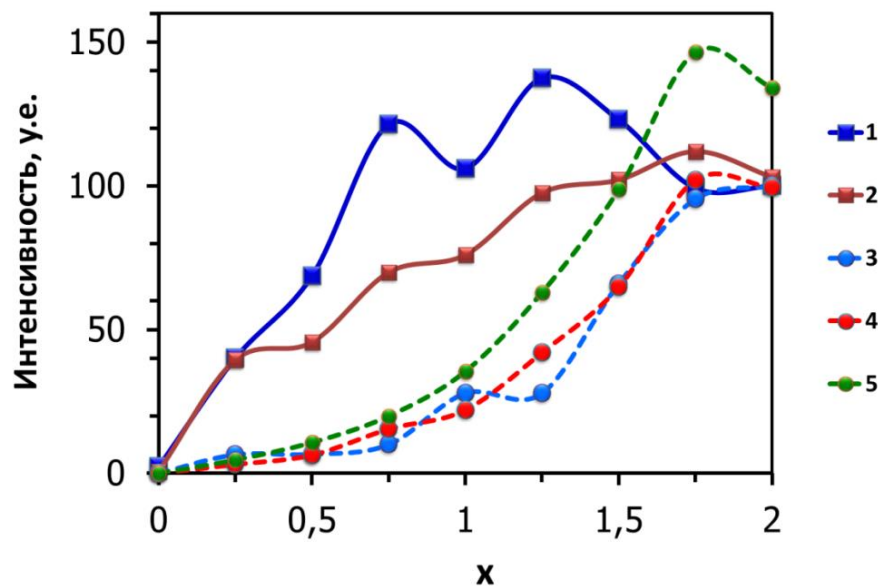


Рисунок 79 - Зависимости интенсивностей люминесценции  $\alpha$ -(1,4) и  $\beta'$  (2,3,5)-модификаций  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$  (1-2) и  $\text{Sm}$  (3-5)) в области перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ),  $\lambda_{ex} = 395$  нм (1-4) и  $\lambda_{ex} = 270$  нм (5). Точки соединены линиями для удобства восприятия.

### Заключение по главе 4.3.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены условия формирования катион-дефицитных твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в двух модификациях: моноклинной  $\alpha$ -модификации со структурой искаженного шеелита и орторомбической  $\beta'$ -модификации с нешеелитоподобной структурой. Установлено, что для получения соответствующих орторомбических модификаций необходимо применять резкое закалывание - из температуры отжига (1293 К) в комнатную температуру. Методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии показано наличие у  $R_2(\text{MoO}_4)_3$



( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) фазовых переходов I-ого рода из моноклинной  $\alpha$ - в орторомбическую  $\beta'$ -модификацию, причем в отличие от  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ , для которых  $\alpha \leftrightarrow \beta'$  переход является обратимым, для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$   $\alpha \rightarrow \beta'$  переход носит необратимый характер.

Исследование люминесцентных характеристик  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) показало, что данные соединения являются красными люминофорами, причем их свечение обусловлено переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Проведенные исследования выявили влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные свойства:

- 1) вне зависимости от катионного состава твердые растворы  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  являются более эффективными красными люминофорами, чем твердые растворы  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , причем наибольшей интенсивностью люминесценции обладают моноклинные модификации  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  со структурой искаженного шеелита (в области концентраций  $0.25 < x < 1.75$ ),
- 2) максимум интенсивности люминесценции твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  в области перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  катионов  $\text{Eu}^{3+}$  находится в диапазоне концентраций  $1.75 \leq x \leq 2$  и практически не зависит от типа структуры.

Также при изучении люминесцентных свойств было выявлено наличие двух механизмов возбуждения люминесценции для  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ):

- 1) прямое возбуждение люминесцентных центров (катионов  $\text{Eu}^{3+}$ ) при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм
- и 2) перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  группах к люминесцентным центрам через связи  $\text{Mo-O}$ . Для моноклинных  $\alpha$ -модификаций  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) преобладающим является первый механизм. Для орторомбических  $\beta'$ -модификаций на спектрах возбуждения люминесценции наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом в районе  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм, свидетельствующая о преобладании в них второго механизма. Согласно полученным данным максимум интенсивности люминесценции  $\beta'\text{-Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  находится в диапазоне концентраций  $1.75 \leq x \leq 2$ , однако, свечение этих люминофоров при  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм происходит значительно интенсивнее, чем при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм (~1.5 раза). То есть, перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  группах к

люминесцентным центрам через связи Mo–O играет значительную роль в улучшении люминесцентных характеристик в молибдатных системах с орторомбической структурой. В целом, с точки зрения использования этих соединений в качестве красных люминофоров для WLED наиболее оптимальным составом является соединение  $\alpha\text{-Gd}_{0.75}\text{Eu}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  со структурой искаженного шеелита.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Впервые на примере монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , выращенного методом Чохральского, среди шеелитоподобных соединений **обнаружено** формирование (3+2)D несоразмерно модулированной структуры. **Выявлены** особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в (3+2)D структуре  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ .
2. **Выявлено** наличие у  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  фазового перехода I-ого рода типа смещения, близкого к фазовому переходу II-ого рода, и методом импедансной спектроскопии **установлено** существование анизотропии проводимости по направлениям векторов  $c$  и  $a$  элементарной ячейки кристалла.
3. **Выявлено** влияние катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $R = \text{Gd}, \text{Nd}$ ) ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ). Впервые, на примере  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , несоразмерно модулированная структура **расшифрована** по методу дифракции электронов с прецессией электронного пучка.
4. **Выявлены** условия образования твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в двух различных модификациях: моноклинной  $\alpha$ -модификации со структурой искаженного шеелита и орторомбической  $\beta'$ -модификации с нешеелитоподобной структурой, и **выявлено** влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.
5. **Выявлен** характер фазовых переходов I-ого рода из моноклинной  $\alpha$ - в орторомбическую  $\beta'$ -модификацию для  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ): для  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$   $\alpha \leftrightarrow \beta'$  переход является обратимым, для  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$   $\alpha \rightarrow \beta'$  переход носит необратимый характер.
6. **Установлен** различный вклад двух принципиально разных механизмов возбуждения люминесценции  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в зависимости от типа структуры:
  - непосредственное возбуждение люминесцентных центров ( $\text{Eu}^{3+}$ ), предпочтительное для моноклинных  $\alpha$ -модификаций ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм);
  - возбуждение через перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  к катионам  $\text{Eu}^{3+}$  по связям Mo-O, предпочтительное для  $\beta'$ -модификаций ( $\lambda_{\text{ex}} = 270$  нм).

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный – Ленинград: Наука, 1986.
2. Cavalli E. Spectroscopy and excited states dynamics of Tb<sup>3+</sup>-doped KLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals / E. Cavalli, P. Boutinaud, T. Cucchiatti, M. Bettinelli // Opt. Mater. (Amst). – 2009. – Т. 31 – № 3 – 470–473с.
3. Neeraj S. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Gd, Y, Bi) / S. Neeraj, N. Kijima, A. Cheetham // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Т. 387 – № 1-3 – 2–6с.
4. Su Y. Synthesis and Optimum Luminescence of CaWO<sub>4</sub>-Based Red Phosphors with Codoping of Eu<sup>3+</sup> and Na<sup>+</sup> / Y. Su, L. Li, G. Li // Chem. Mater. – 2008. – Т. 20 – № 19 – 6060–6067с.
5. Xie A. Red emitting tungsto-molybdate phosphor for near-ultraviolet light-emitting diodes-based solid-state lighting / A. Xie, W. Yang, M. Zhang // Sci. China Physics, Mech. Astron. – 2012. – Т. 55 – № 7 – 1229–1234с.
6. Xie A. Synthesis and luminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for white LEDs / A. Xie, X. Yuan, F. Wang, Y. Shi, J. Li, L. Liu, Z. Mu // J. Alloys Compd. – 2010. – Т. 501 – № 1 – 124–129с.
7. Xu L. Synthesis and Properties of Eu<sup>3+</sup> Activated Strontium Molybdate Phosphor / L. Xu, Y. Zhiping, G. Li, G. Qinglin, H. Sufang, L. Panlai // J. Rare Earths – 2007. – Т. 25 – № 6 – 706–709с.
8. Zeng Q. Luminescence of Eu<sup>3+</sup>-activated tetra-molybdate red phosphors and their application in near-UV InGaN-based LEDs / Q. Zeng, P. He, H. Liang, M. Gong, Q. Su // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Т. 118 – № 1 – 76–80с.
9. Zhu C. Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications / C. Zhu, X. Liang, Y. Yang, G. Chen // J. Lumin. – 2010. – Т. 130 – № 1 – 74–77с.
10. Zolotova E.S. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-Ce<sub>2/3</sub>MoO<sub>4</sub> scheelite-like solid solutions / E.S. Zolotova, L.N. Trushnikova, B.M. Ayupov, V.V. Sokolov, V.A. Daletskii // Inorg. Mater. – 2009. – Т. 45 – № 4 – 432–435с.
11. Li L. Synthesis and luminescent properties of high brightness MRE(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Li, Na, K; RE = Gd, Y, Lu) red phosphors for white LEDs / L. Li, J. Zhang, W. Zi, S. Gan, G. Jia, H. Zou, X. Xu // Solid State Sci. – 2014. – Т. 29 – 58–65с.

12. He X. Luminescent properties and application of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  red-emitting phosphor with pseudo-pompon shape for solid-state lighting / X. He, M. Guan, Z. Li, T. Shang, N. Lian, Q. Zhou // *J. Rare Earths* – 2010. – T. 28 – № 6 – 878–882c.
13. Shao Q. Photoluminescence studies of red-emitting  $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$  as a near-UV or blue convertible phosphor / Q. Shao, H. Li, K. Wu, Y. Dong, J. Jiang // *J. Lumin.* – 2009. – T. 129 – № 8 – 879–883c.
14. Yi L.  $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  as a promising red phosphor for light-emitting diode application / L. Yi, L. Zhou, Z. Wang, J. Sun, F. Gong, W. Wan, W. Wang // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – T. 10 – № 1 – 208–213c.
15. Haque M.M. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $M\text{La}_2(\text{MoO}_4)_4$  based ( $M = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  and  $\text{Ca}$ ) novel red-emitting phosphors / M. M. Haque, D.-K. Kim // *Mater. Lett.* – 2009. – T. 63 – № 9-10 – 793–796c.
16. Yu-Ling Y. Co-precipitation synthesis and photoluminescence properties of  $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ln}_y)\text{MoO}_4: x\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) red phosphors / Y. Yu-Ling, L. Xue-Ming, F. Wen-Lin, L. Wu-Lin, T. Chuan-Yi // *J. Alloys Compd.* – 2010. – T. 505 – № 1 – 239–242c.
17. Cao F.B. Investigation of red-emission phosphors  $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mo},\text{W})\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  crystal structure, luminous characteristics and calculation of  $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^5\text{D}^0$  quantum efficiency / F.B. Cao, L.S. Li, Y.W. Tian, Y.J. Chen, X.R. Wu // *Thin Solid Films* – 2011. – T. 519 – 7971–7976c.
18. Arakcheeva A. The luminescence of  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$  scheelites depends on the number of Eu-clusters occurring in their incommensurately modulated structure / A. Arakcheeva, D. Logvinovich, G. Chapuis, V. Morozov, S.V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, P. Pattison // *Chem. Sci.* – 2012. – T. 3 – № 2 – 384c.
19. Morozov V.A.  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ : An incommensurately modulated scheelite-type structure / V.A. Morozov, A.V. Mironov, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, O.M. Basovich, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo // *J. Solid State Chem.* – 2006. – T. 179 – № 4 – 1183–1191c.
20. Morozov V.A. Influence of the Structure on the Properties of  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  Red Phosphors / V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, O.I. Lebedev, N.Gauquelin, J.Verbeeck, J. Hadermann, G. Van Tendeloo // *Chem. Mat.* – 2014. – T. 26 – 3238 – 3248c.

21. Wang Z. Growth and spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>Gd<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal / Z. Wang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Т. 509 – № 6 – 2815–2818с.
22. Zhu H. Polarized spectral characterization and laser demonstration of Nd<sup>3+</sup>:Li<sub>2</sub>Gd<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> crystal / H. Zhu, Y. Lin, Y. Chen, X. Gong, Q. Tan, L. Zundu, Y. Huang // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Т. 102 – № 6 – 063104с.
23. Шуберт Ф.Е. Светодиоды / Ф. Е. Шуберт – Москва: Физмалит, 2008.
24. Katayama K. ZnSe-based white LEDs / K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine, T. Shirakawa // *J. Cryst. Growth* – 2000. – Т. 214-215 – 1064–1070с.
25. Tomaa O. Optical, morphological and electrical studies of thermally vacuum evaporated CdTe thin films for photovoltaic applications / O. Tomaa, L. Iona, M. Girtanb, S. Antohe // *Sol. Energy* – 2014. – Т. 108 – 51–60с.
26. Yen W.M. Practical Applications of Phosphors / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto – New York: CRC Press, 2007.
27. George N.C. Phosphors for Solid-State White Lighting / N.C. George, K.A. Denault, R. Seshadri // *Ann. Rev. Mat. Research* – 2013. – Т. 43 – 481–501с.
28. Yen W.M. Inorganic Phosphors, Compositions, Preparation and Optical Properties / W. M. Yen, M. J. Weber – New York: CRC Press, 2004.
29. Lu Z. Synthesis and luminescence properties of red-emitting phosphors NaY<sub>0.87</sub>Eu<sub>0.13</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>1.2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub> / Z. Lu, T. Wanjun // *Physica B* – 2011 – Т.406 – 2901–2903с.
30. Ye S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang // *Mater. Sci. Eng. R Reports* – 2010. – Т. 71 – № 1 – 1–34с.
31. Guo X. Photon-recycling semiconductor light-emitting diode / X. Guo, G. W. Graff, E. F. Schubert // *IEDM Tech. Dig.* – 1999. – 600с.
32. ГК «РоснаноТех». Дорожная карта «Использование нанотехнологий в производстве светодиодов»/ 2010. – 11с.
33. Yen W.M. Fundamental phosphors / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto – New York: CRC Press: Taylor and Francis Group, 2007.

34. Bao X. Color tunable phosphor  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  via energy transfer of  $\text{MoO}_4^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  dependent on morphology and doping concentration / X. Bao, S. Zhou, J. Wang, L. Zhang, S. Huang, Y. Pan // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – T. 48 – № 3 – 1034–1039c.
35. Dutta P.S.  $\text{Eu}^{3+}$  Activated Molybdate and Tungstate Based Red Phosphors with Charge Transfer Band in Blue Region / P.S. Dutta, A. Khanna // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2012. – T. 2 – № 2 – R3153–R3167c.
36. Wang Y. Crystallization and photoluminescence properties of  $\alpha\text{-RE}_2(\text{WO}_4)_3$  ( $\text{RE}$ : Gd, Eu) in rare-earth tungsten borate glasses / Y. Wang, T. Honma, T. Komatsu // *Opt. Mater. (Amst.)*. – 2013. – T. 35 – № 5 – 998–1003c.
37. Yu F. Low temperature synthesis and photoluminescent properties of  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor with uniform micro-assemblies / F. Yu, J. Zuo, Z. Zhao, C. Jiang, Q. Yang // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – T. 46 – № 9 – 1327–1332c.
38. Zhang J. Self-assembled  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  hierarchical superstructures: Facile sonochemical route synthesis and tunable luminescent properties / J. Zhang, L. Li, W. Zi, N. Guo, L. Zou, S. Gan, G. Ji // *J. Phys. Chem. Solids* – 2014. – T. 75 – № 7 – 878–887c.
39. Deng K. Efficient red-emitting phosphor for near-ultraviolet-based solid-state lighting / K. Deng, T. Gong, Y. Chen, C. Duan, M. Yin // *Opt. Lett.* – 2011. – T. 36 – № 23 – 4470c.
40. Guo C. Preparation of phosphors  $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  and  $\text{Ag}$ ) by sol-gel method / C. Guo, S. Wang, T. Chen, L. Luan, Y. Xu // *Appl. Phys. A* – 2008. – T. 94 – № 2 – 365–371c.
41. Wang S.-F. Structural Characterization and Luminescent Properties of a Red Phosphor Series:  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $x = 0.4-2.0$ ) / S.-F. Wang, K. Koteswara Rao, Y.-R. Wang, Y.-F. Hsu, S.-H. Chen, Y.-C. Lu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – T. 92 – № 8 – 1732–1738c.
42. Wolfbeis O.S. Lanthanide luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects / O.S. Wolfbeis, P. Hanninen, H. Harma – London: Springer Series on Fluorescence, 2011.
43. Cao F. Novel red phosphors for solid-state lighting:  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{La}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$  / F. Cao, Y. Tian, Y. Chen, L. Xiao, Q. Wu // *J. Alloys Compd.* – 2009. – T. 475 – № 1-2 – 387–390c.
44. Kim T. Potential red phosphor for UV-white LED device / T. Kim, S. Kang // *J. Lumin.* – 2007. – T. 122-123 – 964–966c.

45. Geng X. -J. Luminescence properties and energy transfer process of  $\text{Sm}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  co-doped molybdate red-emitting phosphors by hydrothermal method / X.-J. Geng, Y.-W. Tian, Y.-J. Chen, L.-J. Xiao, Y. Xie // *Appl. Phys. B* – 2012. – T. 107 – № 1 – 177–181c.
46. Hou Z. Fabrication and luminescence properties of one-dimensional  $\text{CaMoO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) nanofibers via electrospinning process. / Z. Hou, R. Chai, M. Zhang, C. Zhang, P. Chong, Z. Xu, G. Li, J. Lin // *Langmuir* – 2009. – T. 25 – № 20 – 12340–8c.
47. Huo J. Preparation of one-dimensional  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y:\text{Eu}^{3+}$  amorphous materials by multiple irradiations and in polymeric gels / J. Huo, Y. Zheng, Q. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2014. – T. 244 – 350–354c.
48. Kang F. A new study on the energy transfer in the color-tunable phosphor  $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ . / F. Kang, M. Peng // *Dalton Trans.* – 2014. – T. 43 – № 1 – 277–84c.
49. Khanna A. Narrow spectral emission  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  phosphor crystals for white light emitting diodes / A. Khanna, P.S. Dutta // *J. Solid State Chem.* – 2013. – T. 198 – 93–100c.
50. Liu Z. Energy transfer and electron–phonon coupling properties in  $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$  phosphor / Z. Liu, Q. Meng, H. Liu, C. Yao, Q. Meng, W. Liu, W. Wang // *Opt. Mater. (Amst).* – 2013. – T. 36 – № 2 – 384–389c.
51. Meert K.W. Energy transfer in  $\text{Eu}^{3+}$  doped scheelites: use as thermographic phosphor. / K.W. Meert, V.A. Morozov, A.M. Abakumov, J. Hadermann, D. Poelman, P. F. Smet // *Opt. Express* – 2014. – T. 22 Suppl 3 – № May – A961–72c.
52. Wan J. Energy transfer and colorimetric properties of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  phosphors / J. Wan, L. Cheng, J. Sun, H. Zhong, X. Li, W. Lu, Y. Tian, H. Lin, B. Chen // *J. Alloys Compd.* – 2010. – T. 496 – № 1-2 – 331–334c.
53. Zhao X. Novel  $\text{Eu}^{3+}$ -doped red-emitting phosphor  $\text{Gd}_2\text{Mo}_3\text{O}_9$  for white-light-emitting-diodes (WLEDs) application / X. Zhao, X. Wang, B. Chen, Q. Meng, W. Di, G. Ren, Y. Yang // *J. Alloys Compd.* – 2007. – T. 433 – № 1-2 – 352–355c.
54. Zhou X. Luminescence properties and energy transfer of host sensitized  $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$  green phosphors / X. Zhou, X. Yang, T. Xiao, K. Zhou, T. Chen, H. Yan, Z. Wang // *J. Rare Earths* – 2013. – T. 31 – № 7 – 655–659c.
55. Liu X. Synthesis and photoluminescence characteristics of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  phosphors / X. Liu, W. Xiang, F. Chen, Z. Hu, W. Zhang // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – T. 48 – № 2 – 281–285c.



56. Deng Y. Synthesis and photoluminescence characteristics of  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Sm, Er$  and  $Dy$ )-doped  $BaGd_2(MoO_4)_4$  phosphors / Y. Deng, S. Yi, Y. Wang, J. Xian // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2014. – Т. 36 – № 8 – 1378–1383с.
57. Earnshaw A. *Chemistry of the Elements* / Butterworth&Heinemann, 1997. Изд. 2-ое – 1002–1039с.
58. Cascales C. The optical spectroscopy of lanthanides  $R^{3+}$  in  $ABi(XO_4)_2$  ( $A = Li, Na$ ;  $X = Mo, W$ ) and  $LiYb(MoO_4)_2$  multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder / C. Cascales, A.M. Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo // *Opt. Mater. (Amst)*. – 2005. – Т. 27 – 1672–1680с
59. Errandonea D. Pressure effects on the structural and electronic properties of  $ABX_4$  scintillating crystals / D. Errandonea, F.J. Manjón // *Prog. Mater. Sci.* – 2008. – Т. 53 – № 4 – 711–773с.
60. Kuzmicheva G.M. Structural features of phases  $(Na_{0.5}R_{0.5})MO_4$  and  $(Na_{0.5}R_{0.5})MO_4:R'$  ( $R = Gd, La$ ;  $R' = Er, Tm, Yb$ ;  $M = W, Mo$ ) of the scheelite family / G.M. Kuzmicheva, A.V. Eremin, V.B. Rybakov, K.A. Subbotin, E.V. Zharikov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2009. – Т. 54 – № 6 – 854–863с.
61. Tomaszewicz E. Thermal and magnetic properties of new scheelite type  $Cd_{1-3x}□_xGd_{2x}MoO_4$  ceramic materials / E. Tomaszewicz, E. Filipek, H. Fuks, J. Typek // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2014. – Т. 34 – № 6 – 1511–1522с.
62. Zhou M. Photoelectrodes Based upon  $Mo:BiVO_4$  Inverse Opals for Photoelectrochemical Water Splitting / M. Zhou, J. Bao, Y. Xu, J. Zhang, J. Xie, M. Guan, C. Wang, L. Wen, Y. Lei, Y. Xie // *ACS Nano* – 2014. – Т. 8 – № 7 – 7088–98с.
63. Zhao C. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness  $Eu^{3+}$ -doped  $M_2Gd_4(MoO_4)_7$  ( $M = Li, Na$ ) red phosphors / C. Zhao, X. Yin, F. Huang, Y. Hang // *Journal of Solid State Chemistry* – 2011 – Т. 184 – 3190–3194с.
64. Клевцова Р.Ф. Получение и структура кристаллов калий-европиевого молибдата,  $KEu(MoO_4)_2$  / Р.Ф. Клевцова, Л.П. Козеева, П.В. Клевцов // *Кристаллография* – 1974. – Т. 19 – № 1 – 89–94с.
65. Volkov V. Growth, Structure, and Evaluation of Laser Properties of  $LiYb(MoO_4)_2$  Single Crystal / V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo // *Chem. Mater.* – 2005. – Т. 17 – 291–300с.
66. C. Cascales. Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of  $Yb^{3+}$ -doped  $NaGd(WO_4)_2$  / C. Cascales, M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters,

- K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupre, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov // *Phys. Rev. B* – 2006. – Т. 74 – 174114с.
67. Hanuza J. Structure and vibrational dynamics of tetragonal  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  scheelite crystal / J. Hanuza A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas // *Vibrational Spectroscopy* – 1996. – Т. 12 – 25-36с.
68. Трунов В.К. О новых модификациях двойных молибдатов калия и р.з.э. (Тм-Lu) / В.К. Трунов, О.В. Кудин // *Журн. неорганич. химии.* – 1974. – Т. 19 – №11 – 3189-3190с.
69. Morozov V.A.  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ : a new incommensurate modulated structure in the scheelite family / V.A. Morozov, A.V. Arakcheeva, G. Chapuis, N. Guiblin, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo // *Chem. Mater.* – 2006. – Т. 18 – 4075-4082с.
70. Arakcheeva A. The incommensurately modulated and partially ordered  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , a new scheelite-like structure / A. Arakcheeva, P. Pattison, G. Chapuis, M. Rossell, A. Filaretov, V. Morozov, G. Van Tendeloo // *Acta Cryst. B* – 2008. –Т.64 – 160–171с.
71. Nassau K. A Comprehensive Study of Trivalent Tungstates and Molybdates of the Type  $L_2(\text{MO}_4)_3$  / K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 1965 – Т. 26 – №12 – 1805- 1816с.
72. Jamieson P.B. Crystals structure of the transition-metal molybdates and tungstates, paramagnetic  $\alpha\text{-Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  / P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1969. – Т. 50 – 86-94с.
73. Schustereit T. Defect Scheelite-Type Lanthanoid(III) Ortho-Oxomolybdates(VI)  $\text{Ln}_{0.667}(\text{MoO}_4)$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{and Sm}$ ) and Their Relationship to Zircon and the  $\text{NaTi}$ -Type Structure / T. Schustereit, S.L. Müller, T. Schleid, I. Hartenbach // *Crystals* – 2011. –Т. 1 – 244-253с.
74. Jeitschko W. Crystal structure of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ , a new ordered defect Scheelite type / W. Jeitschko // *Acta Crystallographica B* – 1973. – Т. 29 – 2074-2081с.
75. Brixner L. H. Precision parameters of some  $\text{Ln}_2(\text{MO}_4)_3$ -type rare earth molybdates / L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight, M.S. Liciš // *Materials Res. Bull.* – 1971. – Т. 6 – 545–554с.
76. Martinez-Garcia J. Validating the model of a (3+1)-dimensional incommensurately modulated structure as generator of a family of compounds for the  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  scheelite structure / J. Martinez-Garcia, A. Arakcheeva, P. Pattison, V. Morozov, G. Chapuisa // *Philosophical Magazine Letters* – 2009. – Т. 89. – 257с.

77. Hartenbach I. Z. Die Kristallstruktur von Samarium-Sesquimolybdat  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  / I. Z. Hartenbach // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – T. 634 – 2044-2044c.
78. Logvinovich D. Crystal Structure and Optical and Magnetic Properties of  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  / D. Logvinovich, A. Arakcheeva, P. Pattison, S. Eliseeva, P. Tome, I. Marozau, G. Chapuis // *Inorg. Chem.* – 2010. – T. 49 – 1587–1594c.
79. Keve E.T. Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic beta- $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates / E.T. Keve, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1971. – T. 54 – 3185-3194c.
80. Jeitschko W. A comprehensive X-ray study of the ferroelectric-ferroelastic and paraelectric-paraelastic phases of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  / W. Jeitschko // *Acta Crystallographica B* – 1972. – T. 28 – 60-76c.
81. Marinkovic B.A. Negative thermal expansion in  $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, R.R. de Avillez, F. Rizzo // *Solid State Sci.* – 2005. – T. 7 – № 11 – 1377–1383c.
82. Gates S.D. Polymorphism in yttrium molybdate  $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / S.D. Gates, C. Lind // *Solid State Chem.* – 2007. – T. 180 – 3510–3514c.
83. Huang Q. Preparation of Tetragonal Defect Scheelite-Type  $\text{RE}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{RE} = \text{La}$  to  $\text{Ho}$ ) by Precipitation Method / Q. Huang, J.Z. Xu, W. Li // *Solid State Ionics* – 1989. – T. 32-33 – №1 – 244–249c.
84. Brixner L.H. Cell Dimensions of the Molybdates  $\text{La}_2(\text{MO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MO}_4)_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{MO}_4)_3$  and  $\text{Nd}_2(\text{MO}_4)_3$  / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licitis // *Solid State Chem. Ionics* – 1972. – T. 5 – 247-249c.
85. Boulahya K. Synthesis, structural and magnetic characterization of a new scheelite related compound:  $\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / K. Boulahya, M. Parrasand, J. M. González-Calbet // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – T. 5 – 967–970c.
86. Abrahams S.C. Ferroelectric-ferroelastic  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ , Crystal structure; temperature dependence from 298 K through the transition at 436 K to the antiferroelectric-paraelastic phase at 523 K / S.C. Abrahams, C. Svensson, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1980. – T. 72 – 4278-4285c.
87. Abrahams S.C. Ferroelectric-ferroelastic  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ , Room temperature crystal structure of the transition-metal molybdates / S.C. Abrahams, C. Svensson, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1979. – T. 71 – 5191-5195c.

88. Nassau K. Structural and phase relationships among trivalent tungstates and molybdates / K. Nassau, J.W. Shiever, E.T. Keve // *Solid State Chem.* – 1971. – Т. 3 – 411-419с.
89. Трунов В.К. Рентгенографическое исследование молибдата и вольфрамата скандия / В.К. Трунов, Н.П. Аношина, Л.Н. Комиссарова // *Журн. неорганической химии* – 1967. – Т. 12 – 2856-2857с.
90. Theobald F. R. Redetermination of the crystal structure of alpha  $\text{Bi}_2\text{O}_{3.3}\text{MoO}_3$  by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene / F.R. Theobald, A. Laarif // *Materials Research Bulletin* – 1985. – Т. 20 – 653-665с.
91. Van den Elzen A.F. The crystal structure of  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$  / A.F. van den Elzen, G.D. Rieck // *Acta Crystallographica* – 1973. – Т. 29 – 2433-2436с.
92. Шмытько И.М. Структурные аспекты твердофазной аморфизации в монокристаллах  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  / И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, В.В. Сеницын, Б.С. Редькин, Е.Г. Понятовский // *ФТТ* – 2007. – Т. 49 – 891с.
93. Bacq O. L. Pressure-induced amorphization mechanism in  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  / O. Le Bacq, D. Machon, D. Testemale, A. Pasturel // *Phys. Rev. B* – 2011. – Т. 83 – 214101с.
94. Киселёв А.П. Эволюция спектральных характеристик при отжиге аморфного молибдата европия / А.П. Киселёв, С.З. Шмурак, Б.С. Редькин, В.В. Сеницын, И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Е.Г. Понятовский // *ФТТ* – 2006. – Т. 48 – 1458с.
95. Lucazeau G. Polarized Raman spectra of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  in its orthorhombic structure / G. Lucazeau, D. Machon. // *J. Raman Spectrosc.* – 2006. – Т. 37 – 189–201с.
96. Guo W. Spectroscopic analysis and laser performance of  $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / W. Guo, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, Y. Huang // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – Т. 41 – № 11 – 115409с.
97. Huang X. Growth, thermal and spectroscopic characteristics of  $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / X. Huang, G. Wang // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – Т. 41 – № 22 – 225401с.
98. Kuz'micheva G.M. Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals  $\text{Er}$ ,  $\text{Ce}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Yb}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  / G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, K. A. Subbotin, V.B. Rybakov, E.V. Zharikov // *J. Cryst. Growth* – 2005. – Т. 275 – 1835с.
99. Lu X. Thermal, optical and spectroscopic assessment of  $\text{Yb}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  single crystal as a potential diode pumped laser near  $1.04 \mu\text{m}$  / X. Lu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, B. Wu, C. Tu // *Solid State Commun.* – 2008. – Т. 146 – № 7-8 – 287–292с.

100. Рыбакова Т.П. Системы молибдат натрия–молибдат р.з.э. / Т.П. Рыбакова, В.К. Трунов // Журн. неорган. химии – 1974. – Т. 19 – № 6 – 1631–1636с.
101. Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты Li и Na и р.з.э. со структурой шеелита / В.К. Трунов, А.А. Евдокимов, Т.П. Рыбакова, Т.А. Березина // Журн. неорган. химии – 1979. – Т. 24 – № 1 – 168-175с.
102. De Wolff P.M. The space groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation / P.M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner // Acta Cryst. A – 1981. – Т. 37 – 625-636с.
103. Болотина Н.Б. Рентгеноструктурный анализ модулированных фаз. Обзор / Н.Б. Болотина // Структура неорганических соединений – 2007. – Т. 52 – № 4 – 649–661с.
104. Lukacevic E. Neutron powder diffraction study of the structure of the compound  $\text{Li}_{0.3125}\text{La}_{0.5625}\text{MoO}_4$  / E. Lukacevic, A. Santoro, R. S. Roth // Solid State Ionics – 1986. – Т. 792 – № 18–19 – 922с.
105. Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты. Вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов // Москва: Наука, 1991.
106. Macalik L. Optical Spectra of Neodymium and Europium Tungstates and Molybdates / L. Macalik, J. Hamuza, J. Legendziewicz // Acta Physica Polonica A – 1993. – Т. 84 – № 5 – 909-916с.
107. Li X. Synthesis and luminescent properties of  $\text{CaMoO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{R}^+$  ( $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) / X. Li, Z. Yang, L. Guan, J. Guo, Y. Wang, Q. Guo // Journ. Alloys Comp. – 2009. – Т. 478 – 684–686с.
108. Redkin B.S. Investigation of the growth conditions of gadolinium molybdate crystals / B.S. Redkin, V.N. Kurlov, I.S. Petkov, S.N. Rossolenko // Journal of Crystal Growth – 1990. – Т. 104 – 77-79с.
109. Tomaszewicz E. New cadmium and rare earth metal tungstates with the scheelite type structure / E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks // Journal of Rare Earths – 2009. – Т. 27 – № 4 – 569-573с.
110. Song J. Morphology-controlled synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped calcium molybdate red phosphors via a facile room temperature precipitation route / J. Song, L. Xu, H. Li, Y. Wang, D. He, H. Jiao // Powder Technol. – 2014. – Т. 254 – № 3 – 527–537с.

111. Liao J. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors / J. Liao, D. Zhou, B. Yang, R. Liu, Q. Zhang, Q. Zhou // *J. Lumin.* – 2013. – Т. 134 – 533–538с.
112. Pan Y.X. Comparative investigation on nanocrystal structure and luminescence properties of gadolinium molybdates codoped with  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  / Y.X. Pan, Q.Y. Zhang, Z.H. Jiang // *J. Fluoresc.* – 2007. – Т. 17 – № 4 – 444–451с.
113. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный – Ленинград: Наука, 1986.
114. Redkin B.S. Growth of rare-earth molybdate crystals / B.S. Redkin, V. N. Kurlov, I.S. Petkov, S.N. Rossolenko // *Ferroelectrics* – 1992. – Т. 133 – 289–294с.
115. Sangeeta D.G. Growth and characterization of  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  crystals / D.G. Sangeeta, A.K. Desai, S.C. Singh // *Journal of Crystal Growth* – 2010. – Т. 310 – 2815–2819с.
116. Strukova G.K. Synthesis of charge with the growth of REM Crystals / G.K. Strukova, B.S. Redkin // *Ferroelectrics* – 1992. – Т. 130 – 333-340с.
117. Wang A. Recent advances in strontium tungstate scheelite material / A. Wang, C. Wang, G. Jia // *Front. Chem. China* – 2010. – Т. 5 – №1 – 61-70с.
118. Bihui H. Paramagnetic anisotropy of  $\text{CdGd}_2(\text{WO}_4)_{4-\delta}$  single crystal / H. Bihui, W. Ling, S. Guifang, L. Guoqing, W. Jivou // *Journal of Rare-earths* – 2007. Т. 25 – 27-30с.
119. Zhao D. Growth and spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  crystal / D. Zhao, Z.B. Lin, G.F. Wang // *Materials Research Innovations* – 2006. Т. 10 – №4 – 415-417с.
120. Güell F. Blue luminescence in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  single crystals / F. Güell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, J. Massons // *J. Lumin.* – 2004. – Т. 106 – № 2 – 109-114с.
121. Xie H. Growth and characterization of Nd- and Cr-doped  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  single crystal / H. Xie, D. Shena, X. Wanga, G. Shen // *Journal of Crystal Growth* – 2008. – Т. 310 – 2550-2554с.
122. Wang Z. Growth and optical properties of  $\text{Ho}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / Z. Wang, X. Li, G. Wang, M. Song, Q. Wei, G. Wang, X. Long // *Optical Materials* – 2008. – Т. 30 – 1873-1877с.

- 123.** Grabtchikov A.S. All solid-state diode-pumped Raman Laser with self-frequency conversion / A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinetskii, V.A. Orlovich, G.I. Ryabtsev, A.A. Demidovich // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – T. 75 – 3742-3744c.
- 124.** Huang Y. The optical and electrical properties in Nd<sup>3+</sup> doped lead tungstate single crystals / Y. Huang, H.J. Seo, W. Zhu // *J Mater Sci.* – 2007. – T. 42 – 5421-5425c.
- 125.** Gao S. Growth and spectroscopic investigations of a new laser crystal Yb<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>Gd<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> / S. Gao, Z. Zhu, Y. Wang, Z. You, J. Li, H. Wang, C. Tu // *Opt. Mater. (Amst).* – 2013. – T. 36 – №2 – 505-508c.
- 126.** Liao J. Photoluminescence properties of NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors prepared by sol-gel method / J. Liao, H. Huang, H. You, X. Qiu, Y. Li, B. Qiu, H.-R. Wen // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – T. 45 – №9 – 1145-1149c.
- 127.** Meng F. Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> in gadolinium molybdate β'-Gd<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> phosphors / F. Meng, X. Zhang, S.I. Kim, Y.M. Yu, H.J. Seo // *Optik (Stuttg).* – 2014. – T. 125 – №14 – 3578-3582c.
- 128.** Gao X. Luminescent properties of KGd<sub>1-x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> and KGd<sub>1-x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2-y</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>:Eu<sub>x</sub><sup>3+</sup> phosphors in UV-VUV regions / X. Gao, Y. Wang, D. Wang, B. Liu // *J. Lumin.* – 2009. – T. 129 – №8 – 840-843c.
- 129.** Wang X. Luminescence investigation of Eu<sup>3+</sup>-Sm<sup>3+</sup> co-doped Gd<sub>2-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Sm<sub>y</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors as red phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode / X. Wang, Y. Xian, G. Wang, J. Shi, Q. Su, M. Gong // *Optical Materials* – 2007. – T. 30 – №4 – 521-526c.
- 130.** Chiu C.-H. Synthesis and Luminescence Properties of Intensely Red-Emitting M<sub>5</sub>Eu(WO<sub>4</sub>)<sub>4-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (M = Li, Na, K) Phosphors / C.-H. Chiu, C.-H. Liu, S.-B. Huang, T.-M. Chen // *Journal of The Electrochemical Society* – 2008. – T. 155 – №3 – 171-178c.
- 131.** Lu Z. Synthesis and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-activated NaLa(MoO<sub>4</sub>)(WO<sub>4</sub>) phosphor / Z. Lu, T. Wanjun // *Ceramics International* – 2012. – T. 38 – 837-840c.
- 132.** Xie A. Photoluminescence characteristics of energy transfer between Eu<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> in LiEu<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub> / A. Xie, X.M. Yuan, Y. Shi, et al. // *J Am Ceram Soc* – 2009. – T. 92 – №10 – 2254-2258c.

133. Takai S. Ionic conduction properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+\delta}$  ( $M = \text{Pr}, \text{Tb}$ ) / S. Takai, K. Sugiura, T. Esaka // *Mat. Res. Bul.* – 1999. – Т. 34 – №2 – 193-202с.
134. Zhang G.G. Dielectric relaxation study of  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{MoO}_{4+\delta}$  ( $x = 0-0.3$ ) oxide-ion conductors / G.G. Zhang, Q.F. Fang, X.P. Wangand, Z.G. Yi // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2003. – Т. 15 – 4135-4142с.
135. Jena P. Preparation, characterization and electrical conductivity studies of nanocrystalline scheelite  $\text{Ba}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MoO}_{4+\delta}$  / P. Jena, N. Nallamuthu, M. Venkatswarulu, N. Satyanarayana // *Ceram. Int.* – 2014. – Т. 40 – №1 – 2349-2358с.
136. Яо Н. Справочник по микроскопии для нанотехнологии / Н. Яо, Ч.Л. Ван – Москва: Научный мир, 2011.
137. Strukov B. Specific Heat Behaviour in Real Ferroelectric Crystals / B. Strukov, I. Shnidshtein, A. Onodera // *Ferroelectrics* – 2008. – Т. 363 – №1 – 27-38с.
138. Neiman A.Ya. The Nature and the Mechanism of Ion Transfer in Tungstates  $\text{Me}^{2+}\{\text{WO}_4\}$  (Ca, Sr, Ba) and  $\text{Me}^{3+}_2\{\text{WO}_4\}_3$  (Al, Sc, In) According to the Data Acquired by the Tubandt Method / A.Ya. Neiman, N.N. Pestereva, Y. Zhou, D.O. Nechaev, E.A. Koteneva, K. Vanec, B. Higgins, N.A. Volkova, I.G. Korchuganova // *Rus. J. Electrochem.* – 2013. – Т. 49 – №9 – 895-907с.
139. Kruglyashov A.L. Ionic conductivity of compounds in the system  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$  / A.L. Kruglyashov, E.M. Skou // *Solid State Ionics* – 1988. – Т. 28-30 – №1 – 233-236с.
140. Van Smaalen S. Equivalence of superspace groups / S. Van Smaalen, B.J. Campbell, H.T. Stokes // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 2013. – Т. 69 – 75-90с.
141. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst. Sect. A.* – 1976. – Т. 32 – 751-767с.
142. Abakumov A.M. Cation Ordering and Flexibility of the  $\text{BO}_4^{2-}$  Tetrahedra in Incommensurately Modulated  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) Scheelites / A.M. Abakumov, V.A. Morozov, A.A. Tsirlin, J. Verbeeck, J. Hadermann // *Inorg. Chem.* – 2014. – Т. 53 – 9407–9415с.



## 7. СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>EDX</b> ( <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )	рентгеновская флуоресцентная спектрометрия
<b>HAADF-STEM</b> ( <i>high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy</i> )	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах
<b>HRTEM</b> ( <i>high resolution transmission electron microscopy</i> )	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
<b>pc-WLED</b> ( <i>phosphor-converted WLED</i> )	светодиод, излучающий белый свет, на основе люминофоров, преобразующих энергию излучения полупроводника
<b>PED</b> ( <i>precession electron diffraction</i> )	дифракция электронов с прецессией электронного пучка
<b>RGB</b> ( <i>red-green-blue</i> )	красный, зеленый и синий люминофоры
<b>WLED</b> ( <i>white light emitted diode</i> )	светодиод, излучающий белый свет
<b>ГВГ</b>	генерация второй оптической гармоники
<b>ДСК</b>	дифференциальная сканирующая калориметрия
<b>МНК</b>	метод наименьших квадратов
<b>СЭМ</b>	сканирующая электронная микроскопия
<b>РСА</b>	рентгеноструктурный анализ
<b>РФА</b>	рентгенофазовый анализ
<b>РФС</b>	рентгеновская флуоресцентная спектрометрия
<b>ТГ</b>	термогравиметрия
<b>УФ</b>	ультрафиолет

## 8. ПРИЛОЖЕНИЯ

**Таблица 1 - Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функции смещения в структуре  $\text{Na}_{0.286}\text{Gd}_{0.572}\text{MoO}_4$**

Волны отобраны термами для  $\sin$  (s) и  $\cos$  (c) в порядке  $n$ .

Атом	Волна	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eqv}}$
Mo1		0	0	0	0.01201(6)
	s,1,0	0.00392(13)	0.00549(13)	0	
	c,1,0	0	0	0.00040(11)	
	s,0,1	-0.00549(13)	0.00392(13)	0	
	c,0,1	0	0	-0.00040(11)	
	s,-1,1	0.00003(5)	-0.00023(5)	0	
	c,-1,1	0	0	-0.00059(3)	
	s,1,1	-0.00023(5)	-0.00003(5)	0	
Mo2		0.5	0	0.25	0.01214(6)
	s,1,0	0.00563(12)	0.00639(13)	0	
	c,1,0	0	0	-0.00143(10)	
	s,0,1	-0.00639(13)	0.00563(12)	0	
	c,0,1	0	0	0.00143(10)	
	s,-1,1	0.00063(7)	-0.00042(7)	0	
	c,-1,1	0	0	0.00009(2)	
	s,1,1	-0.00042(7)	-0.00063(7)	0	
M1		0	0.5	0.25	0.01127(7)
	s,1,0	-0.00552(12)	-0.00404(12)	0	
	c,1,0	0	0	-0.00054(10)	
	s,0,1	0.00404(12)	-0.00552(12)	0	
	c,0,1	0	0	0.00054(10)	
	s,-1,1	0.00150(8)	0.00030(7)	0	
	c,-1,1	0	0	-0.000162(19)	
	s,1,1	0.00030(7)	-0.00150(8)	0	
M2		1	0	0.5	0.00695(6)
	s,1,0	-0.00411(13)	-0.00309(13)	0	
	c,1,0	0	0	0.00013(10)	
	s,0,1	0.00309(13)	-0.00411(13)	0	
	c,0,1	0	0	-0.00013(10)	
	s,-1,1	0.00093(6)	-0.00001(6)	0	
	c,-1,1	0	0	-0.00032(3)	
	s,1,1	-0.00001(6)	-0.00093(6)	0	
O1		0.24264(15)	0.14970(15)	0.91602(9)	0.0217(2)
	s,1,0	0.0059(3)	-0.0020(2)	0.00385(15)	
	c,1,0	-0.0024(3)	0.0036(3)	0.00433(16)	
	s,0,1	-0.0084(3)	0.0061(3)	0.00083(16)	

	c,0,1	-0.0096(3)	-0.0016(3)	-0.00353(16)	
	s,-1,1	-0.0009(2)	0.0004(2)	0.00025(11)	
	c,-1,1	0.0012(3)	-0.0004(2)	0.00057(11)	
O2	s,1,1	-0.0005(2)	0.0003(2)	0.00064(10)	
	c,1,1	0.0006(2)	0.0000(2)	0.00007(11)	
		0.65083(14)	-0.24337(15)	1.16655(8)	0.0209(2)
	s,1,0	0.0054(3)	0.0076(3)	0.00089(16)	
	c,1,0	-0.0015(3)	0.0088(3)	-0.00330(16)	
	s,0,1	0.0017(2)	0.0067(3)	-0.00360(15)	
	c,0,1	0.0036(3)	0.0039(3)	0.00434(16)	
	s,-1,1	0.0002(2)	-0.0006(2)	-0.00048(11)	
	c,-1,1	0.0002(2)	-0.0011(2)	0.00036(11)	
	s,1,1	0.0003(2)	0.0007(2)	0.00030(11)	
	c,1,1	-0.0005(2)	-0.0015(2)	0.00046(11)	

Примечание:  $M1 = 0.6305(4) \text{ Gd1} + 0.1085(13) \text{ Na1}$ ;  $M2 = 0.5124(4) \text{ Gd2} + 0.4629(13) \text{ Na2}$

**Таблица 2 - Заселенность позиции и Фурье амплитуды для волн заселенности в структуре  $\text{Na}_{0.286}\text{Gd}_{0.572}\text{MoO}_4$**

Na1	Заселенность	0.1085(13)
	s,1,0	0
	c,1,0	0.0772(9)
	s,0,1	0
	c,0,1	0.0772(9)
	s,-1,1	0
	c,-1,1	0.0072(9)
	s,1,1	0
	c,1,1	0.0072(9)
	Na2	Заселенность
s,1,0		0
c,1,0		0.2458(8)
s,0,1		0
c,0,1		0.2458(8)
s,-1,1		0
c,-1,1		0.0125(9)
s,1,1		0
c,1,1		0.0125(9)
Gd1		Заселенность
	s,1,0	0
	c,1,0	-0.2228(9)
	s,0,1	0
	c,0,1	-0.2228(9)
	s,-1,1	0
	c,-1,1	-0.0075(7)
	s,1,1	0
	c,1,1	-0.0075(7)
	Gd2	Заселенность
s,1,0		0
c,1,0		-0.2477(8)
s,0,1		0
c,0,1		-0.2477(8)
s,-1,1		0
c,-1,1		-0.0121(6)
s,1,1		0
c,1,1		-0.0121(6)

**Таблица 3 - Анизотропные параметры смещения в  $\text{Na}_{0.286}\text{Gd}_{0.572}\text{MoO}_4$  и Фурье амплитуды их модуляции**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
<b>Mo1</b>	0.01050(8)	0.01050(8)	0.01503(14)	0	0	0
s,1,0	0	0	0	0	0.00159(16)	-0.00082(18)
c,1,0	-0.0003(2)	-0.0011(2)	-0.00184(11)	-0.00056(14)	0	0
s,0,1	0	0	0	0	-0.00082(18)	-0.00159(16)
c,0,1	-0.0011(2)	-0.0003(2)	-0.00184(11)	0.00056(14)	0	0
s,-1,1	0	0	0	0	-0.00016(9)	0.00013(10)
c,-1,1	-0.00087(8)	-0.00133(8)	-0.00166(12)	0.00036(7)	0	0
s,1,1	0	0	0	0	-0.00013(10)	-0.00016(9)
c,1,1	-0.00133(8)	-0.00087(8)	-0.00166(12)	-0.00036(7)	0	0
<b>Mo2</b>	0.01081(7)	0.01081(7)	0.01478(13)	0	0	0
s,1,0	0	0	0	0	-0.00291(18)	-0.00043(18)
c,1,0	-0.00043(16)	-0.00040(18)	0.00092(13)	-0.00099(11)	0	0
s,0,1	0	0	0	0	-0.00043(18)	0.00291(18)
c,0,1	-0.00040(18)	-0.00043(16)	0.00092(13)	0.00099(11)	0	0
s,-1,1	0	0	0	0	-0.00020(7)	0.00022(8)
c,-1,1	0.00197(14)	0.00020(13)	0.00148(18)	-0.00033(8)	0	0
s,1,1	0	0	0	0	-0.00022(8)	-0.00020(7)
c,1,1	0.00020(13)	0.00197(14)	0.00148(18)	0.00033(8)	0	0
<b>M1</b>	0.01149(10)	0.01149(10)	0.01084(16)	0	0	0
s,1,0	0	0	0	0	-0.00007(14)	-0.00015(14)
c,1,0	0.00311(18)	0.00135(19)	0.00008(17)	0.00002(10)	0	0
s,0,1	0	0	0	0	-0.00015(14)	0.00007(14)
c,0,1	0.00135(19)	0.00311(18)	0.00008(17)	-0.00002(10)	0	0
s,-1,1	0	0	0	0	-0.00005(7)	-0.00016(8)
c,-1,1	0.00171(16)	0.00126(13)	0.00000(18)	0.00024(7)	0	0
s,1,1	0	0	0	0	0.00016(8)	-0.00005(7)
c,1,1	0.00126(13)	0.00171(16)	0.00000(18)	-0.00024(7)	0	0
<b>M2</b>	0.00720(10)	0.00720(10)	0.00646(13)	0	0	0
s,1,0	0	0	0	0	-0.00079(14)	-0.00006(14)
c,1,0	-0.0016(2)	-0.0024(2)	-0.00190(13)	-0.00027(12)	0	0
s,0,1	0	0	0	0	-0.00006(14)	0.00079(14)
c,0,1	-0.0024(2)	-0.0016(2)	-0.00190(13)	0.00027(12)	0	0
s,-1,1	0	0	0	0	0.00015(9)	-0.00017(10)
c,-1,1	0.00014(11)	-0.00011(9)	-0.00047(13)	-0.00020(6)	0	0
s,1,1	0	0	0	0	0.00017(10)	0.00015(9)
c,1,1	-0.00011(9)	0.00014(11)	-0.00047(13)	0.00020(6)	0	0
<b>O1</b>	0.0247(4)	0.0179(3)	0.0227(4)	-0.0038(3)	0.0066(5)	0.0002(4)
s,1,0	0.0000(6)	-0.0006(5)	-0.0033(7)	0.0005(5)	-0.0013(6)	0.0001(5)
c,1,0	-0.0002(6)	0.0007(5)	0.0012(8)	-0.0013(5)	-0.0045(6)	0.0001(5)
s,0,1	0.0014(6)	0.0026(6)	0.0062(7)	-0.0014(5)	0.0009(6)	0.0009(5)
c,0,1	-0.0008(6)	0.0002(5)	0.0021(7)	0.0029(5)	0.0035(5)	0.0000(5)
s,-1,1	-0.0010(6)	-0.0006(5)	-0.0012(6)	0.0003(4)	-0.0010(4)	-0.0011(4)
c,-1,1	0.0014(6)	0.0004(5)	0.0011(6)	-0.0009(4)	0.0010(4)	0.0008(4)
s,1,1	0.0008(6)	0.0001(5)	-0.0008(5)	0.0003(4)	0.0010(4)	-0.0010(4)
c,1,1	-0.0027(6)	0.0003(5)	0.0019(6)	0.0010(4)	0.0008(4)	0.0017(4)

O2	0.0162(3)	0.0209(3)	0.0256(4)	0.0017(3)	0.0012(4)	-0.0036(5)
s,1,0	0.0004(6)	0.0015(5)	0.0057(7)	0.0016(4)	0.0003(5)	-0.0001(5)
c,1,0	0.0006(5)	0.0007(6)	0.0057(8)	-0.0019(5)	-0.0001(5)	-0.0033(5)
s,0,1	0.0012(5)	0.0006(6)	0.0034(8)	0.0004(5)	-0.0006(5)	0.0002(6)
c,0,1	0.0001(5)	0.0008(6)	0.0006(8)	0.0019(5)	0.0006(5)	0.0052(5)
s,-1,1	-0.0001(5)	-0.0011(5)	-0.0012(6)	-0.0002(4)	0.0006(4)	0.0012(4)
c,-1,1	0.0002(5)	-0.0013(5)	0.0026(6)	-0.0015(4)	0.0007(4)	-0.0010(4)
s,1,1	-0.0003(5)	-0.0016(5)	-0.0018(6)	-0.0004(4)	-0.0004(4)	0.0006(4)
c,1,1	-0.0002(5)	0.0004(6)	-0.0002(6)	-0.0002(4)	0.0002(4)	-0.0002(4)

Примечание:  $M1 = 0.6305(4) \text{ Gd1} + 0.1085(13) \text{ Na1}$ ;  $M2 = 0.5124(4) \text{ Gd2} + 0.4629(13) \text{ Na2}$

Таблица 4 – Атомные параметры структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$10^2 \cdot U_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
<b><math>\alpha</math>-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>					
Gd1	$8f$	0.33202(19)	0.37668(11)	0.40924(9)	0.50(3)
Mo1	$4e$	0	0.1276(2)	0.25	0.47(5)
Mo2	$8f$	0.1494(3)	0.38841(13)	0.05994(12)	0.54(5)
O1	$8f$	0.1675(16)	0.0413(8)	0.2187(11)	0.8(3)
O2	$8f$	0.1367(18)	0.2071(10)	0.3917(11)	1.3(4)
O3	$8f$	0.2448(16)	0.3140(8)	0.2017(9)	0.12(15)
O4	$8f$	0.3607(16)	0.4563(8)	0.0396(10)	0.12(15)
O5	$8f$	0.0455(16)	0.4605(8)	0.4044(10)	0.12(15)
O6	$8f$	0.4555(15)	0.2157(8)	0.0586(11)	0.12(15)
<b><math>\beta'</math>-Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>					
Eu1	$4c$	0.18859(9)	0.49533(18)	0.73744(8)	0.62(3)
Eu2	$4c$	0.49317(16)	0.31168(9)	0.26321(8)	0.71(3)
Mo1	$4c$	0.2062(2)	0.4890(3)	0.3580(2)	0.73(5)
Mo2	$4c$	0.0030(3)	0.20730(16)	0.64220(17)	0.51(4)
Mo3	$4c$	0.2412(2)	0.2420(3)	0	0.61(4)
O1	$4c$	0.1974(12)	0.4844(15)	0.5236(17)	1.5(2)
O2	$4c$	0.1580(14)	0.3380(15)	0.2990(16)	1.5(2)
O3	$4c$	0.1286(12)	0.0046(20)	0.3125(12)	1.5(2)
O4	$4c$	0.3850(14)	0.1104(14)	0.2942(17)	1.5(2)
O5	$4c$	0.1551(15)	0.1506(14)	0.6756(14)	0.8(2)
O6	$4c$	0.4819(14)	0.3020(11)	0.4841(16)	0.8(2)
O7	$4c$	0.3829(14)	0.3806(13)	0.7208(15)	0.8(2)
O8	$4c$	0.4955(23)	0.1297(12)	0.6900(12)	0.8(2)
O9	$4c$	0.1172(15)	0.1796(16)	0.0942(15)	1.5(2)
O10	$4c$	0.3175(16)	0.1187(16)	0.9123(16)	1.5(2)
O11	$4c$	0.3507(15)	0.3244(16)	0.0977(16)	1.5(2)
O12	$4c$	0.1753(16)	0.3512(16)	0.8974(16)	1.5(2)

**Таблица 5 – Межатомные расстояния (Å) для  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> структур.**

<b><math>\alpha</math>-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>			
Gd-Gd(i)	3.9030(16)		
<i>GdO<sub>8</sub> полиэдр</i>		<i>MoO<sub>4</sub> тетраэдр</i>	
Gd-O1(ii)	2.388(11)	Mo1-O1×2	1.733(12)
Gd-O2	2.404(12)	Mo1-O2×2	1.851(11)
Gd-O2(iii)	2.414(13)		
Gd-O3	2.362(10)	Mo2-O3	1.763(9)
Gd-O4(iv)	2.378(11)	Mo2-O4	1.857(12)
Gd-O4(v)	2.391(10)	Mo2-O5(vi)	1.847(13)
Gd-O5	2.350(12)	Mo2-O6(vii)	1.784(10)
Gd-O6(iv)	2.389(10)		
<i>Условия симметрии: (i) 1-x, 1-y, 1-z; (ii) -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; (iii) -x+1/2, -y+1/2, 1-z; (iv) 1-x, y, -z+1/2; (v) x, 1-y, z+1/2; (vi) -x, y, -z+1/2; (vii) -x+1/2, -y+1/2, -z.</i>			
<b><math>\beta'</math>-Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>			
Eu1- Eu1	3.9297(14)	Eu2- Eu2	3.9380(14)
Eu1- Eu1	5.379(3)	Eu2- Eu2	5.365(3)
<i>Eu1O<sub>7</sub> полиэдр</i>		<i>Eu2O<sub>7</sub> полиэдр</i>	
Eu1-O1	2.299(19)	Eu2-O2(v)	2.354(15)
Eu1-O5(ii)	2.392(15)	Eu2-O3(v)	2.440(18)
Eu1-O7	2.359(14)	Eu2-O3(ii)	2.439(19)
Eu1-O8(iii)	2.45(2)	Eu2-O4	2.409(15)
Eu1-O8(ii)	2.43(2)	Eu2-O6	2.375(18)
Eu-O10(ii)	2.278(17)	Eu2-O3(v)	2.228(16)
Eu-O12	2.288(17)	Eu2-O11	2.318(16)
<i>MoO<sub>4</sub> тетраэдр</i>			
Mo1-O1	1.781(19)	Mo3-O9	1.765(16)
Mo1-O2	1.772(16)	Mo3-10(vi)	1.782(17)
Mo1-O3(ii)	1.796(13)	Mo3-O11	1.772(16)
Mo1-O4(ii)	1.726(16)	Mo3-12(vi)	1.728(17)
Mo2-O5	1.729(16)		
Mo2-O6(iii)	1.714(18)		
Mo2-O7(iii)	1.766(15)		
Mo2-O8(iii)	1.780(13)		
<i>Условия симметрии: (i) -x, -y+3/2, z; (ii) x, -y, -z+1/2; (iii) -x-1/2, y, -z; (iv) 1-x, -y+3/2, z; (v) -x+1/2, y, -z; (vi) x, y, z-1</i>			



## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность и глубокую признательность научному руководителю к.х.н. Морозову В.А. за чуткое руководство работой и теплое отношение, а также зав. лабораторией функциональных материалов кафедры химической технологии и новых материалов д.х.н. Лазоряку Б.И. за всестороннюю помощь в выполнении работы. За помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов автор благодарит сотрудников кафедры химической технологии и новых материалов к.х.н. Архангельского И.В., д.ф.-м.н. Стефановича С.Ю., сотрудников ИФТТ РАН к.ф.-м.н. Сеницына В.В., к.ф.-м.н. Хасанова С.С., д.ф.-м.н. Шмурака С.З. и к.т.н., Редькина Б.С., аспирантов ФНМ МГУ Павленко А.В. и Саматова И.Г., а также к.х.н. Абакумова А.М. (лаборатория ЕМАТ, Бельгия) и д.х.н. Аракчееву А.В. (École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Швейцария) за помощь в определении и уточнении кристаллических структур. Автор выражает особую благодарность своей семье и друзьям за постоянную помощь и поддержку.