

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Посохова Светлана Михайловна

Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита

1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Диссертация подготовлена на кафедре химической технологии и новых материалов
химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Морозов Владимир Анатольевич**
доктор химических наук, доцент, ведущий
научный сотрудник
- Официальные оппоненты** – **Болотина Надежда Борисовна**
доктор физико-математических наук,
Курчатовский комплекс кристаллографии и
фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
ведущий научный сотрудник
- Чернышев Владимир Васильевич**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, кафедра общей химии,
НИИ структурной химии, ведущий научный
сотрудник
- Забелина Евгения Викторовна**
кандидат физико-математических наук,
Национальный исследовательский
технологический университет МИСИС,
заведующая лабораторией

Защита диссертации состоится « 22 » марта 2024 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, аудитория 446.

E-mail: ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), posohovasm@gmail.com (Посохова С.М., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2831>.

Автореферат разослан « 19 » февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е.А. Еремина

Актуальность темы

Развитие новых технологий с применением высокоэффективных функциональных материалов вызывает большой интерес к исследованию молибдатов, что обусловлено их широким разнообразием строения и перспективными физико-химическими свойствами. Среди них двойные молибдаты отличаются широким спектром применения в качестве лазерных матриц, ионных проводников, флуоресцентных и термо- датчиков, сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических материалов, а также используются в качестве матрицы, легированной редкоземельными элементами, для изготовления светодиодов (WLED-White Light-Emitting Diodes) [1,2]. В качестве альтернативы для сульфидных и оксосульфидных люминофоров: CaS:Eu^{2+} , $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ и ZnCdS:Cu,Al , обладающих химической нестабильностью, большой спектральной шириной в половине максимума и низким КПД, ведется поиск новых эффективных люминесцентных материалов. Используемые на рынке светодиоды часто представляют собой комбинацию полупроводникового чипа с синим излучением (InGaN) и люминофора $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG:Ce^{3+}) с желтым излучением. Однако отсутствие красного компонента излучения приводит к низким значениям индекса цветопередачи (диапазон CRI 80-100 признан оптимальным для человеческого глаза) и высокой коррелированной цветовой температуре ($\text{CCT} > 4000\text{K}$) [3-5]. Существенными недостатками красных люминофоров, активированных Eu^{3+} , являются низкие значения поглощения ультрафиолетового излучения и квантовой эффективности, как следствие невозможности достаточной концентрации легирующей примеси Eu^{3+} и небольших расстояний между люминесцентными центрами [6,7]. В целом эффективные люминесцентные характеристики материалов сильно зависят от матрицы, на базе которой они создаются.

Особенности кристаллической структуры сложных молибдатов определяют их применение. Изучение двойных молибдатов $\text{M}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ со структурой пальмиерита ($\text{M} = \text{Rb, K}$; $\text{R} =$ редкоземельные элементы (РЗЭ)) обусловлено значительными показателями продолжительности времени

жизни и высокой интенсивностью люминесценции данных материалов, в сочетании с применением низких температур при синтезе. В зависимости от комбинаций и упорядочения катионов и анионов в материалах с данной структурой, исходная “идеальная” структура пальмиерита может подвергаться различным искажениям. Поэтому детальные структурные исследования для данного семейства материалов приобретают важное значение для понимания взаимосвязи «состав-структура-свойства». Применение (3+n)-мерного подхода для выявления реальной структуры соединений и получения точных кристаллохимических данных позволяет выйти на новый уровень понимания строения сложных молибдатов изоструктурных пальмиериту. На сегодняшний день реальное строение многих представителей указанного структурного типа требует нового подхода к уточнению структур данного типа и применения современных методов исследований.

Таким образом, возможность существования различных комбинаций катионов в молибдатах с пальмиеритоподобной структурой позволяет создать новые эффективные люминесцентные материалы с широким спектром применения.

Цель работы: выявление влияния условий синтеза и элементного состава на строение и люминесцентные свойства $K_5R(MoO_4)_4$ (R-PЗЭ) со структурой пальмиерита. Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи:**

- Получение молибдатов со структурой пальмиерита, содержащих катионы РЗЭ, различными методами и в различных условиях.
- Установление структуры полученных фаз и характера распределения катионов в зависимости от условий получения и элементного состава.
- Изучение люминесцентных свойств полученных фаз.
- Установление взаимосвязи «состав – структура – свойства» полученных пальмиеритоподобных молибдатов.

Научная новизна

1. Впервые **установлено** строение 4 соединений с пальмиеритной структурой. Показано формирование (3+1)-мерных несоразмерно-модулированных структур в семействе пальмиерита. Расшифрованы две (3+1)-мерные несоразмерно-модулированные структуры, выявлены особенности упорядочения катионов в зависимости от катионного состава.
2. **Установлено** влияние метода синтеза на структурные и фотолюминесцентные свойства двойного молибдата $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученного золь-гель, твердофазным методами и выращенного методом Чохральского.
3. **Выявлено**, что структура кристалла $K_5Eu(MoO_4)_4$, выращенного методом Чохральского, является (3+1)D несоразмерно-модулированной с суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$ и вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.689\mathbf{b}^*$.
4. **Показано**, что кристалл $K_5Eu(MoO_4)_4$, выращенный методом Чохральского имеет высокое значение квантового выхода (66.5%) и может найти применение в качестве «красных» люминофоров для светодиодов.
5. **Выявлено** влияние условий получения на строение и фотолюминесцентные свойства тройных молибдатов $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$. Уточнение структур с использованием (3+n)-мерного подхода позволило установить характер упорядочения катионов и взаимосвязь между составом фаз и их свойствами. Выявлена передача энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .
6. **Впервые**, структура β - $K_5Tb(MoO_4)_4$ уточнена как несоразмерно модулированная с (3+1)D суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$ и вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.684\mathbf{b}^*$. **Установлено** статистическое распределение катионов Tb и K вместе с разупорядочением одной из кислородных позиций в пальмиеритоподобной структуре.
7. Впервые синтезированы серии молибдатов $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$ при различных условиях охлаждения. **Выявлены** области гомогенности

твердых растворов в зависимости от условий охлаждения. Установлено влияние катионного состава на фазообразование и функциональные свойства полученных молибдатов. Установлен эффект передачи энергии от Eu^{3+} к Yb^{3+} в высокотемпературных α -модификациях твердых растворов.

8. Моноклинная несоразмерно-модулированная структура $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ уточнена с использованием $(3+n)$ -мерного подхода в суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$. Установлено, что в отличие от ранее изученной структуры $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$, в $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ наблюдается аperiodическое упорядочение катионов K и PЗЭ. Возможность использования $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ в качестве материала для люминесцентного бесконтактного термометра.

Практическая значимость

Полученные и исследованные в работе молибдаты характеризуются стабильными фотолюминесцентными свойствами и являются перспективными материалами для использования в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры и светодиодов.

Результаты исследования новых молибдатов вносят значительный вклад в понимание влияния состава, локального окружения и общей симметрии кристаллической структуры на фотолюминесцентные свойства молибдатов структурного семейства пальмиерита. Полученные данные могут служить основой для прогнозирования свойств полифункциональных материалов и их направленному синтезу. Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) и могут быть использованы в качестве справочных материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00102.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлены структуры четырех соединений с пальмиеритной структурой – $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$; $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$; $\text{LT-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$; $\text{LT-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$. Показано формирование несоразмерно-модулированных структур, две из которых уточнены. Выявлено

- статистическое и упорядоченное распределение катионов К/РЗЭ в зависимости от состава.
2. Влияние метода получения (золь-гель и твердофазный метод, выращивание кристаллов методом Чохральского) на особенности структуры и люминесцентные характеристики $K_5Eu(MoO_4)_4$. Выявлено, что выращивание кристаллов методом Чохральского является оптимальным методом для получения максимальной интенсивности свечения.
 3. Влияние катионного состава (концентрации катионов Eu^{3+} и Tb^{3+}) и условий получения на структуру фаз $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ и их люминесцентные свойства; Результаты определения несоразмерно модулированной структуры $\beta-K_5Tb(MoO_4)_4$ и особенности распределения катионов K^+ и Tb^{3+} ; Явление переноса энергии между люминесцентными центрами Eu^{3+} и Tb^{3+} .
 4. Влияние условий получения и катионного состава (концентрации катионов Eu^{3+} и Yb^{3+}) на структуру фаз $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$ и их люминесцентные характеристики; Явление переноса энергии между люминесцентными центрами Eu^{3+} и Yb^{3+} ; Результаты определения несоразмерно-модулированной структуры $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ с аperiodическим упорядочением K^+ и R^{3+} .
 5. Результаты исследований влияния температуры на люминесцентные свойства $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$. Линейный характер зависимости интенсивности свечения Eu^{3+} с увеличением температуры в интервале 80-500 К.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы изложены в 14 научных работах автора, в том числе 3 публикациях в реферируемых иностранных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук, а также в 11 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» 2023; всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» 2022; международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022»(Москва, Россия); XII Всероссийская молодежная научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”, 2021(Екатеринбург, Россия); X Национальной кристаллохимической конференции, 2021(Приэльбрусье, Россия); Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021(“Сажинские чтения”), 2021 (Москва); XX Конференции молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью", 2021 (Москва); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2019», 2019 (Москва).

Личное участие автора в получении результатов

Состоит в планировании работы, сборе и систематизации литературных данных, проведении экспериментов по синтезу соединений со структурой пальмиерита. Получение рентгенографических, люминесцентных (спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции, кинетические зависимости) и их обработка. Интерпретация данных элементного анализа и люминесцентной спектроскопии. Обобщение полученных результатов и формулирование выводов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из: введения, литературного обзора, объектов, методов получения и исследований, основных результатов, заключения, выводов, а также списка литературы (135 источников) и приложения. Работа изложена на 128 страницах (включая 2 страницы приложения), содержит 54 рисунка и 27 таблиц (из них 2 рисунка приложения).

Основное содержание работы

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные результаты, выносимые на защиту.

В **обзоре литературы** описана кристаллохимическая структура природного минерала пальмиерита, $(\text{K,Na})_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, образующегося в вулканических фумаролах. Обычно встречается в ассоциации с другими минералами. Впервые он был обнаружен в 1907 году на Везувии, в провинции Неаполь (Италия). Рассмотрены систематизированные данные о кристаллохимическом строении сложных молибдатов со структурой пальмиерита. Приведены данные по люминесцентным свойствам и актуальным областям применения люминесцентных материалов. Соединения изоструктурные пальмиериту $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ легированные катионами РЗЭ образуют многофункциональные материалы, характеризующиеся разнообразием структурных особенностей (установлено образование несоразмерно-модулированных фаз), нелинейно-оптических, и люминесцентных свойств. Приведены особенности методов уточнения структурных данных. Рассмотрена эффективность создания новых люминесцентных материалов, обусловленная структурными особенностями пальмиеритоподобных соединений, позволяющих успешно внедрять РЗЭ в матрицу для создания как светодиодов белого свечения, так и многофункциональных материалов, с настраиваемым излучением, благодаря процессам переноса энергии. Спектральные и структурные характеристики $\text{K}_5\text{R}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ (R-РЗЭ), совместно допированные несколькими катионами РЗЭ в литературе не встречаются, и исследованные составы являются перспективными материалами для применения в качестве люминофоров, излучающих как в видимой области спектра: красной→зеленой, так и в ИК диапазоне. Это позволяет рассматривать данные соединения для создания белых светодиодов и термодатчиков.

В **экспериментальной** части представлены методики проведения исследований, описание методов синтеза и описаны физико-химические свойства полученных фаз.

В работе использованы различные методы исследования: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрия, метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ), электронная дифракция (ЭД), сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), масс-спектропия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), люминесцентный спектральный анализ.

Двойной молибдат $K_5Eu(MoO_4)_4$

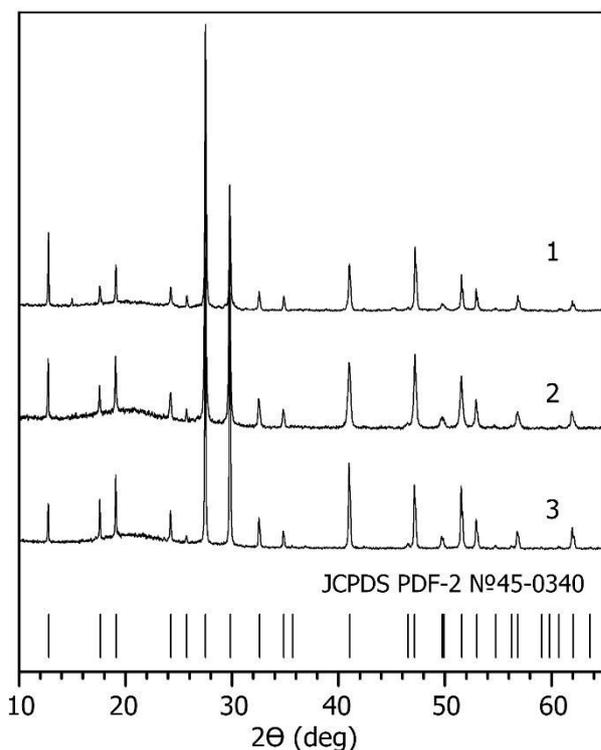


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов $K_5Eu(MoO_4)_4$, синтезированных различными методами: sg893 (1), ss- (2) и измельченного кристалла $K_5Eu(MoO_4)_4$ (3).

Образцы $K_5Eu(MoO_4)_4$ получены тремя методами: твердофазным синтезом (ss) при температуре 893 К, золь-гель синтезом с последующим отжигом при температуре 893 К (sg893), и выращиванием кристаллов методом Чохральского (CZ). Результаты элементного анализа показали, что отношения К:Мо:Eu близки для всех образцов и соответствуют заданной стехиометрии $K_5Eu(MoO_4)_4$.

Исследование размера частиц показало, что золь-гель метод с последующим отжигом при 893 К приводит к образованию частиц большего размера по сравнению с твердофазным

методом. При этом размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанный по методу Шеррера, практически не зависит от метода получения (таблица 1).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размер кристаллитов для $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученного разными методами, и литературные данные (пр.гр. $R\bar{3}m$, гексагональная установка).

Метод получения	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Размер кристаллитов, нм
твердофазный	5.9758(1)	20.7091(6)	640.46(1)	94±11
золь-гель 893	5.9730(1)	20.6674(7)	638.55(2)	97±14
Чохральский	5.9818(3)	20.699(1)	641.42(6)	
PDF-2, №45-0340	5.980	20.74	642.53	

Рентгенограммы $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученных разными методами, мало отличаются друг от друга, и могут быть проиндицированы в пространственной группе $R\bar{3}m$ ($Z=1.5$) и соответствуют данным приведенным в Базе PDF2 Международного Центра Дифракционных Данных (ICDD, №45-0340)

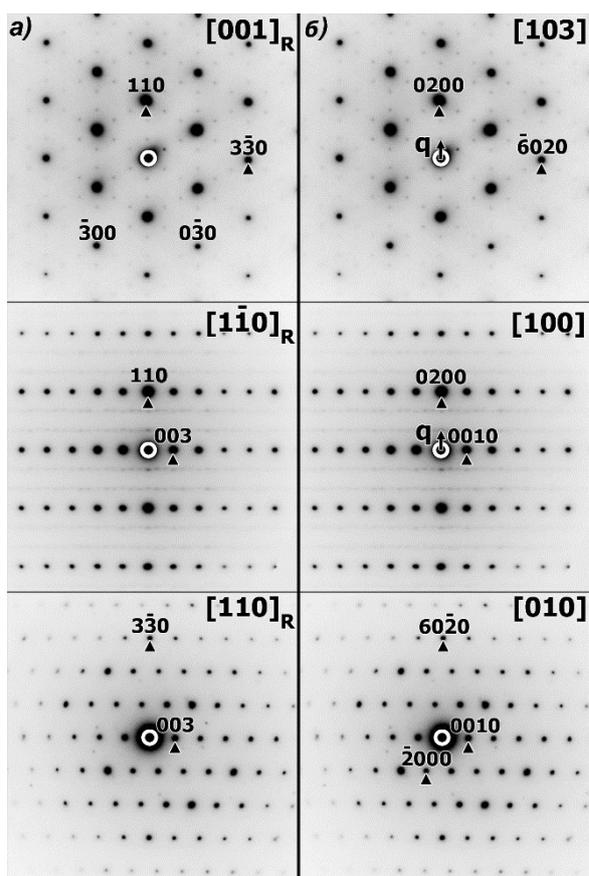


Рисунок 2 – изображения электронной дифракции основных зон для $K_5Eu(MoO_4)_4$: а) проиндицированы в $R\bar{3}m$ группе (левый столбец); б) проиндицированы в суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$ (правый столбец).

(рисунок 1). Параметры элементарной ячейки, определенные по методу Ле Бейля, зависят от условий получения (таблица 1).

Изображения электронной дифракции (ЭД) перетертого кристалла (CZ) $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученные на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20, показаны на рис. 2. Слабые дополнительные отражения, наблюдаемые на $[001]_R$ и $[10\bar{1}]_R$ изображениях электронной дифракции, не могут быть проиндицированы в пр.гр. $R\bar{3}m$, что свидетельствует об искажении исходной структуры пальмиерита. Дополнительные отражения являются сателлитными рефлексами,

показывающими несоразмерно-модулированный характер структуры $K_5Eu(MoO_4)_4$. Изображения электронной дифракции полностью проиндцированы в (3+1)D суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$ с параметрами элементарной ячейки $a \approx 10.4 \text{ \AA}$, $b \approx 6.00 \text{ \AA}$, $c \approx 7.7 \text{ \AA}$ и $\beta \approx 117^\circ$ и вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.689\mathbf{b}^*$. Выбор центросимметричной пространственной группы $C2/m(0\beta 0)00$ сделан на основании незначительного значения сигнала ГВГ (<0.1). Однако, на рентгенограммах, полученных с использованием синхротронного излучения (СИ), слабая интенсивность и большая разница в ширине ($\sim 3-4$ раза) дополнительных отражений по сравнению с базовыми отражениями не позволили уточнить структуру как несоразмерно-модулированную с (3+1)D суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$. Структура $K_5Eu(MoO_4)_4$ уточнена в трехмерной моноклинной пространственной группе $C2/m$ со статистическим распределением катионов K^+ и Eu^{3+} в позиции $M1$ и параметрами элементарной ячейки $a = 10.3710(1) \text{ \AA}$, $b = 5.9854(1) \text{ \AA}$, $c = 7.7250(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 116.584(1)^\circ$. На основании спектров возбуждения фотolumинесценции (ВФЛ) для образцов $K_5Eu(MoO_4)_4$, полученных тремя методами, внутрицентровое возбуждении на 395 нм (переходы $Eu^{3+} \ ^7F_0-^5L_6$) более эффективно, чем передача энергии от матрицы при комнатной температуре ($T_{комн}$) для ss- $K_5Eu(MoO_4)_4$ и особенно для кристалла (CZ) $K_5Eu(MoO_4)_4$ (рис.3а). Изучение, температурных зависимостей показало, что интенсивность излучения Eu^{3+} при внутрицентровом возбуждении на 395 нм и 465 нм остается на одном уровне вплоть до 400 К для ss- $K_5Eu(MoO_4)_4$ и CZ-кристалла. При возбуждении на 220 нм интенсивность излучения Eu^{3+} экспоненциально убывает во всей области температур (80-500К). Такое поведение означает, что передача энергии от матрицы к Eu^{3+} происходит через некоторое промежуточное состояние, стабильность которого сильно зависит от температуры. На спектрах фотolumинесценции (ФЛ) $K_5Eu(MoO_4)_4$ при возбуждении на длине волны 395 нм (рис.3б) наблюдается характерное красное свечение иона Eu^{3+} , обусловленное переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$). Наиболее яркое излучение зарегистрировано для кристалла (CZ) $K_5Eu(MoO_4)_4$, а наименьшая интенсивность - для sg893-

$K_5Eu(MoO_4)_4$. Максимальные значения интегральной интенсивности свечения перехода $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$ и значение квантового выхода, достигающее 66.5%, наблюдались для образца, выращенного методом Чохральского. Структура спектров Eu^{3+} чувствительна к симметрии локальной позиции, поэтому отсутствие каких-либо изменений в структуре спектра свидетельствует о том, что метод синтеза не меняет локального окружения люминесцентных центров.

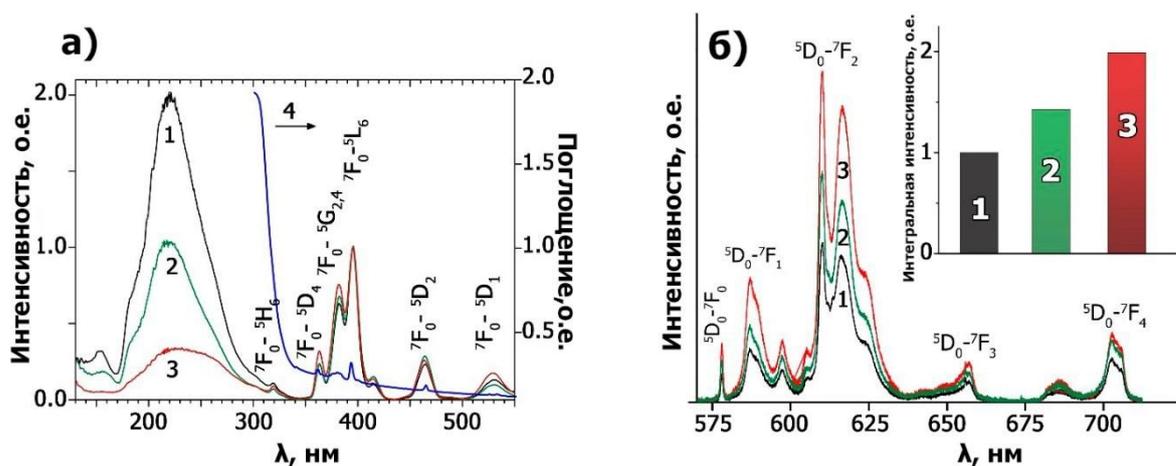


Рисунок 3 — (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{изл}=613$ нм) и спектр поглощения CZ-кристалла $K_5Eu(MoO_4)_4$ (4), а также (б) спектры излучения фотолюминесценции ($\lambda_{возб}=395$ нм) $K_5Eu(MoO_4)_4$: sg893-KEMO (1), ss-KEMO (2) и измельченный кристалл (3). Все интенсивности спектров ВФЛ нормированы к интенсивности перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ Eu^{3+} . Вставка показывает сравнительную интегральную интенсивность излучения при переходах с уровня 5D_0 . Указаны электронные переходы для основных пиков возбуждения и излучения. Все образцы измерены в одинаковых условиях при $T_{комн}$.

Особого внимания заслуживает переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, запрещенный в случае $R\bar{3}m$ симметрии, когда интенсивность соответствующего излучения не наблюдается. Для симметрии C_2 данный переход разрешен и поэтому возможно его появление в спектрах ФЛ. Поскольку расщепление возбужденного и основного уровней, оба характеризующихся $J = 0$, невозможно, наблюдение более чем одного перехода могло бы указывать на наличие более чем одной неэквивалентной позиции для люминесцентных ионов Eu^{3+} . Для всех образцов в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) наблюдается только один пик, связанный с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (рис.3б). Таким образом, локальное окружение ионов Eu^{3+} остается неизменным и не зависит от способа синтеза. Появление перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в спектрах ФЛ подтверждает моноклинное искажение структуры $K_5Eu(MoO_4)_4$ и расположение ионов Eu^{3+} в

позициях с симметрией ниже D_{3d} (пр.гр. $R\bar{3}m$). Спектры затухания 5D_0 – излучения при $T_{\text{комн}}$ для ss- $K_5Eu(MoO_4)_4$ и перетертый кристалл (CZ) демонстрируют моноэкспоненциальный спад, с константами затухания $\tau = 1.433$ мс и 1.473 мс соответственно. Поведение времени жизни предполагает наличие быстрой передачи энергии между ионами Eu^{3+} . Для образца sg893- $K_5Eu(MoO_4)_4$ время затухания основного компонента меньше, $\tau = 1.282$ мс, и появляется еще более короткий компонент с $\tau = 0.099$ мс. Появление быстрой

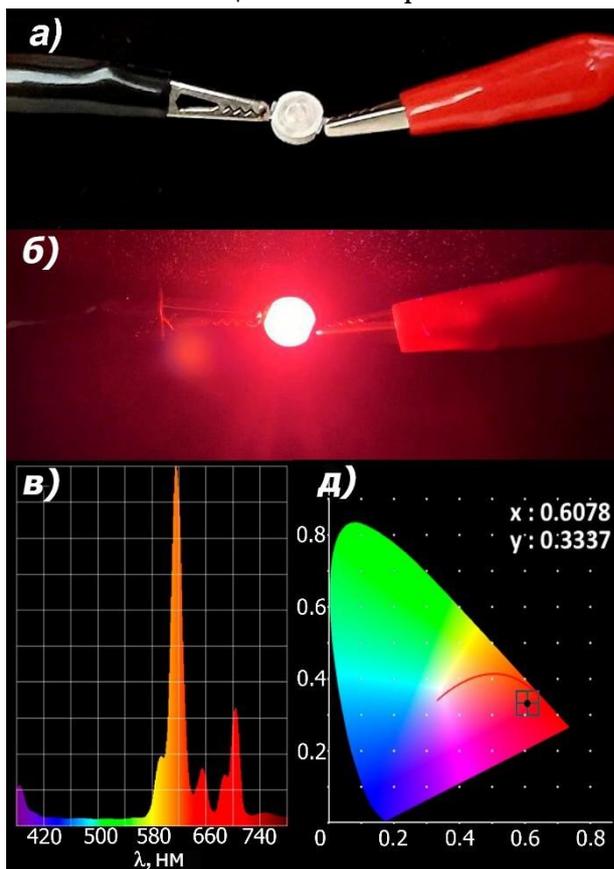


Рисунок 4 — Изображения светодиодных устройств, использующих УФ-светодиод с длиной волны 404 нм в сочетании с люминофором $K_5Eu(MoO_4)_4$, выключенным (а) и включенным (б). Спектры EL (в) и координаты CIE (д) изготовленного светодиодного устройства.

компоненты и сокращение времени затухания основного компонента указывает на процесс закаливания, что можно объяснить более высокой концентрацией структурных дефектов в образце, выращенном золь-гель методом. Для проверки возможности применения $K_5Eu(MoO_4)_4$ в качестве люминофора, преобразующего ближнее ультрафиолетовое излучение, применяемого в качестве компонентов, излучающих красный свет, для светодиодов, изготовлено устройство с использованием InGaN чипа с длиной волны 405 нм (рис. 4а, выключен) с кристаллической пластиной $K_5Eu(MoO_4)_4$. На рис. 4б показано фактическое излучение соответствующих красных светодиодов на чипе с длиной волны 404 нм (включено). На рис. 4в показано, что, очевидно, можно наблюдать результирующие спектры EL и сильное красное излучение. Координаты цветности CCT и CIE равны 2411 К и (0.6078, 0.3337) соответственно (рис. 4д).

компоненты и сокращение времени затухания основного компонента указывает на процесс закаливания, что можно объяснить более высокой концентрацией структурных дефектов в образце, выращенном золь-гель методом. Для проверки возможности применения $K_5Eu(MoO_4)_4$ в качестве люминофора, преобразующего ближнее ультрафиолетовое излучение, применяемого в качестве компонентов, излучающих красный свет, для светодиодов, изготовлено устройство с использованием InGaN чипа с длиной волны 405 нм (рис. 4а, выключен) с кристаллической пластиной $K_5Eu(MoO_4)_4$. На рис. 4б показано фактическое излучение соответствующих красных светодиодов на чипе с длиной волны

Полученные результаты показывают, что люминофор $K_5Eu(MoO_4)_4$ близок к красному стандарту (0.666, 0.333), а светодиодное устройство имело низкий ССТ.

Тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$

Низкотемпературные фазы $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ (LT-КЕТМО) синтезированы методом твердофазного синтеза с последующим медленным охлаждением в печи от 893 К до $T_{комн.}$ Высокотемпературные твердые растворы НТ- $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ (НТ-КЕТМО) получены нагреванием LT-КЕТМО с последующим закаливанием в жидкий азот (T_{N_2}). Получение сопровождалось изменением цвета с белого на светло-желтый для большинства образцов, за исключением $x = 0.4$ и 0.8 . Кристалл $K_5Tb(MoO_4)_4$ выращен методом Чохральского.

Исследование методом рентгеновской дифракции показало, что $K_5Tb(MoO_4)_4$ существует в двух модификациях со структурой пальмиерита: моноклинной β -фазе и тригональной α -фазе. Характер зависимостей ДСК в цикле нагревание-охлаждение показал обратимость $\beta \leftrightarrow \alpha$ фазового перехода. Анализ данных рентгеновской дифракции позволил установить, что НТ-КЕТМО образуют ряд непрерывных твердых растворов и все рефлексы на рентгенограммах могут быть проиндицированы в пространственной группе $R\bar{3}m$. Для LT-КЕТМО фаз не образуется непрерывного ряда твердых растворов и существует два интервала x : 1) $0 \leq x < 0.4$; 2) $0.4 < x \leq 1$. В первой области структуры низкотемпературных фаз аналогичны $R\bar{3}m$ структурам НТ-КТЕМО. Дальнейшее увеличение содержания Tb^{3+} от $x = 0.4$ до $x = 1$ приводит к переходу от α -КЕТМО к моноклинной β -модификации (пр.гр. $C2/m$).

Структуры LT- $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ и LT- $K_5Tb(MoO_4)_4$ (β -фаза) уточнены по рентгеновским данным, полученных с использованием СИ. Уточнение структуры LT- $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ (рис.5) методом Ритвельда проводили в трех моделях: начальная модель $R\bar{3}m$ (i); неупорядоченная модель $R\bar{3}m$ (ii) и моноклинная модель $C2/m$ (iii). После уточнения структуры в исходной модели $R\bar{3}m$ наблюдалась остаточная электронная плотность вокруг позиций O1 ($\sim 1.5 e \times \text{\AA}^{-3}$) и M1 ($\sim 3 e \times \text{\AA}^{-3}$) лежащих на оси 3-го порядка, и их наличие указывает на

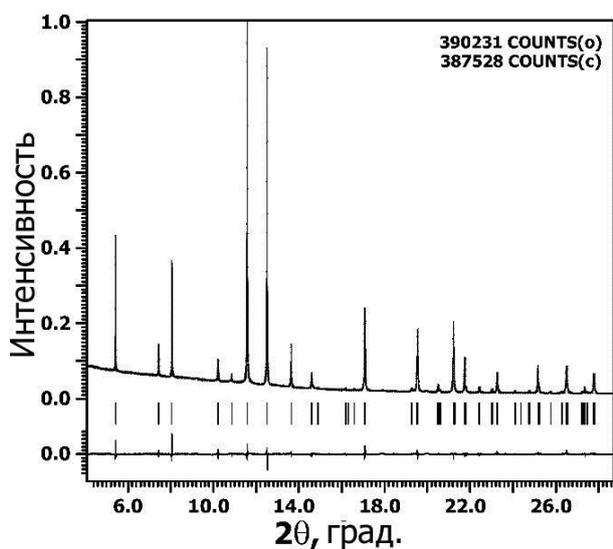


Рисунок 5 — Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$. Вертикальные линии обозначают положения пиков брэгговских рефлексов.

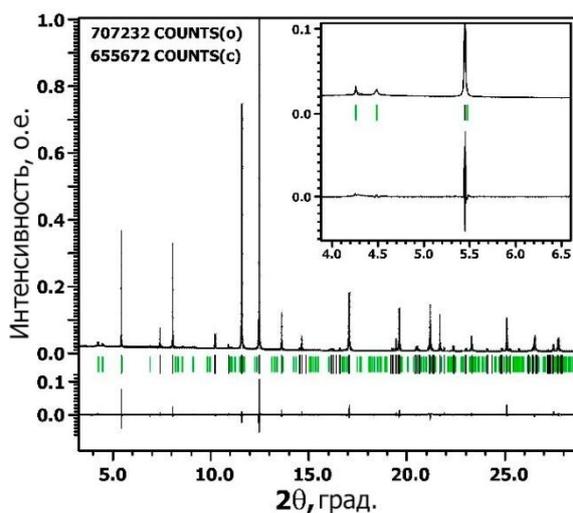


Рисунок 6 — Экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы для $\beta-K_5Tb(MoO_4)_4$. Черные и зеленые вертикальные линии обозначают положения основных и сателлитных отражений соответственно.

$\beta = 116.8249(5)^\circ$ и вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.684(1)b^*$. Заселенность $M1$ позиции катионами $K1$ и Tb описывалась гармонической функцией и упорядочение K/Tb отсутствует. А для положения $O1$ использовали две

смещение атомов $O1$ и $M1$ с оси 3-го порядка. Наилучшие результаты были получены для третьей модели (iii) с статистическим распределением катионов K и Eu в положении $M1$ и параметрами элементарной ячейки $a = 10.38270(8) \text{ \AA}$, $b = 5.99116(3) \text{ \AA}$, $c = 7.72056(4) \text{ \AA}$ и $\beta = 116.6789(6)$ (рис.5). Вращение тетраэдров MoO_4^{2-} и смещение атомов РЗЭ в структуре $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ приводят к изменению полиэдров $M1O_{[6+6]}$ на $K1O_8$ и $R1O_{6+2}$.

Рентгенограмма, полученная с использованием СИ, для β -КТМО, в отличие от данных для $K_5Eu(MoO_4)_4$, содержит не только интенсивные рефлексы, соответствующие моноклинной структуре, описываемой в пр. гр. $C2/m$, но и более слабые сателлитные отражения (рис.6). Все рефлексы на эксперименте с использованием СИ для β -КТМО могут быть проиндексированы в $(3+1)D$ суперпространственной группе $C2/m(0\beta 0)00$ с параметрами элементарной ячейки и \mathbf{q} -вектором модуляции: $a = 10.4054(1) \text{ \AA}$, $b = 6.0071(1) \text{ \AA}$, $c = 7.6993(1) \text{ \AA}$,

ступенчатых функции для атомных доменов O1 и O1a. Координационные числа для K1 и Tb в структуре $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ варьируются от 6 до 12 и от 6 до 9, соответственно.

Спектры ВФЛ LT- и НТ-КТМО демонстрируют высокий вклад полосы переноса заряда (СТВ) из-за высокой эффективности механизма передачи энергии между матрицей и люминесцирующими ионами Tb^{3+} по сравнению с прямым возбуждением люминесцентного катиона. Интенсивность СТВ снижается от LT- к НТ-КТМО, а для измельченного монокристалла КТМО является самой низкой среди всех образцов. Спектры ВФЛ LT-КТМО и НТ-КТМО при $\lambda_{\text{изл}} = 547$ нм аналогичны спектрам ВЛ КТМО в диапазоне от 310 нм до 500 нм, и пики, возникающие из-за внутриконтинуальных переходов

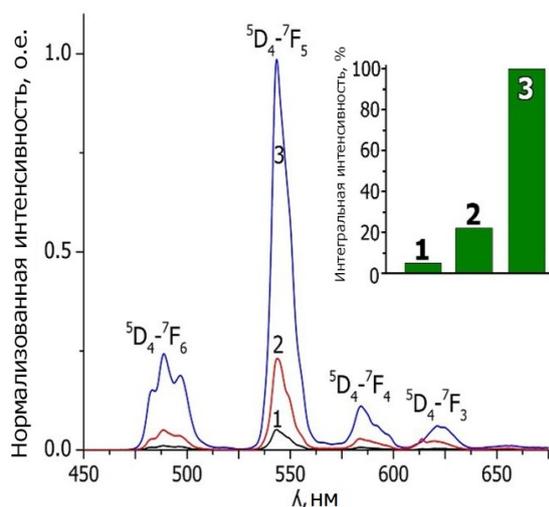


Рисунок 7. Спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм) $\text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ при $T_{\text{комн}}$: LT-фаза (1), НТ-фаза (2) и измельченный монокристалл (3). Вставка показывает интегральную интенсивность пика $5D_4 \rightarrow 7F_5$.

$4f^6-4f^6$ в Eu^{3+} , не наблюдаются, что подтверждает отсутствие передачи энергии от Eu^{3+} к Tb^{3+} подтверждается отсутствием характерных пиков возбуждения Eu^{3+} в спектрах возбуждения излучения Tb^{3+} . Напротив, интенсивное излучение Eu^{3+} наблюдается при возбуждении на длине волны 377 нм, что соответствует переходам $7F_6-5D_3$ в Tb^{3+} , что указывает на передачу энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} .

На спектрах ФЛ максимум интенсивности излучения для перехода при 547 нм ионов Tb^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм) был обнаружен для монокристалла КТМО. Несмотря на то, что оба образца имеют моноклинную структуру, интегральная интенсивность излучения $5D_4 \rightarrow 7F_5$ Tb^{3+} для монокристалла КТМО в ~ 20 раз выше, чем для LT-КТМО (рис. 7). Измеренный квантовый выход при $\lambda_{\text{возб}} = 481$ нм для монокристалла КТМО

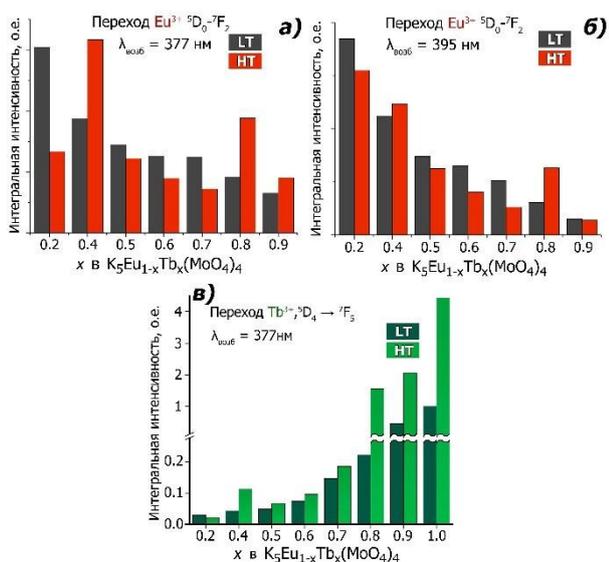


Рисунок 8 – Сравнение интенсивностей излучения Eu^{3+} (переход ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$) и Tb^{3+} (переход ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$) для LT- и NT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ при $\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм (а,в) и при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (б).

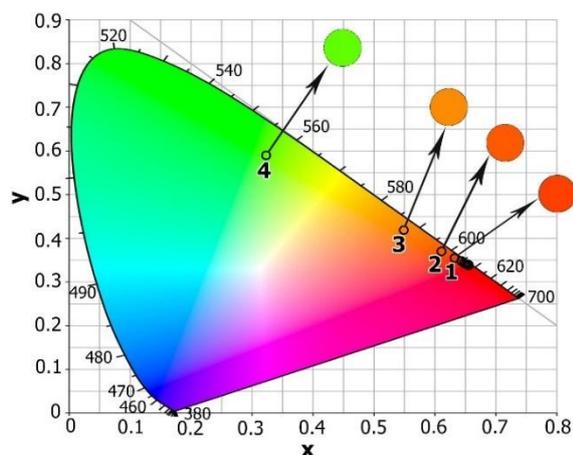


Рисунок 9 – Координаты цветности CIE 1931 для LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($\lambda_{\text{возб}} = 377$ нм): $x = 0.7$ (1), 0.8 (2), 0.9 (3), и 1 (4).

Для LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ фаз на рисунке 9 показан постепенный сдвиг координат CIE от зеленого (0.324; 0.594) в LT-КТМО фазе к оранжевому (x,y) и далее к красному (0.632; 0.359) с уменьшением x от 1 до 0.7.

Тройные молибдаты $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$

Серия люминофоров $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ со структурой пальмиерита получена методом твердофазного синтеза. Образцы получены в различных

составил 50 %. На рисунке 8 обобщено влияние концентрации и структуры Tb^{3+} на интегральные интенсивности переходов ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ Tb^{3+} и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Eu^{3+} для фаз LT- и NT-КЕТМО. Интенсивность перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ Tb^{3+} постепенно возрастает с увеличением x от 0.2 до 1 для LT-КЕТМО, в то время как для NT-фазы локальный максимум интенсивности Tb^{3+} наблюдается для образца с $x = 0.4$ (рис. 8в). Интенсивности переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Eu^{3+} зависят от возбуждения и фазы (LT- или NT-). Интенсивность обоих переходов постепенно уменьшается с увеличением x при внутрицентровом возбуждении Eu^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм) для LT-КЕТМО. Однако максимум интенсивностей излучения ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ был обнаружен при $x = 0.4$ для NT-КЕТМО, а локальный максимум наблюдается при $x = 0.8$ для NT-КЕТМО при обоих возбуждениях (рис. 8 а,б). Локальные максимумы интенсивности Tb^{3+} при $x = 0.4$ и Eu^{3+} при $x = 0.8$, по-видимому, связаны с белым цветом этих образцов, в отличие от других фаз NT-

условиях: 1) нагреванием при 893 ± 10 К (ЛТ - низкотемпературная фаза); 2) медленным охлаждением до комнатной температуры с 1123 ± 10 К (ИМ-фаза); 3) закаливанием в жидкий азот с 1123 ± 10 К (НТ - высокотемпературная фаза).

В зависимости от условий приготовления образовывались α - (пр.гр. $R\bar{3}m$), β - (пр.гр. $C2/m(0\beta 0)00$) и γ - (пр.гр. $C2/c$) модификации твердых растворов с различным распределением катионов K^+ и $R = Yb^{3+}, Eu^{3+}$ в структуре. Установлены области существования различных модификаций твердых растворов. Непрерывный ряд

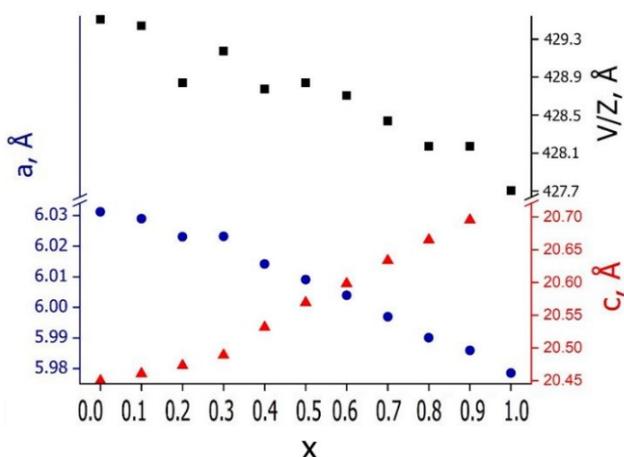


Рисунок 10 – параметры ячейки НТ- $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$.

твердых растворов α -КУЕМО с $R\bar{3}m$ структурой образуется во всем интервале от 0 до 1. ЛТ- и ИМ-фазы с моноклинной $C2/m$ структурой образуются в интервале $0.3 \leq x < 0.8$. Изменение параметров ячейки решетки НТ- $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ ($x = 0.1-1$) в зависимости от содержания Eu^{3+} приведено на рисунке 10. Замена

Yb^{3+} ($r_{VIII} = 0.985 \text{ \AA}[8]$) на Eu^{3+} ($r_{VIII} = 1.066 \text{ \AA}[8]$) увеличивает параметр элементарной ячейки "с" для α -фаз, в то время как параметр "а" и объем элементарной ячейки уменьшаются. В отличие от α - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ образцы, полученные при 893 К (ЛТ-фаза) или плавлении при 1123 К (ИМ-фаза) с последующим медленным охлаждением до $T_{комн}$, приводит к образованию фаз с разными пространственными группами в различных интервалах x: 1) $0 \leq x < 0.1$; 2) $0.1 \leq x < 0.3$; 3) $0.3 \leq x < 0.8$; 4) $0.8 \leq x \leq 1$ (рис. 11).

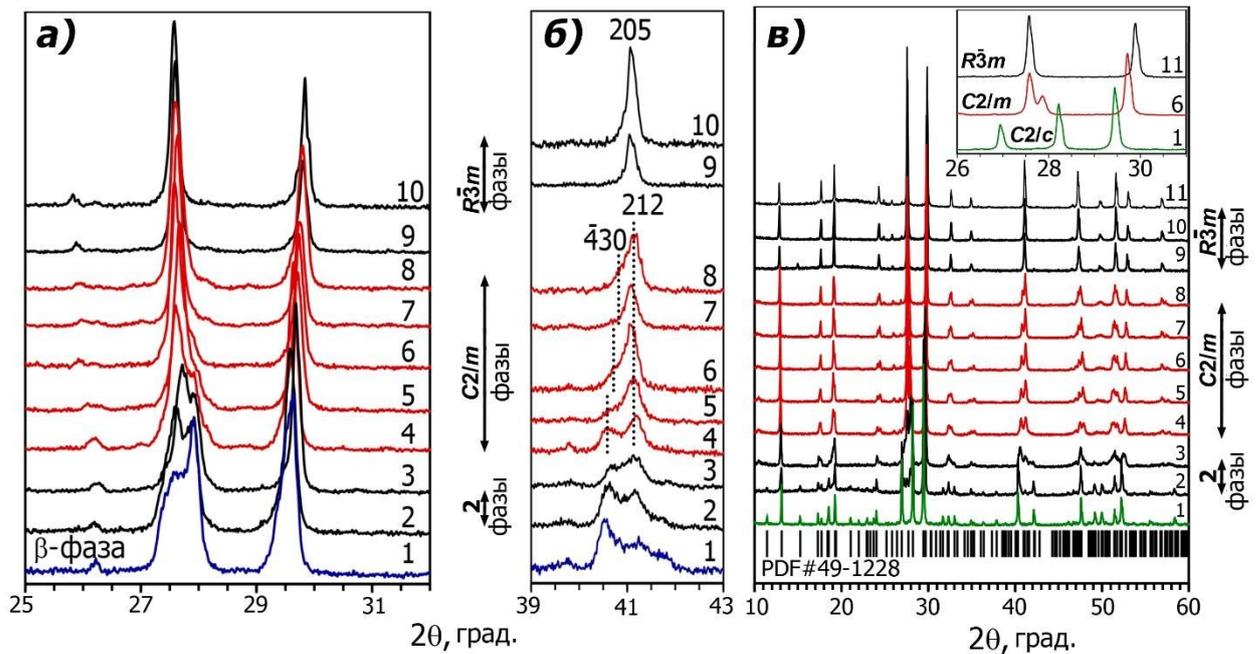


Рисунок 11 – Фрагменты рентгенограмм IM-K₅Yb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₄ (а, б) и LT-K₅Yb_{1-x}Eu_x(MoO₄)₄ (в) (x: 0(1)-1(11), шаг 0.1).

Несоразмерно-модулированная структура β-K₅Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO₄)₄ уточнена

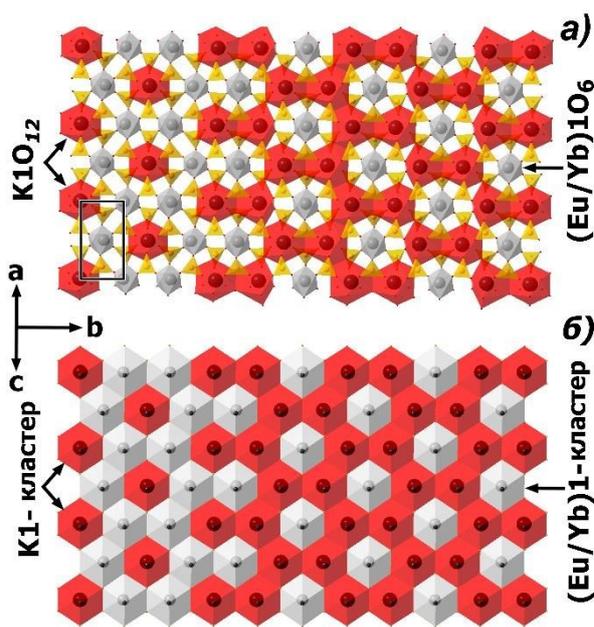


Рисунок 12 – Фрагмент L1-слоя для β-K₅Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO₄)₄ (а, б). Многогранники первой (а) и второй (б) координационных сфер показаны для M1 = (R1/K1) атомов.

методом Ритвельда в суперпространственной группе C2/m(0β0) по рентгеновским данным, полученных с использованием СИ. Значения параметров элементарной ячейки и **q**-вектора: $a = 10.40289(6) \text{ \AA}$, $b = 6.00012(3) \text{ \AA}$, $c = 7.72969(5) \text{ \AA}$, $\beta = 117.1970(4)$, $\mathbf{q} = 0.6941(6)\mathbf{b}$. В отличие от β-K₅Tb(MoO₄)₄, где модуляция замещения К/Тб в позиции М1 задана гармонической функцией, в структуре β-K₅Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO₄)₄ имеет место чередование (упорядочение) K1 и R1(Eu1/Yb1) в позиции М1, заданное ступенчатыми функциями. Чередование

происходит вдоль оси *b* с периодом, несоразмерным периоду 3D-решетки.

Однако это упорядочение, вместе с вращением и смещением тетраэдров MoO_4 , сохраняет кислородный полиэдр K1O_{12} для K1 катионов (первая координационная сфера) в отличие от $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$, где координационное число для K1 варьируется от 8 до 12 (рис.12).

Исследованы люминесцентные характеристики образцов при $\lambda_{\text{возб}}=260$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=395$ нм. Для $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ периодическое (γ -фаза) и аperiodическое (β -фаза) упорядочение K1 и Yb в положениях M1 в структуре предпочтительнее для испускания перехода ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ иона Yb^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм), чем случайное распределение катионов (α -фаза) в $[\text{M1A}_2\text{O}_8]$ -слое.

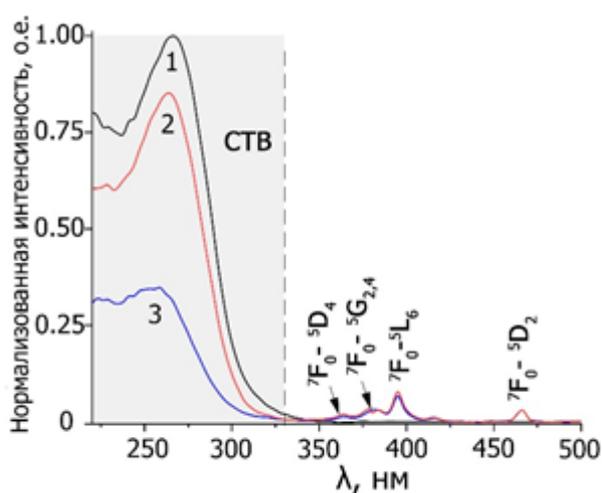


Рисунок 13 – Спектры ВФЛ при комнатной температуре $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.1$ (1), 0.5 (2), 0.9 (3), 1 (4)) при $\lambda_{\text{изл}} = 612$ нм.

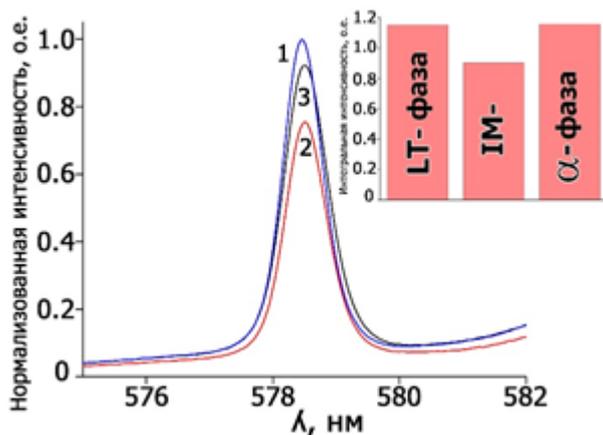


Рисунок 14 – Для $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ фрагменты спектров ФЛ при $T_{\text{комн}}$ ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм) перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. На вставке приведена сравнительная интегральная интенсивность излучения с уровня ${}^5\text{D}_0$.

Спектры ВФЛ $\alpha\text{-KYEMO}$ зарегистрированы при 960 нм (переход ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ иона Yb^{3+} и 612 нм (переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Eu^{3+}) (рис.13). Наличие линий возбуждения Eu^{3+} в спектрах излучения Yb^{3+} указывает на процесс переноса энергии от Eu^{3+} к Yb^{3+} . Высокий вклад полосы переноса заряда в спектры ВФЛ указывает на высокую эффективность механизма передачи энергии между матрицей и излучающими катионами Yb^{3+} , а также Eu^{3+} . Для $\beta\text{-KYMO}$ определено, что оптическая ширина запрещенной зоны составляет 4.13 эВ. Спектры ФЛ демонстрируют максимум интенсивности излучения Eu^{3+} для твердого раствора с $x = 0.8$ при внутрицентровом возбуждении Eu^{3+} $\lambda_{\text{возб}}=395$ нм, в то время как интенсивность излучения Eu^{3+} , как и излучение в целом, увеличивается до $x = 1$ при возбуждении в области СТВ

($\lambda_{\text{возб}}=260$ нм). Для всех синтезированных образцов в спектрах ФЛ наблюдался только один пик ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что указывает на то, что только одна позиция занята катионами Eu^{3+} и ее локальное окружение остается неизменным в различных модификациях твердых растворов. Появление перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ в спектрах ФЛ указывает на возможное моноклинное искажение структуры α -фазы и расположение ионов Eu^{3+} в областях с симметрией ниже D_{3d} (рис.14). Максимальное значение КВ=62%, близкое к значению для CZ-кристалла $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$, получено для $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ при возбуждении при $\lambda = 395$ нм.

Изменение возбуждения с $\lambda = 395$ нм на $\lambda = 260$ нм для $\alpha\text{-KYEMO}$ приводит к уменьшению интенсивности люминесценции этих твердых растворов. КВ уменьшается для всех соединений с изменением длины волны возбуждения, и величина падения КВ зависит от содержания Eu^{3+} (таблица 2). Таблица 2. Квантовые выходы (КВ) и отношение интенсивностей перехода ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ Yb^{3+} и переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ Eu^{3+} $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ при $\lambda_{\text{возб}}=260$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=395$ нм.

x	$I({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}) : \text{Yb}^{3+} / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j) : \text{Eu}^{3+}$		КВ, %	
	$\lambda_{\text{возб}}=260$ нм	$\lambda_{\text{возб}}=395$ нм	$\lambda_{\text{возб}}=260$ нм	$\lambda_{\text{возб}}=395$ нм
0.2	13.5	0.11	10.1	13.3
0.4	5.8	0.09	8.9	26.0
0.7	2.2	0.07	8.0	62.0
0.9	1.0	0.04	6.7	42.6

Для $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм в диапазоне температур 80-500 К приведены температурные зависимости интегральных интенсивностей излучения ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (Eu^{3+}) и ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) (рис.15). Интенсивность излучения Eu^{3+} при внутрицентровом возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм) (переходы $\text{Eu}^{3+} {}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) постепенно уменьшается с повышением температуры из-за процессов термического тушения.

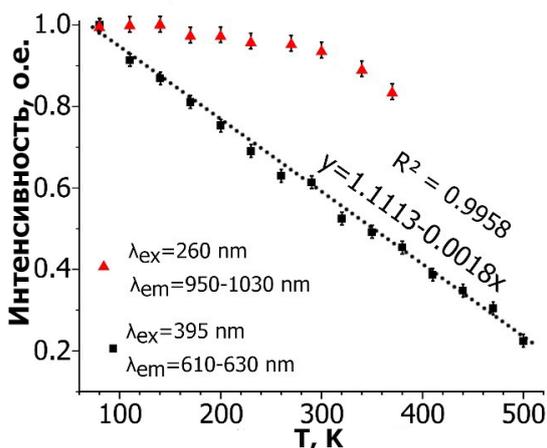


Рисунок 15 – температурные зависимости интегральных интенсивностей ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (Eu^{3+}) и ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}).

В твердых растворах КУЕМО наблюдаются изменения цвета в плоть до $x=0.4$, а далее изменения неразличимы. Способ синтеза, состав и структура влияют на изменение цвета со светло-оранжевого на оранжевый в порядке $\text{HT} \rightarrow \text{LT} \rightarrow \text{IM}$ при $x = 0.5$ и $\text{LT} \rightarrow \text{HT} \rightarrow \text{IM}$ при $x = 0.8$. Структурные и оптоэлектронные характеристики люминофоров $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ позволяют рассматривать данные соединения в качестве эффективных

конкурентов для создания светодиодов ближнего ультрафиолетового диапазона.

Таблица 3. Сводные кристаллографические и люминесцентные данные всех уточненных образцов.

	$\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{LT-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{LT-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$
Метод синтеза	Чохральский при 1073 К	Твердофазный синтез при 893 К		
Пр. группа	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m(0\beta 0)00$	$C2/m(0\beta 0)00$
Вектор модуляции	-	-	$\mathbf{q} = 0,684\mathbf{b}^*$	$\mathbf{q} = 0,6941\mathbf{b}^*$
Параметры ячейки:				
a (Å)	10.37099(5)	10.38270(8)	10.40539(7)	10.40289(6)
b (Å)	5.98542(3)	5.99116(3)	6.00710(2)	6.00012(3)
c (Å)	7.72496(4)	7.72056(4)	7.69930(3)	7.72969(5)
β (град.)	116.5836(5)	116.6789(6)	116.8249(5)	117.1970(4)
V (Å ³)	428.831(4)	429.123(2)	429.466(2)	429.134(5)
Уточнение				
R и R_w (%) ($R_{\text{всех}}/R_{\text{набл}}$)	9.83/9.27 и 12.93/12.84	3.84/3.63 и 5.75/5.71	7.30/6.19 и 6.07/6.02	3.14/3.14 и 3.91/3.91
R_p ; R_{wp} ; R_{exp}	3.30, 6.08, 1.14	2.19, 3.21, 0.90	3.44, 5.33, 1.18	2.36, 4.03, 0.67
Добротность	5.32	3.58	4.50	6.01
Распределение K/R в $M1$	Статистическое	Статистическое	Статистическое	Упорядоченное
Люминесцентные характеристики				
КВ, %	66,5	-	50 (кристалл)	62

Основные результаты и выводы

1. Различными методами синтезированы $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$) и **выявлено** влияние условий получения на структуру и фотолюминесцентные свойства полученных фаз. **Показано**, что наиболее интенсивную люминесценцию демонстрируют кристаллы, выращенные методом Чохральского, или фазы, характеризующиеся аperiodическим/периодическим чередованием катионов в слоях пальмиеритоподобной структуры.

2. **Установлены** условия образования непрерывных рядов твердых растворов $\alpha-K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$) с $R\bar{3}m$ структурой пальмиерита и статистическим распределением катионов K^+ и R^{3+} . Показано, что формирование таких твердых растворов возможно только в случае закаливания фаз из расплава в жидкий азот.

3. Методами рентгеновской и электронной дифракции, **выявлено** формирование соединений с несоразмерно-модулированными структурами и $(3+1)D$ суперпространственной группой $C2/m(0\beta 0)00$. Установлено, влияние элементного состава на характер упорядочения катионов K^+ и R^{3+} в фазах с несоразмерно-модулированными структурами: статистическое распределение катионов в случае Tb^{3+} и Eu^{3+} и аperiodическое в случае Yb^{3+} .

4. **Установлено** влияние элементного состава и условий получения на люминесцентные свойства $K_5Eu_{1-x}R_x(MoO_4)_4$ ($R=Tb, Yb$). Показано, что молибдаты $K_5Eu(MoO_4)_4$ (66.5%) и $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ (62.0 %) характеризуются высокими значениями квантовых выходов и могут найти применение в качестве эффективных красных люминофоров для светодиодов.

5. **Установлено** на примере $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$, что пальмиериты являются новым классом неорганических соединений, которые можно рассматривать в качестве люминесцентных термометров или термографических люминофоров.

Список цитируемой литературы

1. Haque Md. M., Lee H.-I., Kim D.-K. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs. // *J. Alloys and Compd.* 2009. V. 481. P. 792–796.
2. Spassky D. A., Alenkov V. V., Buzanov O. A., Kornoukhov V. N. Molybdate cryogenic scintillators for rare events search experiments. // *Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies.* 2017. V. 200. P. 242-258.
3. Guner T., Demir M. M. // *Phys. Status Solidi A.* 2018. V.215. P. 1800120.
4. Lin C. C., Meijerink A., Liu R.-S. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. P. 495-503.
5. Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 859-869.
6. Shyichuk A.A., Lis S. Photoluminescence properties of nanosized strontium-yttrium borate phosphor $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Eu}^{3+}$ obtained by the sol-gel Pechini method. // *J. Rare Earths.* 2011. V. 29. P. 1161–1165.
7. Tran M.T., Tu N., Quang N.V., Nguyen D.H., Thu L.T.H., Trung D.Q., Huy P.T., Excellent thermal stability and high quantum efficiency orange-red- emitting $\text{AlPO}_4: \text{Eu}^{3+}$ phosphors for WLED application. // *J. Alloy. Compd.* 2021. V.853 P. 156941.
8. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. // *Acta Cryst. A.* 1976. V.32 P. 751-767.

Основные публикации по теме диссертации

Список статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ:

1. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Deyneko D. V., Nikiforov I. V., Redkin B. S., Spassky D. A., Belik A. A., Pavlova E. T., Lazoryak B. I. $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ phosphors for solid-state lighting applications: aperiodic structures and the $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy // *Inorganic Chemistry.* 2022. 61(20). p. 7910-7921. Импакт-фактор – 5.436(WoS), доля участия – 40%
2. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Deyneko D. V., Redkin B. S., Spassky D. A., Nagirnyi V., Belik A. A., Hadermann J., Pavlova E. T., Lazoryak B. I. $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$

red phosphor for solid state lighting applications, prepared by different techniques // CrystEngComm. 2023. 25. p.835-847. Импакт-фактор – 3.756(WoS), доля участия – 40%

3. **Posokhova S. M.**, Morozov V. A., Zonov E. M., Deyneko D. V., Spassky D.A., Fedyunin F. D., Belik A.A., Pavlova E.T., Vasin A.A., Lazoryak B.I. $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ phosphors: aperiodic structures and luminescence properties // CrystEngComm, 2023. 25. p.4822-4833. Импакт-фактор – 3.756(WoS), доля участия – 40%.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю - д.х.н. Морозову В.А. А также глубокую признательность: д.х.н. Лазоряку Б.И. и сотрудникам лаборатории технологии функциональных материалов: к.х.н. Дейнеко Д.В., д.ф.-м.н. Стефановичу С.Ю. А также: к.т.н. Б.С. Редькину (Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)) за помощь в выращивании кристаллов методом Чохральского, к.х.н. Белику А.А. (Национальный институт материаловедения (NIMS)) за получение рентгенограмм, с использованием синхротронного излучения, к.ф.-м.н. Спасскому Д.А. (Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына) и асп. Федюнину Ф.Д. за помощь в проведении люминесцентных исследований, а также преподавателям и сотрудникам Химического факультета МГУ и кафедры химической технологии и новых материалов.