

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:  $\text{CaS:Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{ZnCdS:Cu,Al}$ , 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 ( $\text{InGaN}$ ) и люминофора  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{YAG:Ce}^{3+}$ ) 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  $\text{Eu}^{3+}$ , являются низкие значения поглощения ультрафиолетового излучения и квантовой эффективности, как следствие невозможности достаточной концентрации легирующей примеси  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\beta$ - $K_5Tb(MoO_4)_4$  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  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  в высокотемпературных  $\alpha$ -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 К и РЗЭ. 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 направленного синтеза. 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 аперриодическим 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-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), люминесцентный спектральный анализ.

### Двойной молибдат $K_5Eu(MoO_4)_4$

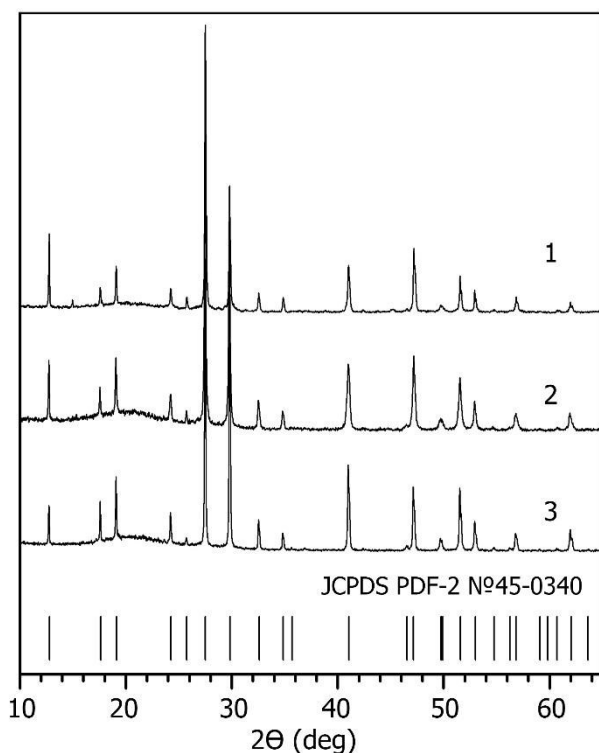


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , синтезированных различными методами: sg893 (1), ss- (2) и измельченного кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (3).

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)

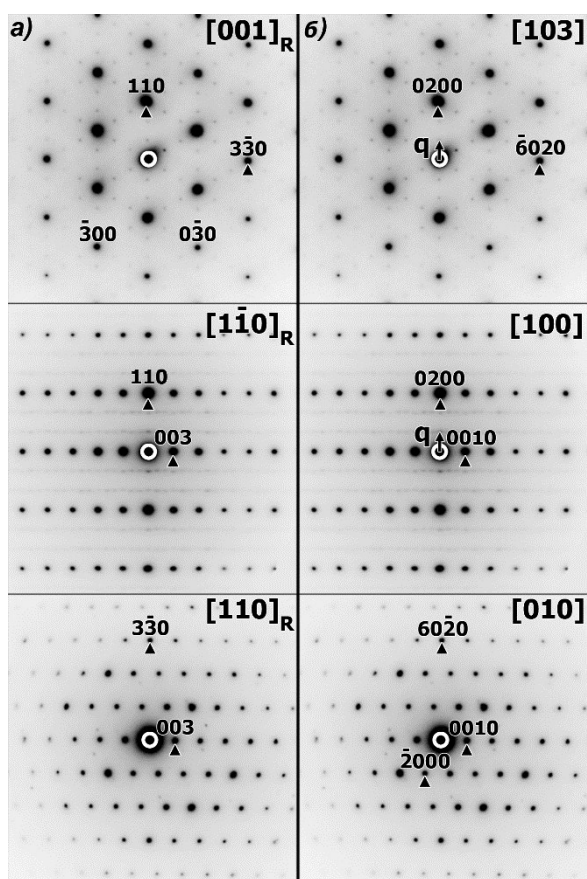


Рисунок 2 – изображения электронной дифракции основных зон для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ : а) проиндицированы в  $R\bar{3}m$  группе (левый столбец); б) проиндицированы в суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)00$  (правый столбец).

(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 проиндексированы 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 возбуждение 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.

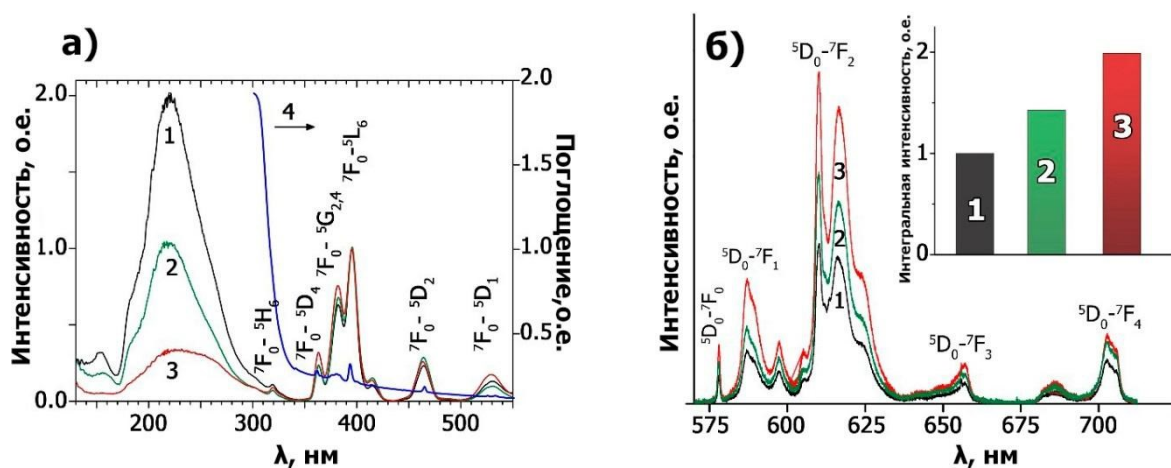


Рисунок 3 — (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{изл}=613$  нм) и спектр поглощения CZ-кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (4), а также (б) спектры излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{возб}=395$  нм)  $K_5Eu(MoO_4)_4$ : sg893-KEMO (1), ss-KEMO (2) и измельченный кристалл (3). Все интенсивности 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  $ss\text{-K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и перетертый кристалл (CZ) демонстрируют моноэкспоненциальный спад, с константами затухания  $\tau = 1.433\text{мс}$  и  $1.473\text{мс}$  соответственно. Поведение времени жизни предполагает наличие быстрой передачи энергии между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Для образца  $sg893\text{-K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  время затухания основного компонента меньше,  $\tau = 1.282\text{мс}$ , и появляется еще более короткий компонент с  $\tau = 0.099\text{мс}$ . Появление быстрой

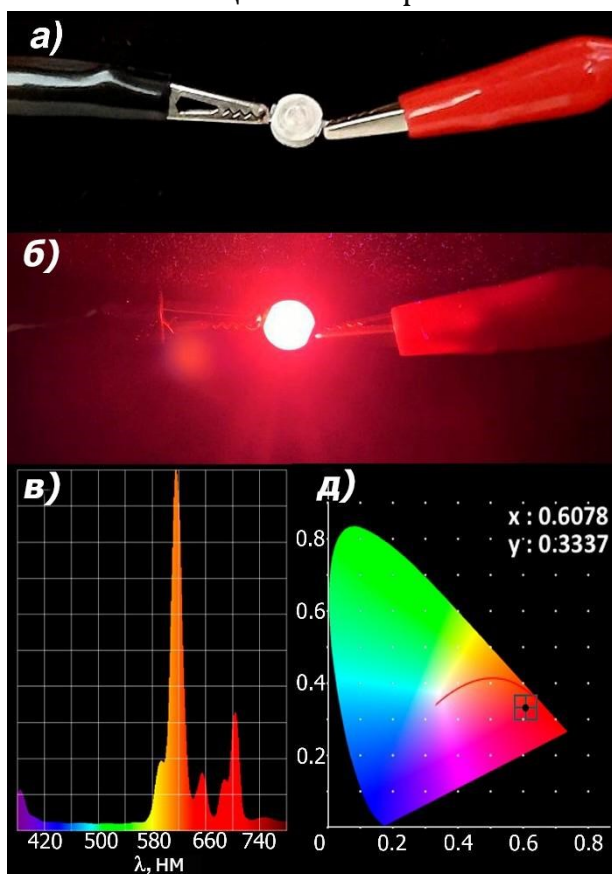


Рисунок 4 — Изображения светодиодных устройств, использующих УФ-светодиод с длиной волны 404 нм в сочетании с люминофором  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , выключенным (а) и включенным (б). Спектры EL (в) и координаты CIE (д) изготовленного светодиодного устройства.

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  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  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  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . 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  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  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  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . 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  $\beta$ -фазе и тригональной  $\alpha$ -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  $\alpha$ -КЕТМО к моноклинной  $\beta$ -модификации (пр.гр.  $C2/m$ ).

Структуры LT- $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  и LT- $K_5Tb(MoO_4)_4$  ( $\beta$ -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

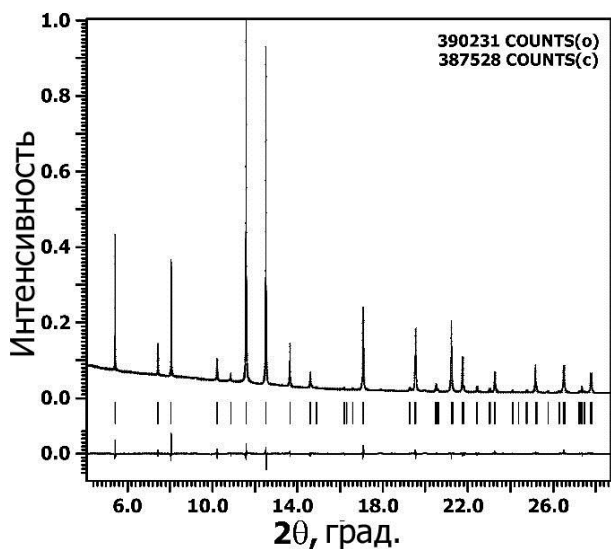


Рисунок 5 — Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ . Вертикальные линии обозначают положения пиков брэгговских рефлексов.

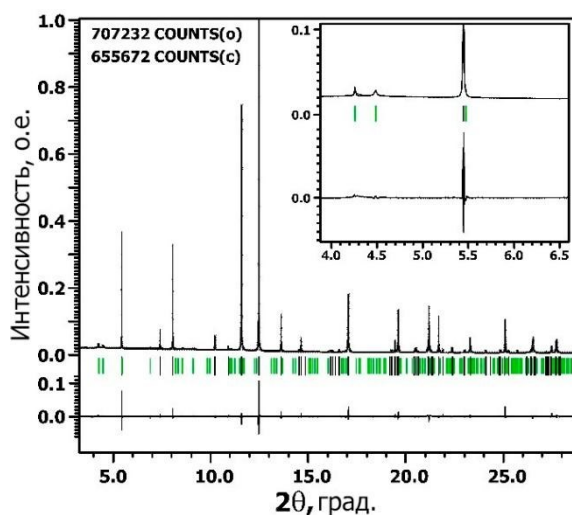


Рисунок 6 — Экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы для  $\beta-K_5Tb(MoO_4)_4$ . Черные и зеленые вертикальные линии обозначают положения основных и сателлитных отражений соответственно.

$\beta = 116.8249(5)^\circ$  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  $\beta$ -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  $\beta$ -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 О1 и О1а. Координационные числа для К1 и Тб 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  $\text{Tb}^{3+}$  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

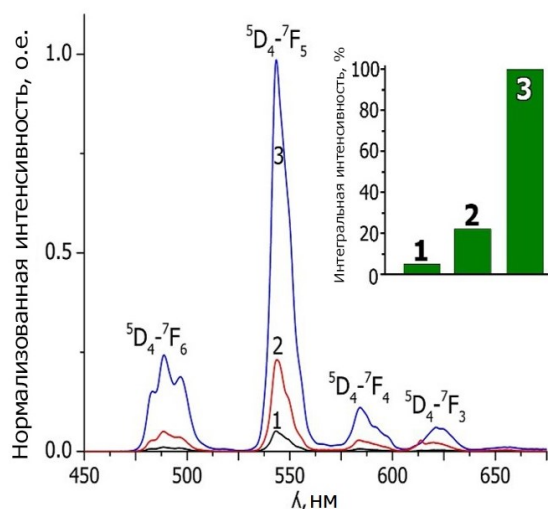


Рисунок 7. Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм)  $\text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$  при  $T_{\text{комн}}$ : LT-фаза (1), НТ-фаза (2) и измельченный монокристалл (3). Вставка показывает интегральную интенсивность пика  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ .

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

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

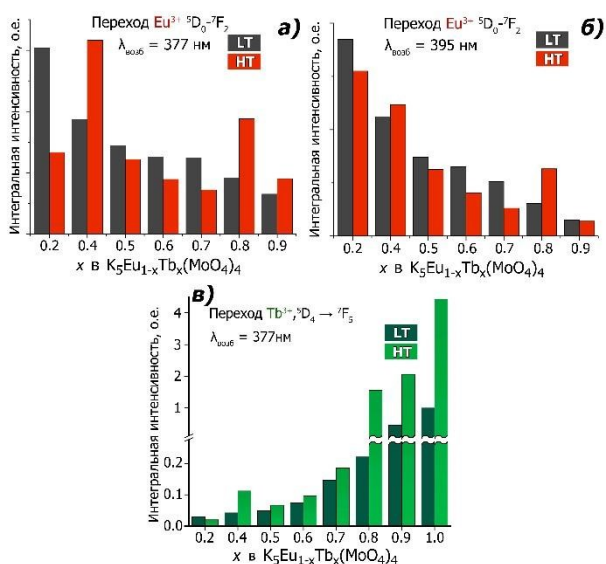


Рисунок 8 – Сравнение интенсивностей излучения  $\text{Eu}^{3+}$  (переход  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ) и  $\text{Tb}^{3+}$  (переход  ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$ ) для LT- и NT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм (а,в)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

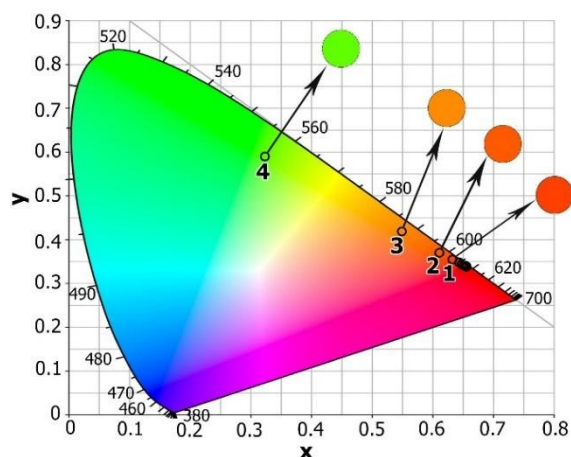


Рисунок 9 – Координаты цветности CIE 1931 для LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм):  $x = 0.7$  (1),  $0.8$  (2),  $0.9$  (3), и  $1$  (4).

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

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

В зависимости от условий приготовления образовывались  $\alpha$  - (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ),  $\beta$ - (пр.гр.  $C2/m(0\beta 0)00$ ) и  $\gamma$ - (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

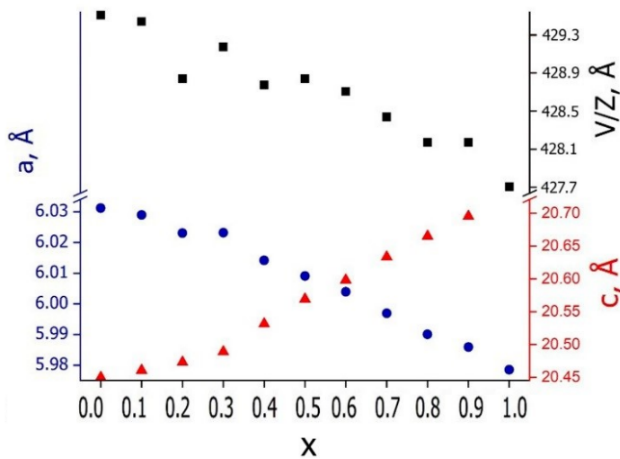


Рисунок 10 – параметры ячейки НТ- $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ .

$Yb^{3+}$  ( $r_{VIII} = 0.985 \text{ \AA}[8]$ ) на  $Eu^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.066 \text{ \AA}[8]$ ) увеличивает параметр элементарной ячейки "с" для  $\alpha$ -фаз, в то время как параметр "а" и объем элементарной ячейки уменьшаются. В отличие от  $\alpha$ - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  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).

твёрдых растворов  $\alpha$ -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

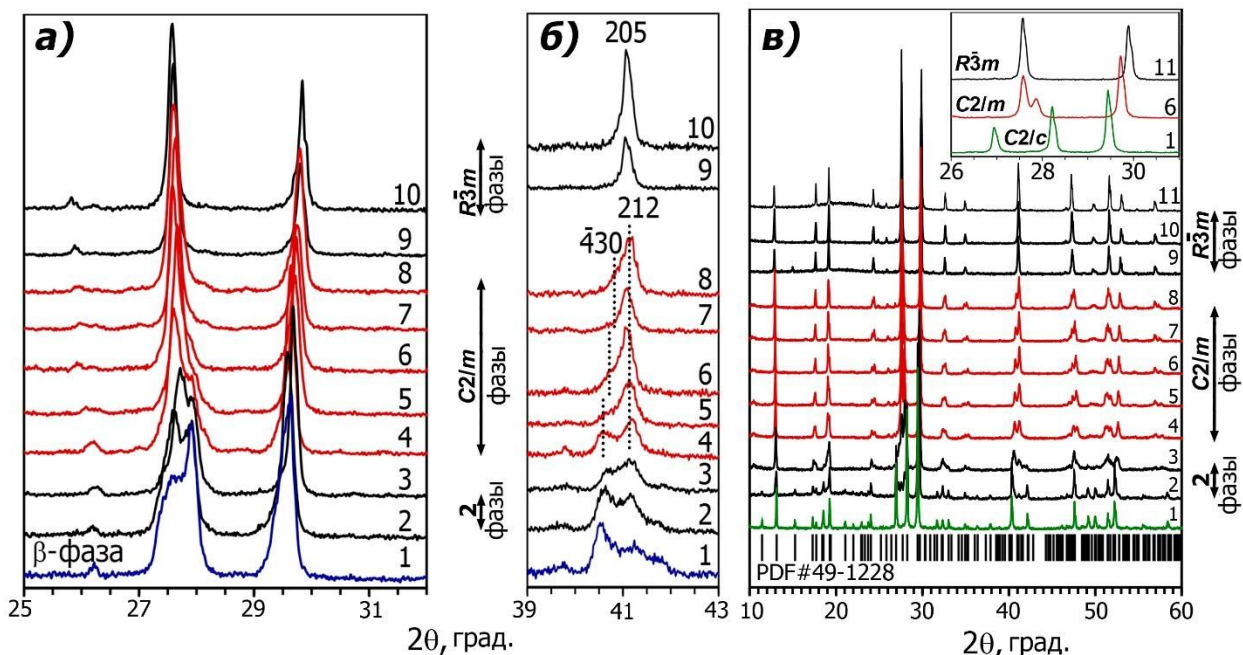


Рисунок 11 – Фрагменты рентгенограмм  $\text{IM-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  (а, б) и  $\text{LT-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  (в) ( $x$ : 0(1)-1(11), шаг 0.1).

Несоразмерно-модулированная структура  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  уточнена

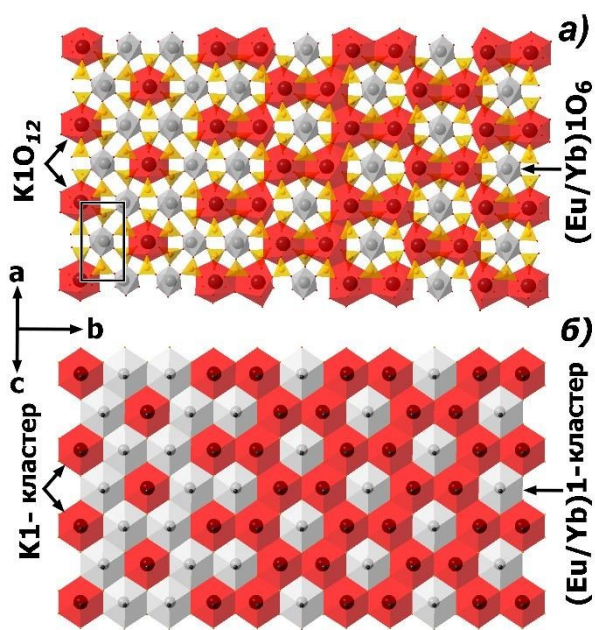


Рисунок 12 – Фрагмент L1-слоя для  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  (а, б). Многогранники первой (а) и второй (б) координационных сфер показаны для  $\text{M1} = (\text{R1}/\text{K1})$  атомов.

методом Ритвельда в суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)$  по рентгеновским данным, полученных с использованием СИ. Значения параметров элементарной ячейки и  $\mathbf{q}$ -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  $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ , где модуляция замещения  $\text{K}/\text{Tb}$  в позиции  $\text{M1}$  задана гармонической функцией, в структуре  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  имеет место чередование (упорядочение)  $\text{K1}$  и  $\text{R1}(\text{Eu1}/\text{Yb1})$  в позиции  $\text{M1}$ , заданное ступенчатыми функциями. Чередование

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

Однако это упорядочение, вместе с вращением и смещением тетраэдров  $\text{MoO}_4$ , сохраняет кислородный полиэдр  $\text{K1O}_{12}$  для  $\text{K1}$  катионов (первая координационная сфера) в отличие от  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , где координационное число для  $\text{K1}$  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 ( $\gamma$ -фаза) и аperiodическое ( $\beta$ -фаза) упорядочение  $\text{K1}$  и  $\text{Yb}$  в положениях  $\text{M1}$  в структуре предпочтительнее для испускания перехода  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм), чем случайное распределение катионов ( $\alpha$ -фаза) в  $[\text{M1A}_2\text{O}_8]$ -слое.

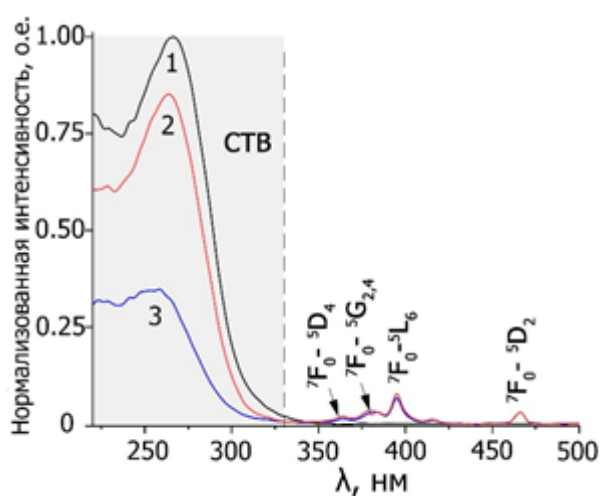


Рисунок 13 – Спектры ВФЛ при комнатной температуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.1$  (1),  $0.5$  (2),  $0.9$  (3),  $1$  (4)) при  $\lambda_{\text{изл}} = 612$  нм.

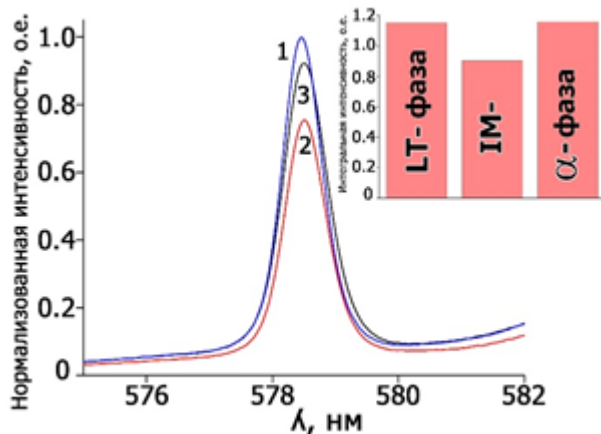


Рисунок 14 – Для  $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  фрагменты спектров ФЛ при  $T_{\text{комн}}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм) перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ . На вставке приведена сравнительная интегральная интенсивность излучения с уровня  ${}^5\text{D}_0$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

Спектры ВФЛ  $\alpha\text{-KYEMO}$  зарегистрированы при 960 нм (переход  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  и 612 нм (переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$ ) (рис.13). Наличие линий возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах излучения  $\text{Yb}^{3+}$  указывает на процесс переноса энергии от  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . Высокий вклад полосы переноса заряда в спектры ВФЛ указывает на высокую эффективность механизма передачи энергии между матрицей и излучающими катионами  $\text{Yb}^{3+}$ , а также  $\text{Eu}^{3+}$ . Для  $\beta\text{-KYMO}$  определено, что оптическая ширина запрещенной зоны составляет 4.13 эВ. Спектры ФЛ демонстрируют максимум интенсивности излучения  $\text{Eu}^{3+}$  для твердого раствора с  $x = 0.8$  при внутрицентровом возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$   $\lambda_{\text{возб}}=395$  нм, в то время как интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\alpha$ -фазы и расположение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  (таблица 2). Таблица 2. Квантовые выходы (КВ) и отношение интенсивностей перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $\text{Yb}^{3+}$  и переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$   $\text{Eu}^{3+}$   $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  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  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) (рис.15). Интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$  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.

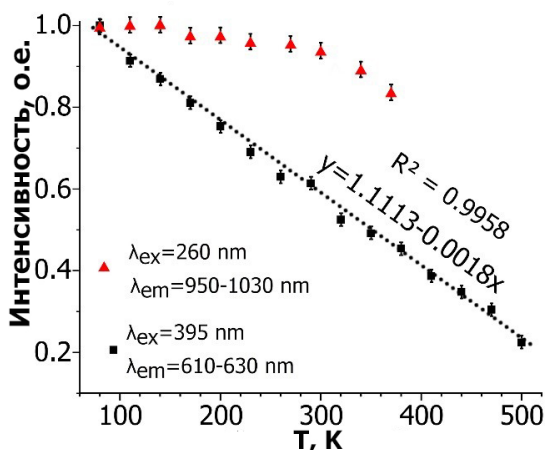


Рисунок 15 – температурные зависимости интегральных интенсивностей  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ).

В твердых растворах КУЕМО наблюдаются изменения цвета вплоть 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)
$\beta$ (град.)	116.5836(5)	116.6789(6)	116.8249(5)	117.1970(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	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
$R_p$ ; $R_{\text{wp}}$ ; $R_{\text{exp}}$	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 аперидическим/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 аперидическое 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  $\text{Eu}^{3+}$ -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.