

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова**

**Химический факультет**

*На правах рукописи*

**Посохова Светлана Михайловна**

**Получение и свойства соединений со структурой  
пальмиерита**

1.4.15 – Химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник

Морозов Владимир Анатольевич

Москва 2024

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	10
2.1. Двойные молибдаты со структурой пальмиерита.....	10
2.2. Двойные молибдаты редкоземельных элементов со структурой пальмиерита .....	13
2.3. Понятие структурных модуляций .....	17
2.4. Структуры полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита .....	19
2.5. Люминесцентные свойства сложных молибдатов.....	22
2.6. Цветовые характеристики (цветовые координаты и чистота цвета) .....	31
2.7. Заключение по обзору литературы.....	32
3. Объекты. Методы получения и исследований .....	34
3.1. Методы исследования .....	34
3.1.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ .....	34
3.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	35
3.1.3. Генерация второй оптической гармоники .....	35
3.1.4. Размер частиц.....	35
3.1.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия .....	36
3.1.6. Сканирующая электронная микроскопия .....	36
3.1.7. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.....	36
3.1.8. Люминесцентный спектральный анализ .....	37
3.2. Методы получения .....	39
3.2.1. Получение поликристаллических образцов.....	39
3.2.2. Получение кристаллов. ....	40
4. Результаты и обсуждение .....	41
4.1. Двойной молибдат $K_5Eu(MoO_4)_4$ .....	41
4.2. Тройные молибдаты $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ .....	59
4.3. Тройные молибдаты $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ .....	85
5. Заключение.....	108
6. Выводы.....	112
7. Список литературы .....	113

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>ADP</b>	<i>параметр атомного смещения</i>
<b>CCDC</b>	<i>Кембриджский центр кристаллографических данных</i>
<b>CRI</b>	<i>индекс цветопередачи</i>
<b>CCT</b>	<i>коррелированная цветовая температура</i>
<b>EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy)</b>	<i>энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия</i>
<b>HAAFD-STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy)</b>	<i>сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах</i>
<b>ICP-MS</b>	<i>масс-спектропия с индуктивно связанной плазмой</i>
<b>ICSD (Inorganic Crystal Structure Data Base)</b>	<i>база данных структур неорганических соединений</i>
<b>JCPDS-ICDD</b>	<i>Рентгеновская База данных для поликристаллических образцов Международного Центра Дифракционных Данных</i>
<b>R, PЗЭ</b>	<i>редкоземельные элементы</i>
<b>TEM (Transmission Electron Microscopy)</b>	<i>просвечивающая электронная микроскопия</i>
<b>WLED (white light emitted diode)</b>	<i>светодиод, излучающий белый свет</i>
<b>ГВГ</b>	<i>генерация второй оптической гармоники</i>
<b>ДСК</b>	<i>дифференциальная сканирующая калориметрия</i>
<b>КВ</b>	<i>квантовый выход</i>
<b>пр.гр.</b>	<i>пространственная группа</i>
<b>СИ</b>	<i>синхротронное излучение</i>
<b>спектры ФЛ</b>	<i>спектры фотолюминесценции</i>
<b>спектры ВФЛ</b>	<i>спектры возбуждения люминесценции</i>
<b>ТГ</b>	<i>термогравиметрия</i>
<b>ЭД</b>	<i>электронная дифракция</i>
<b>ЭДП</b>	<i>электрический дипольный переход</i>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

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 (InGaN) и люминофора  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  (YAG: $\text{Ce}^{3+}$ ) 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 (CCT>4000K) [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 он создается.

Особенности кристаллической структуры сложных молибдатов определяют их применение. Изучение двойных молибдатов  $\text{M}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  со структурой пальмиерита (M = Rb, K; 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-РЗЭ) 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  $C2/m(0\beta0)00$  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 молибдаты  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ .

- 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<sup>3+</sup> к Eu<sup>3+</sup>.
6. **Впервые**, структура  $\beta$ -K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> уточнена как несоразмерно модулированная с (3+1)D суперпространственной группой  $C2/m(0\beta0)00$  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<sub>5</sub>Eu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 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<sup>3+</sup> к Yb<sup>3+</sup> в высокотемпературных  $\alpha$ -модификациях твердых растворов.
  8. Моноклинная несоразмерно-модулированная структура  $\beta$ -K<sub>5</sub>Yb<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> уточнена с использованием (3+n)-мерного подхода в суперпространственной группе  $C2/m(0\beta0)00$ . Установлено, что в отличие от ранее изученной структуры  $\beta$ -K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, в K<sub>5</sub>Yb<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> наблюдается аperiodическое упорядочение катионов K и PЗЭ. Возможность использования K<sub>5</sub>Yb<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 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 направленной 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.

### **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), магнитных, диэлектрических характеристик и их обработка. Интерпретация данных по энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, диэлектрической и люминесцентной спектроскопии. Обобщение полученных результатов и формулирование выводов.

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

1. Установлены структуры четырех соединений с пальмиеритной структурой –  $K_5Eu(MoO_4)_4$ ;  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ ;  $LT-K_5Tb(MoO_4)_4$ ;  $LT-K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$ . 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 конференциях.

#### **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.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 2.1. Двойные молибдаты со структурой пальмиерита

Природный минерал пальмиерит —  $(K,Na)_2Pb(SO_4)_2$  — редкий минерал, образующийся в вулканических фумаролах. Обычно встречается в ассоциации с другими минералами, такими как: афтиталит, ферронатрит, ярозит, эвхлор и гематиты [8]. Впервые он был обнаружен в 1907 году на Везувии, в провинции Неаполь (Италия). Его присутствие описано также в фумароле Ядовитая (Камчатка, Россия) [9], в городе Линаресе (Хаэн, Испания) [10] и двух локациях в Германии: шахта Бастенберг (Зауэрланд) [11] и в районе Мюнстербуш (г. Аахен) в шлаке цинкового завода [12].

Впервые в 1946 г. его структуру определили методом рентгеноструктурного анализа [13], однако впоследствии установили, что порядок чередования слоев сульфат-ионов и катионов калия вдоль оси  $c$  определен неверно. Поэтому позднее, согласно структурной модели пальмиерита  $(K_2Pb(SO_4)_2)$  уточненной методом Ритвельда [14] в гексагональной установке, ион калия занимает позицию Уайкова  $6c$  (симметрия позиции  $3m$ ), а ион свинца упорядоченно расположен в позиции Уайкова  $3a$  (симметрия позиции  $\bar{3}m$ ). Сульфат-ионы имеют симметрию  $3m$ . В элементарной ячейке содержатся три формульных единицы.

В структуре пальмиерита [15], катион калия формирует десятивершинник  $KO_{10}$ , а свинец занимает позицию в полиэдре  $PbO_{12}$ , катион серы представлен в виде тетраэдра  $SO_4$ . Структура представляет из себя чередование нескольких видов слоев. Объединенные общей вершиной,  $PbO_{12}$  и  $SO_4$  формируют слой I, слой II состоит только из  $KO_{10}$ . Слой I и два слоя II формируют блоки L, которые, многократно повторяясь вдоль направления оси  $c$ , образуют слоистую структуру идеального пальмиерита (рис.1). Таким образом структуру пальмиерита можно представить в виде колонок  $[-K_2O_{10}-PbO_{12}-K_2O_{10}-SO_4-SO_4-]$  в направлении вдоль оси  $c$ . Также слоистый тип структуры, согласно кристаллохимической классификации сульфатов Г.Б. Бокия, проявляется в облике и спайности минерала и характеризуется чередованием более прочно связанных «гладких» слоев из  $SO_4$ -тетраэдров и

$PbO_{6+6}$ -октаэдров и более «рыхлых» слоев из  $KO_{10}$ , расположенных перпендикулярно оси  $c$ .

Общая кристаллохимическая формула соединений изоструктурных пальмиериту представляется в виде:  $M1^{[6+6]}M2_2^{[9+1]}(\text{Э}O_4)_2$  ( $\text{Э}=\text{P, V, As, Mo, S}$ ) [16-20]. Впервые данные соединения были обнаружены при изучении систем  $M_2MoO_4 - R_2(MoO_4)_3$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K; R} = \text{P.З.Эпока, Y, Bi}$ ) [16]. Наблюдается большое многообразие комбинаций внедряемых катионов в основные позиции. Возможно изовалентное замещение, позиции  $M1-M2$  как катионами одного типа как в случае например  $Pb_3(\text{Э}O_4)_2$  ( $\text{Э} = \text{P, As, V}$ ) [17-20],  $Ba_3(\text{TaO}_4)_2$  [21],  $M_3(\text{XO}_4)_2$  ( $M = \text{Sr, Ba; X} = \text{P, As, V, Cr}$ ) [22-24], так и разными катионами как в случае  $SrBa_2(\text{PO}_4)_2$  [25]. Существуют примеры также гетеровалентного замещения отличными по размеру катионами:  $A_2Ba(\text{MoO}_4)_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) [26]. В случае разных по заряду ионов, также установлено образование катион дефицитных фаз, например  $M_2Ln_{2/3}(\text{VO}_4)_2$  ( $M=\text{Ca, Sr, Ba; Ln}=\text{La, Nd}$ ) [27].

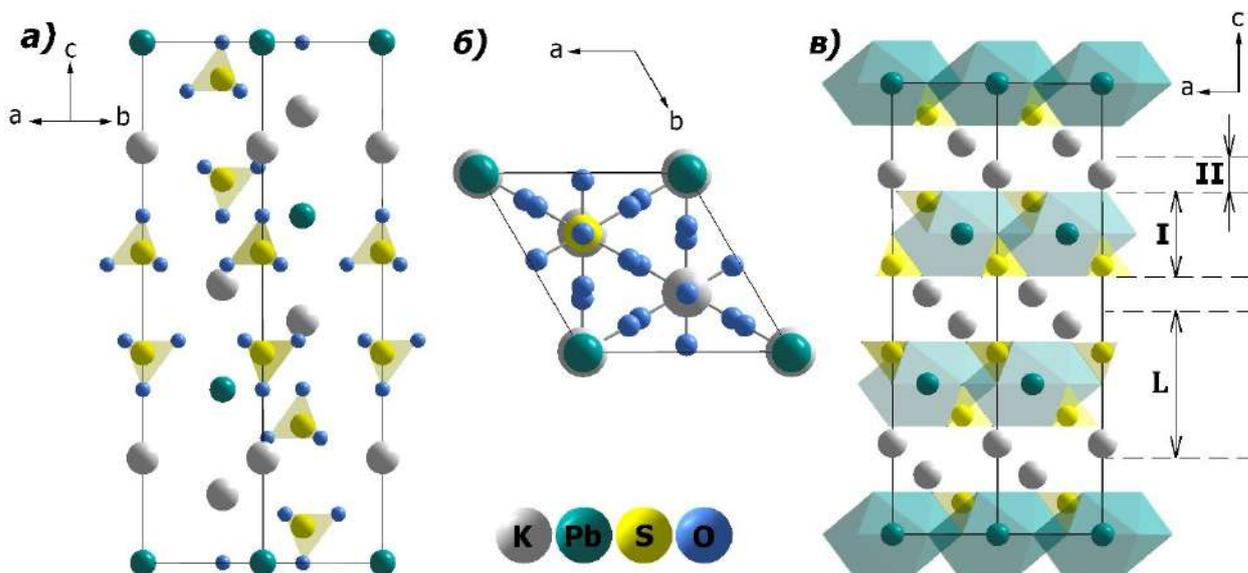


Рисунок 1 – abc (а), ab (б), ac (в) проекции структуры пальмиерита.

Существуют различные причины искажения идеальной структуры пальмиерита в изоструктурных соединениях. Чаще всего выделяют следующие: возможность искажения и вращения тетраэдров  $MoO_4$  [28], вследствие чего реализуются координационные числа, отличные от таковых в идеальной постройке, лабильность атомов кислорода (смещение их положения с тройной оси), изменения координации атомов в позиции  $M1$ ,

возможность как статистического так и упорядоченного заселения данной позиции. Эти факторы приводят к образованию различных полиморфных модификаций.

Пальмиерит  $K_2Pb(SO_4)_2$  является наиболее высокосимметричной формой с пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Можно выделить несколько типов искажения структуры пальмиерита. Первый – образование сверхструктуры с увеличением объема элементарной ячейки от 2-16 раз, при этом сохраняется тригональная сингония соединения, но изменяется пр.гр. с  $R\bar{3}m$  до  $P\bar{3}m1$  и  $R\bar{3}c$  [28-30]. Второй – образование сверхструктуры с моноклинной сингонией, пр.гр.  $P2/m$ ,  $C2/m$ ,  $C2/c$ ,  $P2_1/c$ ,  $Vm$ ,  $Cc$ . При этом переходе происходит искажение структуры и исчезновение тройной поворотной оси из-за смещения атомов со своих идеальных позиций, при этом также происходит снятие стерической напряженности структуры для некоторых соединений.

Например, фаза  $\alpha-K_5Y(MoO_4)_4$  относящаяся к тригональной сингонии, описывается увеличением линейных параметров ее решетки по сравнению с пальмиеритом как:  $a = a_n\sqrt{3}$ ,  $b = b_n$ ,  $c = 2c_n$ , где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — параметры ячейки  $\alpha-K_5Y(MoO_4)_4$ , а  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  - параметры ячейки пальмиерита [28]. Данная особенность строения  $\alpha-K_5Y(MoO_4)_4$  объясняется смещением атомов кислорода с положения тройной оси и возрастанием расстояния калий-кислород до 2.986 Å, что является приемлемым, и как следствие “снятием” напряженности структуры пальмиерита. Дополнительной причиной наблюдаемого искажения авторы указывают в стремлении ионов  $Y^{3+}$  понизить свою координацию до октаэдрической, что приводит к упорядочению размещения катионов  $K^+$  и  $Y^{3+}$  по позициям  $M1$  и, в дальнейшем, влияет на повороты и искажение тетраэдров  $MoO_4$ . Установлено, что неискаженную структуру пальмиерита имеют различные двойные молибдаты и вольфраматы, например:  $A_2Ba(MoO_4)_2$  ( $A = K, Rb$ ),  $A_2Pb(MoO_4)_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ),  $K_5La(WO_4)_4$ ,  $K_2Ba(MoO_4)_2$ , а также высокотемпературные модификации  $\alpha-K_5R(MoO_4)_4$  ( $R = Dy-Lu$ ) [22, 28, 31-34]. Однако многие пальмиеритоподобные структуры сложных молибдатов с катионами  $R3\bar{E}$  и  $Vi^{3+}$  впоследствии были пересмотрены и оказались более

сложными. Например, в работе [35]  $\alpha$ - $A_2Pb(MoO_4)_4$  ( $A$  — K, Rb, Cs) и  $\beta'$ - $K_2Pb(MoO_4)_2 \cdot Li$  описываются новыми видами сверхструктуры.

## 2.2. Двойные молибдаты редкоземельных элементов со структурой пальмиерита

Среди семейства пальмиеритных соединений особый интерес представляют двойные молибдаты общей формулы  $A_5R(MoO_4)_4$  ( $A=K, Rb$ ;  $R=PЗЭ$ ). Общая кристаллохимическая формула известна как  $M1^{[6+6]}M2^{[9+1]}(MoO_4)_2$ . Позиция  $M1$  заселена катионами  $A$  и  $R$ , распределенными либо статистически, либо с упорядочением, в то время как позиция  $M2$  занята только катионами  $A$ . Возможность вариаций заселенности позиции  $M1$ , смещения атомов кислорода из идеальных пальмиеритовых позиций и вращение тетраэров  $MoO_4$  приводит к наличию нескольких полиморфных модификаций для данных соединений. В зависимости от природы входящих в состав этих фаз катионов и условий получения вещества они кристаллизуются в тригональной, моноклинной или триклинной сингонии (рис. 2, таблица 1). Впоследствии некоторые из пальмиеритоподобных структур сложных молибдатов с ионами  $R^{3+}$  и  $Bi^{3+}$  были пересмотрены и уточнены, как оказалось они обладают более сложными структурными особенностями [36,29,30].

Большинство соединений  $A_5R(MoO_4)_4$  кристаллизуются в тригональной симметрии аналогично  $K_2Pb(SO_4)_2$ . Катионы  $R^{3+}$  и  $A^+$  занимают позиции  $M1$  либо упорядоченным, либо статистическим образом, в то время как позиции  $M2$  заняты только катионами  $M^+$  [28-31,36,37]. В зависимости от содержания элементов кристаллическая структура подвергается различным искажениям, что в основном связано с вращением тетраэров  $MoO_4^{2-}$  и упорядочением катионов  $R^{3+}$  и  $M^+$  в позициях  $M1$ . Гибкость тетраэров в структуре типа пальмиерита способствует образованию координационных многогранников, характерных для каждого катиона  $R^{3+}$ . Например, упорядочение катионов  $Yb^{3+}$  и  $K^+$  в узлах  $M1$  понижает симметрию структуры типа пальмиерита от ромбоэдрической  $R\bar{3}m$  для  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  ( $KYbMO$ ) до моноклинной  $C2/c$   $\gamma$ -фазы и до несоразмерно модулированной моноклинной  $X2/m(0\beta 0)00$  для  $\beta$ -

фазы[29,37]. Кроме того, вопрос о реальной структуре некоторых соединений типа пальмиерита и порядке расположения атомов в них остается без ответа.

С целью создания семейства модулированных структур из одной несоразмерно модулированной структуры был представлен метод, основанный на суперпространственном подходе [37]. На основе несоразмерно модулированной структуры  $\beta$ -K<sub>5</sub>YbMo и вариации вектора модуляции  $\mathbf{q}$  для K<sub>5</sub>R(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> предсказано образование фаз пальмиерита с суперпространственной группой  $C2/m(0\beta 0)00$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{b}^*$ .

Таблица 1. Рентгенографические характеристики пальмиеритоподобных K<sub>5</sub>R(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Соединение		a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha^\circ$	$\beta^\circ$	$\gamma^\circ$	Z	Ссылка
	Неискаженная структура, $R\bar{3}m$								
K <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		5.497	-	20.864	90	90	120	3	[14]
K <sub>5</sub> La(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.99	-	20.93				1.5	[31]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Nd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.982(1)	-	20.82(1)	90	90	120	1.5	[38]
K <sub>5</sub> Sm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.982	-	20.75	90	90	120	1.5	[31]
K <sub>5</sub> Eu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.98	-	20.73	90	90	120	1.5	[31]
K <sub>5</sub> Gd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.98	-	20.71	90	90	120	1.5	[31]
K <sub>5</sub> Tb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		5.99	-	20.64	90	90	120	1.5	[31]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Dy(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		6.018	-	20.57	90	90	120	1.5	[18]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Ho(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		6.036	-	20.50	90	90	120	1.5	[18]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Er(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		6.036	-	20.50	90	90	120	1.5	[18]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Tm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		6.036	-	20.50	90	90	120	1.5	[18]
$\alpha$ -K <sub>5</sub> Yb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>		6.0372	-	20.4045	90	90	120	1.5	[37]
	Моноклинное искажение								
	пр.гр.								
$\beta$ -K <sub>5</sub> Nd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$P2/m$ Субъчейка	10.360	17.943	14.301	90	103.98	90	6	[38]
$\beta$ -K <sub>5</sub> Ho(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$C2$	10.44	6.031	7.713		117.58		1	[39]
$\beta$ -K <sub>5</sub> Er(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$C2$	10.44	6.029	7.737		117.96		1	[39]
$\gamma$ -K <sub>5</sub> Tm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$P2/c$	10.41	12.09	14.87		114.68		4	[39]
$\beta$ -K <sub>5</sub> Yb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$X2/m(00)$ 00	10.4054	6.1157	19.7751		136.625		2	[37]
$\gamma$ -K <sub>5</sub> Yb(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$C2/c$	14.8236	12.1293	10.5151		114.559		4	[40]

В работах [18,38-39] двойные молибдаты  $M_5R(MoO_4)_4$  ( $M = K, Rb$ ;  $R$  - РЗЭ,  $Bi$ ) разделены по семи структурным типам, производным от пальмиерита (рис. 2). Распределение  $M_5R(MoO_4)_4$  по типам кристаллизации обусловлено величинами координационных чисел РЗЭ и симметрии их полиэдров, а также распределением катионов  $M^+$  и  $R^{3+}$  по кристаллографическим позициям.

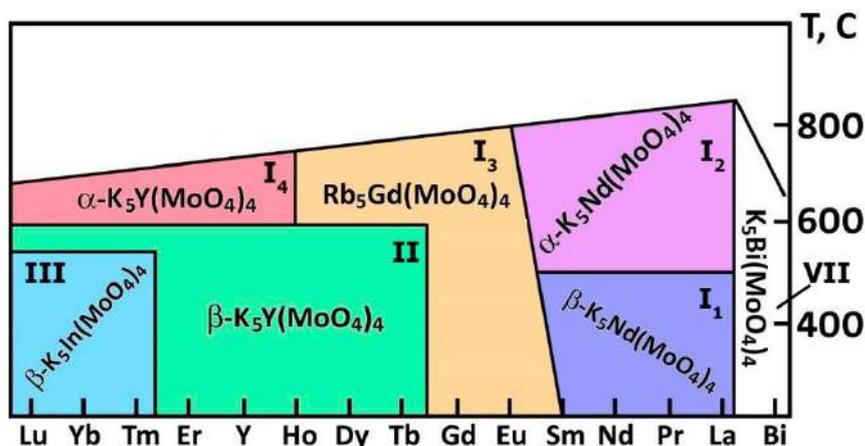


Рисунок 2 — Диаграмма распределения структурных типов в  $K_5R(MoO_4)_4$  [18].

Для большинства типов кристаллизации характерен «тригонально-шахматный» способ чередования [41]. Схемы упорядочения катионов по позициям  $M1$  одно- и трехзарядными катионами в структурах пальмиеритоподобных  $M_5R(MoO_4)_4$  показаны на рис. 3. Двойные молибдаты  $K_5R(MoO_4)_4$  можно подразделить на четыре основные группы: Lu-Er, Ho-Sm, Nd-La, Bi. В пределах одной группы свойства соединений изменяются плавно, в то время как при переходе границы - скачкообразно [18]. Данную закономерность можно объяснить наличием особенностей координации катионов в позиции  $M1$ . Для катионов РЗЭ  $R^{3+}$ , расположенных в начале ряда, атомы кислорода, находящиеся на удалении, притягиваются к большим щелочным катионам, при этом происходит увеличение кислородной координации катиона  $K^+$  от 6+6 до 9+3 и даже до 12. Обратный эффект наблюдается в следствие деформации анионной подрешетки, меньшие по размеру катионы приобретают собственное им кислородное окружение:  $RO_6$ - $RO_8$  [20].

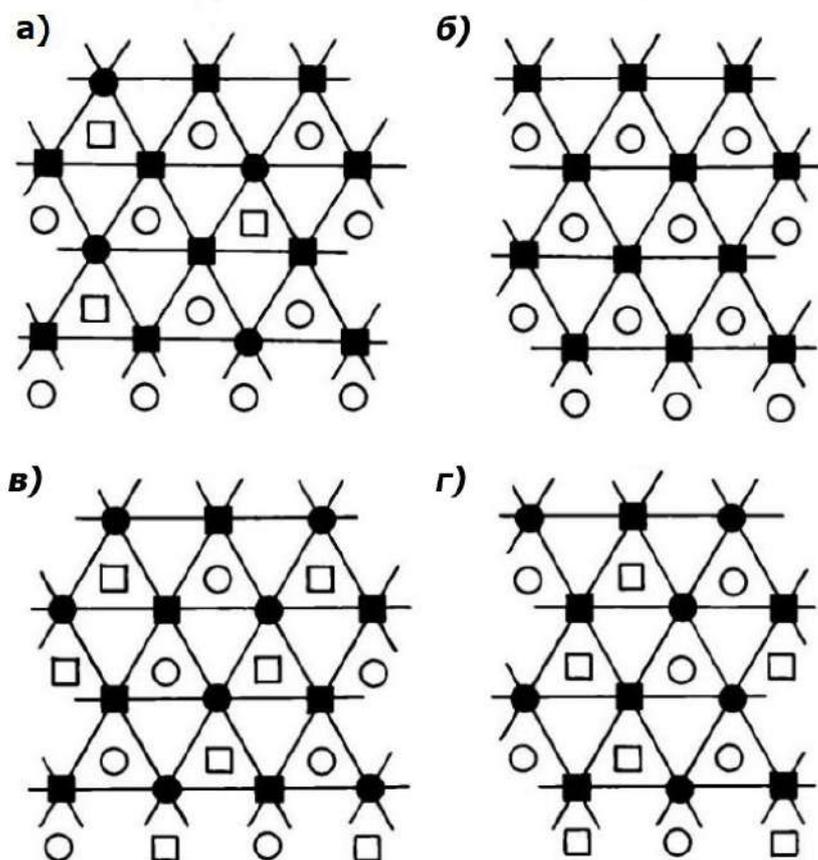


Рисунок 3 — Схема чередования катионов по М-позициям (проекция на (001)) в пальмиеритоподобных структурах  $\alpha$ - $K_5Y(MoO_4)_4$  (а),  $K_5Bi(MoO_4)_4$  (б),  $\beta$ - $Rb_5Er(MoO_4)_4$  (в) и  $\beta$ - $K_5In(MoO_4)_4$  (г). Катионные сетки расположены на высотах  $z = 0$  (черные значки) и  $z = 1/3$  (светлые). Круги — одновалентные катионы, квадраты — трехвалентные.

Возможно реальные кристаллические структуры молибдатов  $K_5R(MoO_4)_4$ , решенные только в приближении  $R\bar{3}m$  субъячеек (типы кристаллизации I<sub>1</sub>, I<sub>3</sub>, I<sub>4</sub> и VII рис.2), также, как структура  $\beta$ - $KYbMO$ , являются аперiodическими. В таком случае появление слабых сверхструктурных рефлексов на их рентгенограммах связано с нарушением 3-мерной симметрии в структурах фаз  $K_5R(MoO_4)_4$ . И параметры для I<sub>1</sub>, I<sub>3</sub>, I<sub>4</sub> и VII типов, определенные в приближении  $R\bar{3}m$  субъячеек на самом деле требуют применения (3+n)-мерного формализма для уточнения кристаллографических структур. Однако из-за небольшого количества наблюдаемых на рентгенограммах сверхструктурных отражений координаты атомов в структурах I<sub>1</sub>, I<sub>3</sub>, I<sub>4</sub> и VII определены в приближении  $R\bar{3}m$  субъячеек.

### 2.3. Понятие структурных модуляций

В дифракционной картине модулированного кристалла всегда выделяются сильные рефлексы  $\mathbf{H}(hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  в узлах базисной обратной решетки. Сателлиты с нецелочисленными координатами  $(h \pm m\alpha)\mathbf{a}^* + (k \pm m\beta)\mathbf{b}^* + (l \pm m\gamma)\mathbf{c}^*$  свидетельствуют о модуляции структуры с волновым вектором  $\mathbf{q}(\alpha\beta\gamma) = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ . Модуляция может быть синусоидальной или происходить по более сложному закону. Периодическую функцию всегда можно разложить в гармонический ряд, ограничив число гармоник с векторами  $m\mathbf{q}$ ,  $|m| \geq 1$ , порядком наблюдаемых сателлитов. Сателлиты, ориентированные по двум или более направлениям от главных рефлексов, указывают на существование нескольких разнонаправленных волн модуляции. Взаимодействуя между собой, волны способны порождать новые сателлиты по направлениям линейных комбинаций из базисных волновых векторов, так что картины получаются сложными и содержат иногда десятки сателлитов в окрестности одного основного рефлекса. Модуляцию называют несоразмерной, если хотя бы один волновой вектор модуляции несоизмерим с периодами базисной решетки кристалла.

Многие кристаллы претерпевают так называемые позиционные модуляции, или модуляции смещения, когда их атомы смещены из узлов идеальной решетки по периодическому закону. Другой тип модуляции – модуляция заселенности – имеет место, если атомная позиция заселена с вероятностью  $p < 1$ , изменяющейся по периодическому закону. Если в одной позиции атомы поочередно сменяют друг друга при неизменной суммарной заселенности позиции, то говорят о модуляции замещения. Все эти обстоятельства могут стать причиной для модуляции параметров тепловых колебаний атомов. Для упрощения расчетов волновые модуляционные функции представляют в виде сумм Фурье:

$$y(\varphi) = A \cos[2\pi(\varphi - \varphi_0)] = A \sin(2\pi\varphi_0)\sin(2\pi\varphi) + A \cos(2\pi\varphi_0) \cos(2\pi\varphi),$$

и уточняют по методу наименьших квадратов коэффициенты  $A\sin(2\pi\varphi_0)$  и  $A\cos(2\pi\varphi_0)$ , обозначения которых в формулах часто обозначаются буквами  $s$  или  $c$  соответственно.

Для модулированных структур вектор модуляции  $\mathbf{q}$  является вектором обратного пространства и характеризуется иррациональными коэффициентами. В этом случае пропадает трехмерная периодичность структуры. Для точного описания кристаллической структуры применяется так называемый метод супер-пространственного (3+1)-мерного формализма, предложенного Де Вольфом [42-43] и позднее получившего широкое развитие [44]. В данном методе вводится четвертая ось, так называемая внутренняя —  $x_4$  (или  $t$ ), перпендикулярная трехмерному пространству, благодаря чему метод супер-пространственного формализма дает возможность восстановить утраченную периодичность. Затем применяется кристаллографическая симметрия с использованием (3+1)-мерной суперпространственной группы.

При изучении слоистых модулированных структур описание модуляции заселенности можно производить с использованием ступенчатых функций (кренелей), что позволяет имитировать конечные размеры доменов с их помощью. Ограничение атомной заселенности определенным интервалом, используя ступенчатые функции, позволяет говорить об атомных доменах, как в случае квази-кристаллов. Получаемые при съемке слоистых структур, обладающими дефектами упаковки, дифракционные картины иногда обладают несколькими способами подразделения рефлексов на главные и сателлитные. В случаях возможности указания альтернативных базисных решеток, концепция средней структуры становится не такой однозначной. Вследствие происходит исчезновение четкой границы между композитными и чисто модулированными структурами. В таких случаях, при описании смешанных слоистых соединений, помогает использование ступенчатых функций, позволяющее проводить единообразное описание гомологичных серий. Такие композиционно зависимые упаковки слоев представляются в виде очередности суперпространственных доменов. Наблюдается прямая зависимость для длины вектора модуляции, размера доменов и составом соединения [45-47].

## 2.4. Структуры полиморфных модификаций $K_5Yb(MoO_4)_4$ со структурой пальмиерита

Упорядочение катионов и анионов в материалах со структурой пальмиерита, оказывает значительное влияние на их свойства в дополнение к их химическому составу. Упорядочивание катионов/анионов обычно контролируется различными методами синтеза и определяется различиями в размерах катионов/анионов и степенях окисления, а также в предпочтениях координационного окружения.

Для  $K_5Yb(MoO_4)_4$  обнаружено три структурные модификации, полученные варьированием условий получения [29]. Моноклинная  $\gamma$ -фаза кристаллизуется в пр.гр.  $C2/c$  и образуется при температуре  $893\pm 10$  К. При плавлении  $\gamma$ -фазы в зависимости от условий охлаждения образуются  $\beta$ - или  $\alpha$ -фазы. Ромбоэдрическая  $\alpha$ -фаза с группой симметрии получается из  $\gamma$ -фазы плавлением последней в платиновом тигле с последующим закаливанием расплава из  $965\pm 10$  К в жидкий азот.  $\beta$ -фаза получается медленным охлаждением расплава от  $965\pm 10$  К до комнатной температуры. Закалывание расплава в комнатную температуру приводит к образованию смеси из  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазы.

Структуры трех модификаций характеризуются разным типом упорядочения катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в  $M1$  позиции пальмиерита. Структура высокотемпературной  $\alpha$ -фазы (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 6.0372$  Å,  $c = 20.4045$  Å) построена из колонок  $[-K_2O_{10}-(K,Yb)10_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  вдоль оси  $c$  (Рис. 4а). Формируются два типа слоев, расположенных перпендикулярно оси  $c$ : полиэдры  $(K,Yb)10_{12}$  и тетраэдры  $MoO_4$  составляют слой  $L_I$ , полиэдры  $K_2O_{10}$  образуют слой  $L_{II}$ . Образование слоистой структуры обусловлено чередованием слоев  $L_I$  и  $L_{II}$ .

Структура моноклинной  $\gamma$ -фазы (пр. гр.  $C2/c$  [29],  $a = 14.8236$  Å,  $b = 12.1293$  Å,  $c = 10.5151$  Å,  $\gamma = 114.559^\circ$ ). Катионы  $Yb^{3+}$  и  $K^+$  в  $\alpha$ -фазе распределены статистически, то время как в  $\gamma$ -фазе их расположение упорядочено (Рис. 4,5). Таким образом, в отличие от  $\alpha$ -фазы, структура  $\gamma$ -фазы характеризуется двумя типами колонок  $[-K_3O_{10}-K10_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  и

$[-K_3O_{10}-Yb_{10}O_6-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  вдоль оси  $c$ . При этом происходит чередование двух колонок 1-го типа и двух колонок 2-го типа. Упорядочение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в слоях  $L_1$  и вращение тетраэдров  $MoO_4$  приводит к зигзагообразной деформации  $MoO_4$ -слоев в структуре  $\gamma$ -фазы по сравнению с  $\alpha$ -фазой.

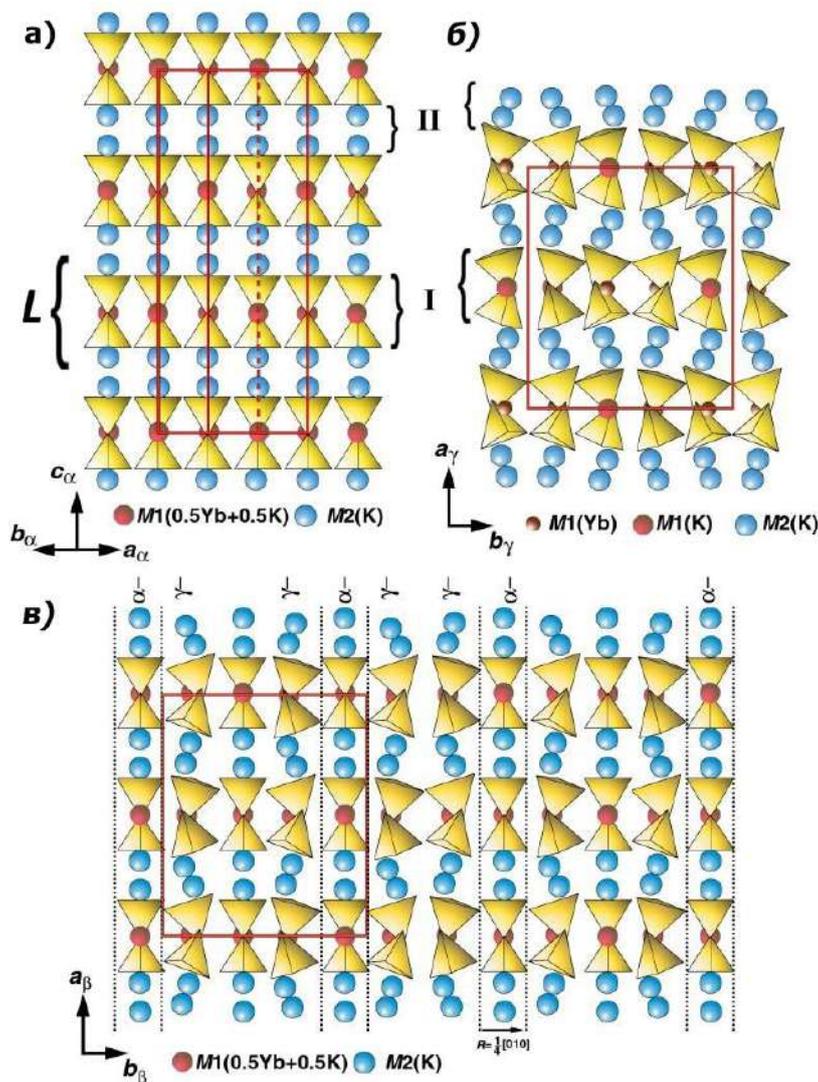


Рисунок 4 – Структура  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (а),  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (б), предложенная модель структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (в).

В отличие от структур  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, структура  $\beta$ -фазы является несоразмерно-модулированной и решение ее структуры потребовало применения супер-пространственного (3+1)-мерного формализма. Впервые аперриодичный характер структуры  $\beta$ -фазы обнаружен при исследованиях методом электронной дифракции [29]. На основании сравнения данных просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР)

сделан вывод, что структура является промежуточной между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами и предложена модель, в которой колонки  $\alpha$ -фазы чередуются с колонками  $\gamma$ -фазы (рис. 4в). Разная ширина колонок и аperiodический характер их чередования приводит к структурной модуляции. Позднее, структура  $\beta$ -фазы была решена в  $(3+1)$ -мерной суперпространственной группе  $X2/m(0\beta 0)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.65 \cdot \mathbf{b}^*$  [40] и подтвердила корректность предложенной ранее модели (рис. 4в). Распределение Yb и K1 является аperiodическим вдоль оси  $b$  (рис. 4,5б) Распределение катионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  по позициям в L1 слое носит периодический характер для  $\gamma$ -фазы (рис. 5а), аperiodический — для  $\beta$ -фазы (рис. 5б) и статистический для  $\alpha$ -фазы (рис. 5в) [29].

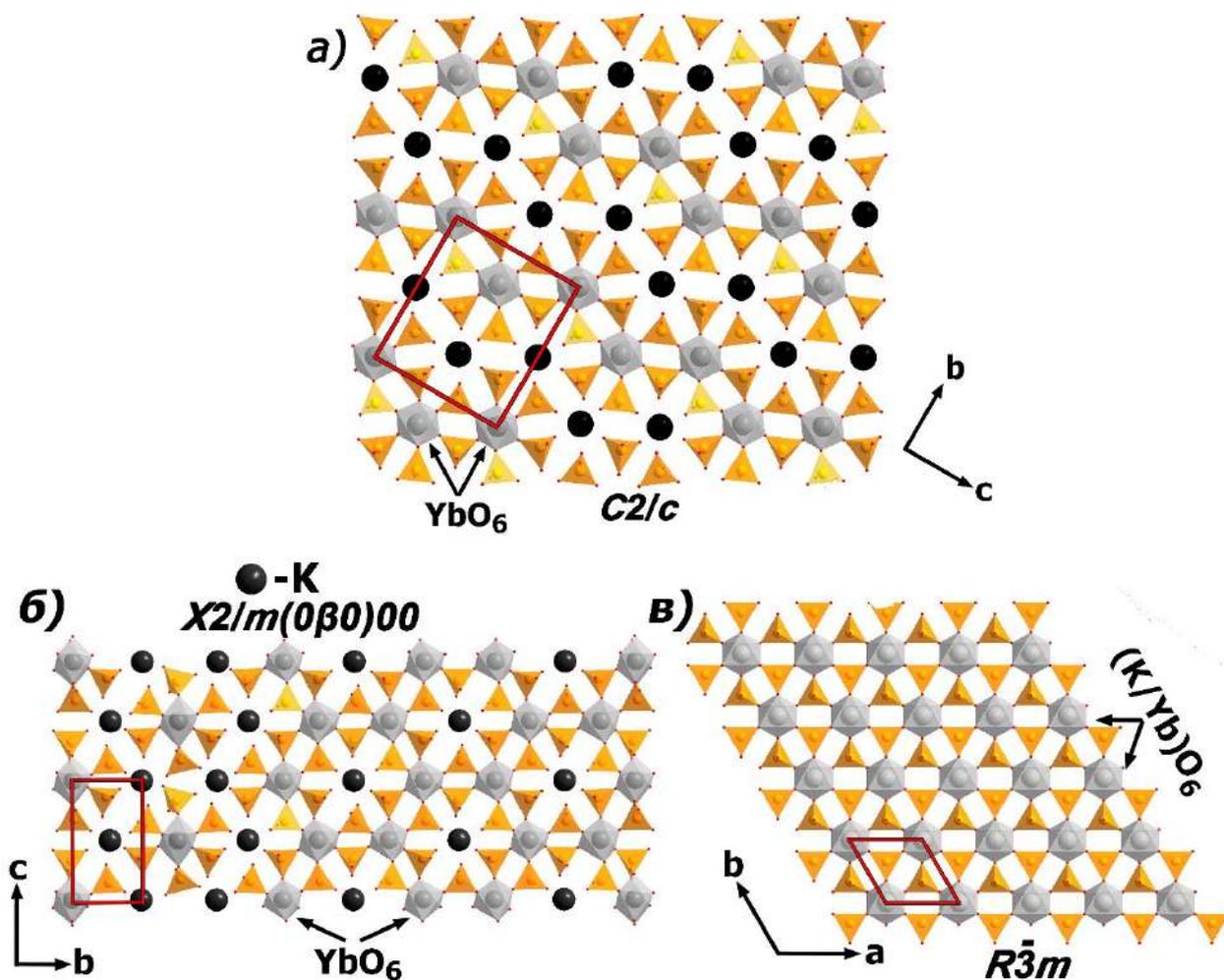


Рисунок 5 — Проекция L1-слоев в моноклинной  $\gamma$ - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (а), несоразмерно модулированной моноклинной  $\beta$ -фазе (б) и ромбоэдрической  $\alpha$ -фазе (в).

На основе изучения полиморфных модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  был представлен метод, основанный на применение суперпространственной кристаллографии, с целью создания семейства модулированных структур из одной несоразмерно модулированной структуры. Данный подход, основанный на изменении вектора модуляции  $\mathbf{q}$ , был использован при получении для  $K_5Yb(MoO_4)_4$  семейства модулированных структур. Коэффициент  $\beta$  вектора модуляции  $\mathbf{q} = \beta\mathbf{b}^*$  является зависимой от температуры переменной, которая определяет модификацию. Метод, представленный авторами [37] представил единую структуру для описания и объяснения трех зависящих от температуры фаз  $K_5Yb(MoO_4)_4$ . Фаза может быть представлена в виде разнотипной модификации с  $1/2\mathbf{b}^* \leq \mathbf{q} \leq 2/3\mathbf{b}^*$ ;  $\gamma$ -фаза ( $\mathbf{q} = 1/2\mathbf{b}^*$ ) – самая низкотемпературная и  $\alpha$ -  $K_5R(MoO_4)_4(\mathbf{q} = 1\mathbf{b}^*)$  – самая высокотемпературная фаза семейства  $K_5Yb(MoO_4)_4$ . Последующее обобщение этого подхода позволило объяснять экспериментальные данные и предсказывать поведение соединений в условиях, при которых они далеки от термодинамического равновесия.

В целом можно заключить, что соединения  $A_5R(MoO_4)_4$  ( $A = K, Rb; R = Ln, Y, In, Sc, Fe, Al, Bi$ ) обладают, как правило, весьма сложной и разнообразной пальмиеритоподобной структурой, которая не всегда поддается детальному структурному исследованию. Вероятность понижения их симметрии и возникновения пальмиеритоподобной сверхструктуры происходит в зависимости от условий получения данных соединений. Характерной особенностью для создания мультифункциональных люминесцентных материалов является большая гибкость и устойчивость структурного мотива пальмиерита, благодаря различным деформациям способного приспособляться к разным сочетаниям катионов и анионов.

## 2.5. Люминесцентные свойства сложных молибдатов

Люминесцентные твердотельные материалы, легированные редкоземельными элементами, продолжают привлекать значительное внимание в связи с их потенциальным применением в различных устройствах освещения, ИК-лазерах и белых светодиодах. В этих материалах редкоземельные элементы в основном ответственны за генерацию светового

излучения различных цветов путем изменения концентрации и вида внедряемого катиона. Ионы РЗЭ —  $R^{3+}$  в смешанных молибдатах  $K_5R(MoO_4)_4$  обладают достаточно сложной структурой электронных термов. Количество разрешенных переходов зависит от локального окружения иона в кристалле и от симметрии его позиции [48], что вызывает интерес для анализа структуры, в частности исследования различных позиций  $R^{3+}$  и изменения симметрии структуры. В соединениях  $K_5R(MoO_4)_4$  наблюдается относительно большая (около 7.4 Å) взаимная удаленность РЗЭ-содержащих изолированных полиэдров, как следствие наблюдается аномально низкое концентрационное тушение люминесценции [49,50]. Данный факт свидетельствует о возможности применения сложных молибдатов в качестве высокоэффективных люминофоров. Например, кристалл  $K_5Bi_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$  [49] рассматривают в качестве перспективного лазерного материала по установленным данным слабого концентрационного тушения.

Изучено большое разнообразие люминофоров, излучающих в различных диапазонах видимого и ИК спектра. Подбор оптимальных концентраций и сочетаний РЗЭ в одной матрице позволяет достигать таких целей как: получение максимально чистого красного излучения с наивысшим квантовым выходом, люминесценцию сразу в нескольких областях спектра, настраиваемые цветовые и термические характеристики.

Двойные молибдаты семейства пальмиерита, например,  $M_5R(MoO_4)_4$  ( $M = K, Rb, Tl; R = Ln, Y, Bi$ ), активированные ионами  $Eu^{3+}, Nd^{3+}$ , являются эффективными люминесцентными или лазерными материалами, которые обладают длительной люминесценцией и высокими показателями квантовых выходов. Так, например, время жизни ( $\tau$ ) соединений  $A_5R_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$  ( $A=Rb, K, Tl; R=РЗЭ$ ) составляет  $7.0-7.9 \times 10^{-5}$  с (при максимальной концентрации  $Nd^{3+}$ ) и  $2.9-3.5 \times 10^{-4}$  с (при минимальной концентрации  $Nd^{3+}$ ), соответственно [49-51].

Благодаря структурному разнообразию соединений изоструктурных пальмиериту люминесцентные свойства могут значительно отличаться из-за особенностей упорядочения катионов в подрешетках. Изучение ванадата  $Ba_2Y_{0.67}δ_{0.33}V_2O_8$  (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) показало излучение в широком синем цветовом

диапазоне ( $\sim 442$  нм) при возбуждении ультрафиолетовым излучением при длине волны 320 нм за счет группы  $[\text{VO}_4^{3-}]$ . В то время как, серия  $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.67-x}\text{Eu}_x\delta_{0.33}\text{V}_2\text{O}_8$ , демонстрировала яркую оранжево-красную люминесценцию ( $^5\text{D}_0/{}^7\text{F}_{1,2}$ ) при возбуждении в ультрафиолетовой и синей областях [52].

Настраиваемые параметры свечения материалов достигаются путем совместного легирования матриц различными трехвалентными редкоземельными ионами. Изменения интенсивности люминесценции и цветности не всегда обусловлено только изменением концентрации легирующих катионов. Важную роль играют процессы концентрационного тушения и передачи энергии внутри системы.

Ионы редкоземельных элементов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  служат эффективными активаторами в огромном количестве люминесцентных материалов благодаря идеальным цветам излучения и высокой эффективности люминесценции при возбуждении переходами в области полосы переноса заряда (СТВ) в ультрафиолетовом диапазоне [53-59]. Среди широко используемых материалов зеленый люминофор  $\text{LPO: Ce, Tb}$  и красный люминофор  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  коммерчески используются при создании высококачественных люминесцентных ламп в течение последних нескольких десятилетий, благодаря их высоким оптическим характеристикам [60,61]. Перестраиваемое излучение за счет эффективной передачи энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдалось в нескольких люминофорах, нанокристаллах и стеклообразных материалах [62-67].

Путем совместного допирования  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  и надлежащей регулировки концентраций легирующих добавок в исходной матрице наблюдается переход цвета излучения от красного ( $\text{Eu}^{3+}$ ) до зеленого ( $\text{Tb}^{3+}$ ) [68,69]. Ионы  $\text{Tb}^{3+}$  эффективны для совместного легирования с ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , поскольку полоса излучения  $\text{Tb}^{3+}$  имеет широкое перекрытие с линиями возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$ . Процесс передачи энергии, который происходит между ионами-донорами  $\text{Tb}^{3+}$  и ионами-акцепторами  $\text{Eu}^{3+}$ , имеет большое значение в области фотоники [70-72]. Однако также сообщалось о переносе энергии с уровня  ${}^5\text{D}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  на уровень  ${}^5\text{D}_4$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  [73]. Так, для сложных молибдатов  $\text{SrLa}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Tb}_x, \text{Eu}_x$

в [74] был исследован механизм и показаны возможные пути переноса энергии (рис.8а). С увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб}}=614$  нм увеличивается, как и ожидалось. Это увеличение авторы связывали с тем, что линии излучения  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J=5, 4, 3$ )  $\text{Tb}^{3+}$  плотно перекрываются с линиями излучения  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $J = 0, 1, 2$ )  $\text{Eu}^{3+}$ . Как следствие, подтверждается, что передача энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$  в люминофорах  $\text{SrLa}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Tb}_x, \text{Eu}_x$  эффективна. Авторами было отмечено, что интенсивность излучения  $\text{Tb}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб}}=544$  нм также увеличивается с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ . Одна из причин этого заключается в том, что источник возбуждения отличался. А также, считается, что из-за высокой энергии возбуждения происходит передача энергии как от  $\text{MoO}_4^{2-}$  к  $\text{Tb}^{3+}$ , так и от уровня  ${}^5\text{D}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  к уровню  ${}^5\text{D}_4$   $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 6а) [75,76]. Однако, как видно на рис. 6б (спектр фотолюминесценции (ФЛ) люминофоров), интенсивность люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  практически постоянна, несмотря на увеличение концентрации.

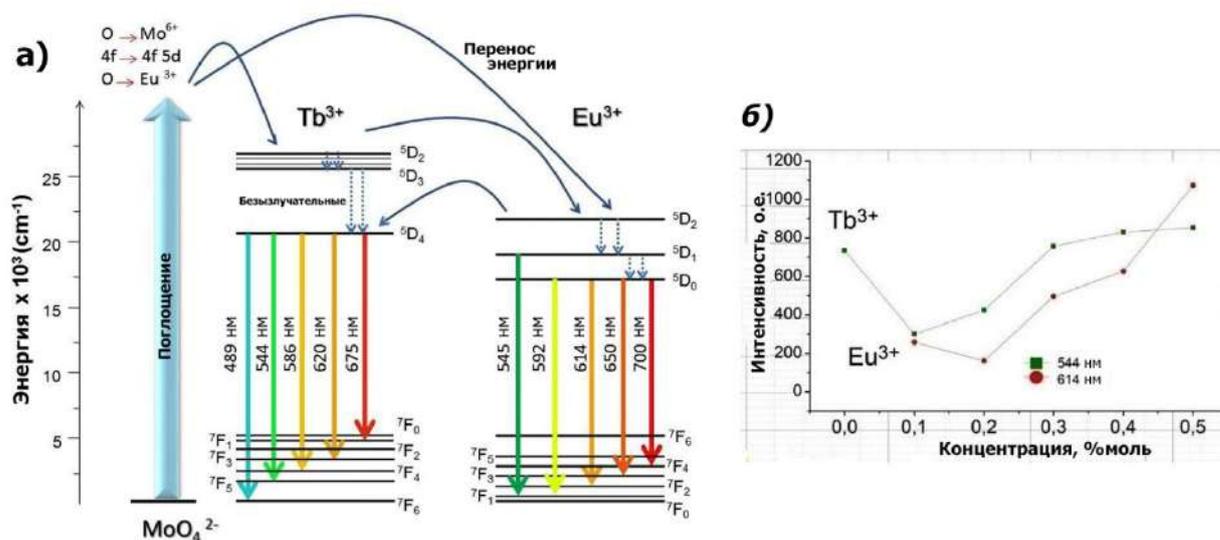


Рисунок 6 – (а) Упрощенная диаграмма энергетических уровней для ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Изогнутые и пунктирные стрелки указывают на перенос энергии и безызлучательный переход соответственно. (б) Интенсивность ФЛ в зависимости от концентрации  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{SrLa}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Tb}_x, \text{Eu}_x$  [74].

Еще одной областью применения мультимодовых соединений, отличающихся по их специфическому спектру излучения, можно назвать создание штрих-кодов. На примере металлоорганических соединений

$[\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}/\text{Tb}$ ) содопированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  авторами [77] был продемонстрирован принцип создания штрих-кода на основе уникального спектра люминесценции. Положения полос спектров люминесценции для катионов  $\text{Eu}$  и  $\text{Tb}$ , наблюдаемые для данных соединений, были объединены в определенной последовательности, с соблюдением правил кодирования, формируя уникальный штрих-код, который передается в сетевую библиотеку для дальнейшего использования по борьбе с контрафакцией (рис.7).

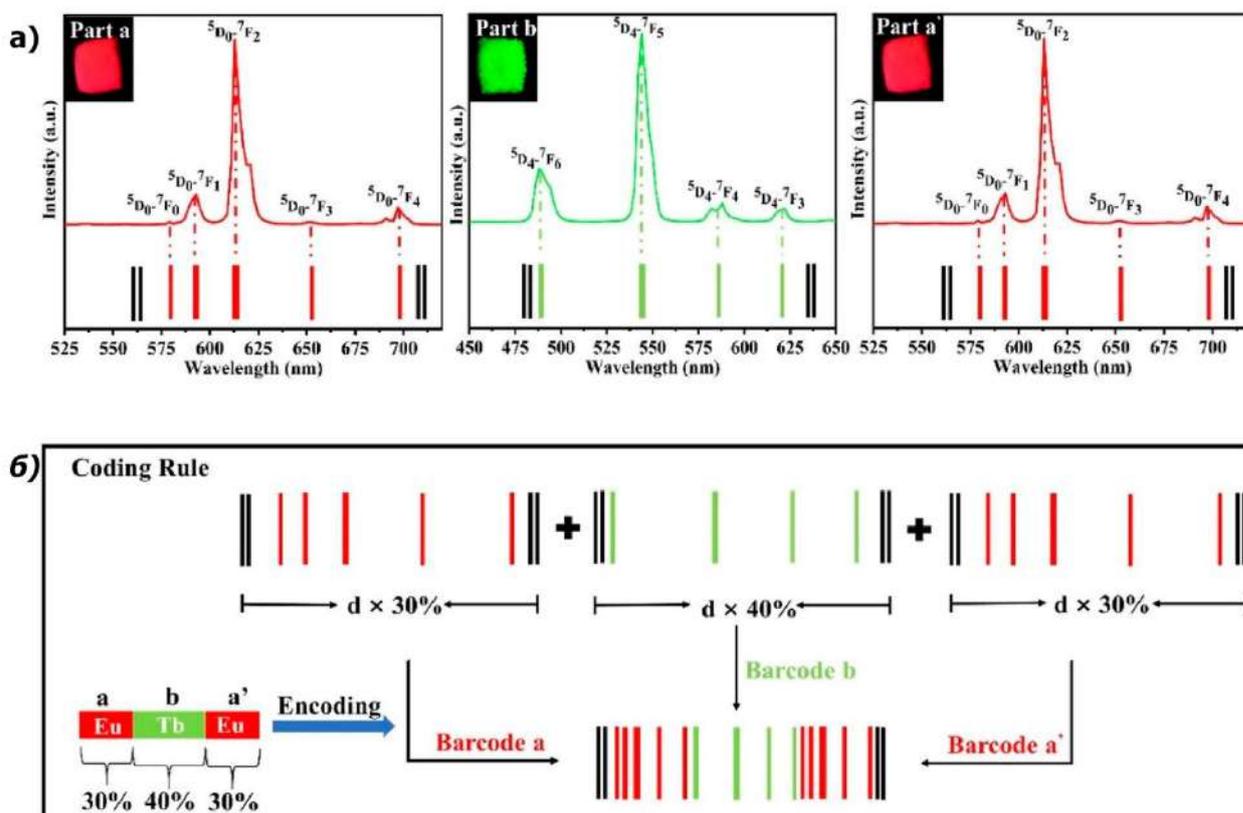


Рисунок 7 – (а) Спектры ФЛ  $\text{Eu}^{3+}$ (красный)/ $\text{Tb}^{3+}$ (зеленый), собранные с трех областей  $[\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (обозначены как a, b и a'). (b) Создание штрих-кода по правилам кодирования, на примере спектров ФЛ  $[\text{Ln}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  [77].

### Катион $\text{Eu}^{3+}$

Для создания видимых долговременных источников излучения для разработки люминофоров, излучающих красный цвет, достаточно хорошо исследован ион трехвалентного европия ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Люминофоры, активированные  $\text{Eu}^{3+}$ , характеризуются интенсивным красным излучением с

высокой чистотой цвета благодаря сильной и узкой полосе излучения при 615 нм, переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Таблица 2. Мультипольность переходов [78] МД — магнитный дипольный, ЭДП — электрический дипольный переход, прочерк означает, что переход запрещен.

Терм	${}^5D_0$	${}^5D_1$	${}^5D_2$	${}^5D_3$
${}^7F_0$	—	МД	ЭДП	ЭДП
${}^7F_1$	МД	ЭДП, МД	МД, ЭДП	ЭДП
${}^7F_2$	ЭДП	МД, ЭДП	МД, ЭДП	МД, ЭДП
${}^7F_3$	—	ЭДП	МД, ЭДП	МД, ЭДП
${}^7F_4$	ЭДП	ЭДП	ЭДП	МД, ЭДП
${}^7F_5$	—	ЭДП	ЭДП	ЭДП
${}^7F_6$	ЭДП	ЭДП	ЭДП	ЭДП

Спектр люминесценции (или спектр излучения, ФЛ) регистрируется путем фиксации длины волны возбуждения, в то время как длина волны детектирования спектрофлуориметра сканируется. Многие соединения европия(III) демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию, обусловленную переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) из возбужденного состояния  ${}^5D_0$  на  $J$  уровни основного терма  ${}^7F$   ${}^5D_0$  из-за более сильной безрадиационной деактивации. В особенности это справедливо для спектров люминесценции снятых при комнатной температуре. Обзор переходов приведен в таблице 2. Очень часто переходы на уровни  ${}^7F_5$  и  ${}^7F_6$  не наблюдаются, поскольку они находятся за пределами диапазона длин волн детекторов спектрофлуориметров. Переходы из более высоких возбужденных состояний ( ${}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3$ ) встречаются гораздо реже и может наблюдаться перекрытие между линиями  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  и  ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$ .

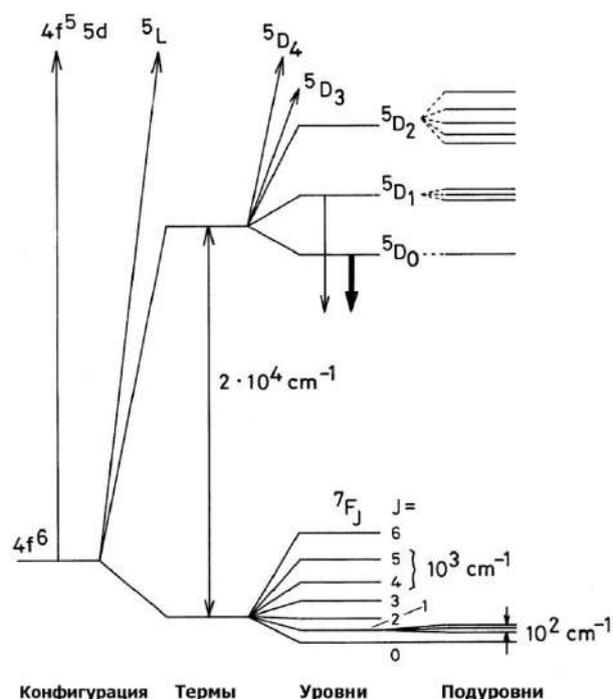


Рисунок 8 — Диаграмма расщепления f-орбиталей  $\text{Eu}^{3+}$ , показывающая относительную величину межэлектронного отталкивания (термы), спин-орбитальной связи (уровни) и эффектов кристаллического поля (подуровни). Стрелки вниз указывают на возбужденные состояния  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$  [79].

Наблюдение, которое можно сделать из проверки положений различных переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , состоит в том, что расстояние между линией J и линией J + 1 увеличивается с увеличением значения J, т.е. переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  очень близок к переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , но переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  находится более чем на 50 нм дальше к инфракрасному диапазону, чем переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  [80]. Такое поведение может быть объяснено тем фактом, что расщепление мультиплета  ${}^7F_J$  довольно хорошо соответствует правилу интервалов Ланде: интервал между последовательными уровнями энергии пропорционален большему из их суммарных значений углового момента J (т.е. расщепление увеличивается с увеличением значений J). Большинство переходов, наблюдаемых в спектре люминесценции, являются индуцированными электрическими дипольными переходами (ЭДП-переходы). Электрический дипольный переход является следствием взаимодействия иона лантаноида с вектором электрического поля через электрический диполь. Внутриконтурные электрические дипольные переходы (например, s-s, p-p, d-d или f-f переходы) запрещены

правилом выбора Лапорта. Правило выбора Лапорта строго применимо к иону лантаноида в газовой фазе (т.е. в центросимметричной среде), однако оно ослаблено для ионов лантаноидов, внедренных в среду, поскольку переходы могут быть частично разрешены за счет вибрационной связи или путем смешивания более высоких конфигураций с волновыми функциями  $4f$  за счет эффекта кристаллического поля. Наблюдаемые переходы намного слабее, чем обычные электрические дипольные переходы. Поэтому их часто называют “индуцированными” электрическими дипольными переходами (или “вынужденными” электрическими дипольными переходами), а не просто электрическими дипольными переходами. Интенсивности переходов ЭДП могут быть описаны теорией Джадда–Офелта.

Магнитные дипольные переходы (МД-переходы) допускаются правилом отбора Лапорта, но их интенсивность слаба и сравнима с интенсивностью индуцированных электрических дипольных переходов [81]. Интенсивность магнитного дипольного перехода в значительной степени не зависит от окружающей среды и в первом приближении может считаться постоянной. Для расчета интенсивностей МД-переходов необходимы только волновые функции свободных ионов, а не волновые функции кристаллического поля. Переход МД вызван взаимодействием иона лантаноида с компонентой магнитного поля света через магнитный диполь. Магнитный дипольный оператор обладает свойствами равномерного преобразования при инверсии и допускает внутриконфигурационные переходы, такие как переходы  $4f-4f$ . Правила отбора для переходов ЭДП и МД обобщены в таблице 3 [82].

Таблица 3. Правила отбора для внутриконфигурационных  $f-f$  переходов [82].

Индукцированные электрические дипольные переходы (ЭДП)	Магнитные дипольные переходы (МД)
$ \Delta S  = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L  \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta J  \leq 6$ и $ \Delta J  = 2, 4, 6$ если $J = 0$ или $J' = 0$ (как в случае $Eu^{3+}$ )	$J = 0, \pm 1$ , но $0 \leftrightarrow 0$ запрещен

$L$  – орбитальное квантовое число, характеризует момент количества движения электрона вокруг ядра, может принимать значения:  $L = 0, 1, 2, \dots, n-1$ .

### **Катион $\text{Yb}^{3+}$**

Для использования в качестве активных лазерных материалов известны производные иттербия и неодима:  $\text{K}_5\text{Bi}_{(1-x)}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{K}_5\text{Bi}_{(1-x)}\text{Yb}_x\text{Nd}_y(\text{MoO}_4)_4$ . Простота структуры электронных термов иттербия (состоит всего из двух уровней  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ ), исключая затруднения, связанные с безызлучательной релаксацией, мультифотонными переходами и антистоксовой люминесценцией, в совокупности с увеличением времени жизни возбужденных состояний, обуславливает их эффективное применение [83]. Недостатком использования соединений, содержащих катион иттербия, является ограничение, связанное с узким диапазоном длин волн возбуждения, в районе  $\sim 980$  нм. Данная проблема была решена благодаря включению в состав соединений неодима, служащего сенсбилизатором. Структуры термов ионов иттербия и неодима приведены на диаграмме электронных термов (рис. 9а). Структура электронных термов иттербия состоит только из двух уровней  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$ , которые вследствие расщепления из-за эффекта Штарка состоят из 4 и 3 компонент соответственно. Однако, авторы [83] наблюдали для  $\text{K}_5\text{Bi}_{(1-x)}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_4$  сложную структуру спектральной линии, причем более сложную, чем следовало бы ожидать вследствие эффекта Штарка. Дополнительное расщепление спектральных линий можно объяснить наличием вибронных взаимодействий (благодаря сильному взаимодействию ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с фононами кристаллической решетки). Тем не менее, как было показано далее, точное отнесение спектральных линий с последующим определением энергий соответствующих переходов возможно осуществить. При сравнении структуры спектральной линии со спектром комбинационного рассеяния исследуемого образца, были определены компоненты, обусловленные вибронным взаимодействием. Детальное сравнение полученных спектров позволило оценить энергии переходов между всеми компонентами. Соответствующая структура уровней для катиона  $\text{Yb}^{3+}$  приведена на рис. 9б.

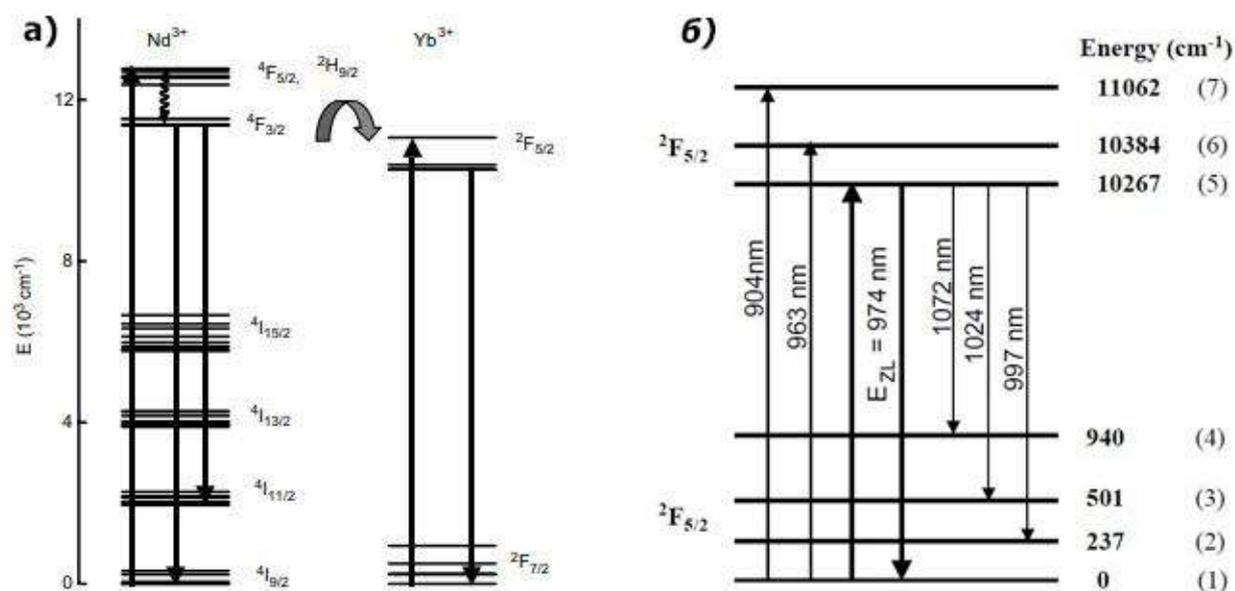


Рисунок 9 – (а) Упрощенная схема энергетических уровней Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в K<sub>5</sub>Bi<sub>0.85</sub>Nd<sub>0.05</sub>Yb<sub>0.1</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>; Структура электронных уровней Yb<sup>3+</sup> в составе K<sub>5</sub>Bi<sub>(1-x)</sub>Yb<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [83].

Материалы с эмиссионными центрами различного происхождения, например, совместно легированные двумя ионами редкоземельных элементов (так называемые мультимодовые люминесцентные материалы), еще больше расширяют область применения для бесконтактной люминесцентной термометрии, а также позволяют точно настраивать показатели CRI (индекс цветопередачи) и CCT (коррелированная цветовая температура) в светодиодах. Совместное легирование РЗЭ, такими как Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>, привлекает внимание при рассмотрении процессов ап-конверсии и изготовлении материалов термодатчиков из-за возможной передачи энергии между данными катионами. Однако такие системы не всегда эффективны из-за отсутствия корреляции со структурными особенностями исходной матрицы [84-86].

## 2.6. Цветовые характеристики (цветовые координаты и чистота цвета)

Для характеристики цветности излучения пользуются относительными значениями координат цвета, называемыми координатами цветности (x, y, z), на хроматической диаграмме CIE 1931 значения которых рассчитываются по следующим уравнениям [87]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z}, z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

где

$$X = \int_{400}^{520} S(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda, Y = \int_{400}^{520} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda, Z = \int_{400}^{520} S(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

$S(\lambda)$  – интенсивность при длине волны  $\lambda$ , (нм);  $\bar{x}$ ;  $\bar{y}$ ;  $\bar{z}$  – значения кривых наложения при заданной  $\lambda$  (модель CIE XYZ).

Цветовой тон и насыщенность (длина волны и чистота) однозначно определяют цветность любого излучения (т.е. координаты цветности  $x, y$ ), определяемую по диаграммам цветности. При этом результат будет зависеть от того, относительно какого белого стандарта он определен ( $[x, y] = [1/3, 1/3]$ ).

Чистота цвета (CP) – степень приближения цвета к чистому спектральному рассчитывается:

$$CP = \frac{\sqrt{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} * 100\%$$

где  $(x, y)$  – цветовая координата люминофора,  $(x_i, y_i)$  – цветовая координата точки освещения стандартного источника (обычно  $x_i = 0.3333$  и  $y_i = 0.3333$ ),  $(x_d, y_d)$  – цветовая координата, соответствующая доминирующей длине волны люминофора. Координата  $(x_d, y_d)$  находится как пересечение прямой, лежащей на координатах  $(x, y)$ - $(x_i, y_i)$ , и периметра цветового поля модели CIE [88].

## 2.7. Заключение по обзору литературы

На основании проведенного литературного обзора можно выделить следующие заключения:

1. Соединения изоструктурные пальмиериту  $K_2Pb(SO_4)_2$  легированные катионами РЗЭ образуют многофункциональные материалы, характеризующиеся разнообразием структурных особенностей, нелинейно-оптических, и люминесцентных свойств;
2. Структурные особенности пальмиеритоподобных соединений, позволяющие успешно внедрять РЗЭ в матрицу, обуславливают создание эффективных люминесцентных соединений;

3. В литературе отсутствуют данные о спектральных характеристиках соединений со структурой пальмиерита, совместно допированных несколькими катионами РЗЭ;
4. За последнее десятилетие всё больше используются люминофоры, применяемые для создания как светодиодов белого свечения, так и многофункциональных материалов, с настраиваемым излучением. Твёрдые растворы  $K_5R_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  (R=Yb, Tb) со структурой пальмиерита являются перспективными материалами для применения в данных областях.

### 3. ОБЪЕКТЫ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1. Методы исследования

##### 3.1.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проведен по экспериментальным данным, полученным при комнатной температуре ( $T_{\text{комн}}$ ) в диапазоне углов  $5^{\circ}$ – $65^{\circ}$  на дифрактометрах:

- 1) Thermo ARL X'TRA (Cu  $K_{\alpha}$  - излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор);
- 2) Huber G670 Guinier (Cu $K_{\alpha 1}$  - излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , геометрия съемки – на прохождение, изогнутый Ge(111)-монохроматор);

Фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Crystallographica Search-Match и базы данных JCPDS-ICDD. Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с помощью пакета WinX<sup>POW</sup> для дифрактометра STADI-P или с использованием функции разложения Ле-Бэйля [89] в программе JANA2006 [90].

Уравнение Шеррера [91] использовали для расчета областей когерентного рассеяния (размеров кристаллитов). Определение инструментального уширения сделано на основании ширины рефлексов для стандарта LaB<sub>6</sub> (SRM 660c).

Рентгеновские данные, полученные с использованием синхротронного излучения (СИ), для рентгеноструктурных исследований получены на линии BL15XU SPring-8 (Япония) при  $T_{\text{комн}}$  [92] в интервале углов  $2^{\circ}$  -  $61^{\circ}$  с шагом  $0.003^{\circ}$  ( $\lambda = 0.65297 \text{ \AA}$ ). Тщательно перетертые и высушенные поликристаллические образцы помещали в стеклянные капилляры Линдемманна с внутренним диаметром 0.1 мм. Для улучшения статистики счета использовали вращение во время съемки. Уточнение кристаллических структур по массивам экспериментальных данных, полученные с использованием СИ проводили методом Ритвельда [93] в программном пакете Jana2006 [90]. Для получения изображения структур использовалась программа DIAMOND [94].

### **3.1.2. Просвечивающая электронная микроскопия**

Просвечивающий электронный микроскоп Philips CM20, работающий при напряжении 200 кВ, с CCD-камерой использовался для получения изображений дифракции электронов (ЭД) с выбранной области. Кристалл  $K_5Eu(MoO_4)_4$  измельчали в агатовой ступке и диспергировали в метаноле для проведения исследований ЭД. После обработки в ультразвуковой ванне несколько капель раствора наносили на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой.

Изображения просвечивающей сканирующей электронной микроскопии (ТЕМ) с кольцевым сканированием в темном поле под большими углами (HAADF-STEM) и карты энергодисперсионного рентгеновского анализа (ТЕМ-EDX) для  $K_5Yb_{0.6}Eu_{0.4}(MoO_4)_4$  были получены на просвечивающем электронном микроскопе ThermoFisher Titan Themis Z с коррекцией аберраций при 200 кВ, оснащенный системой Super-X для анализа EDX в приложения EDAX. Образец для STEM готовили перетиранием порошка в агатовой ступке под метанолом, с последующим нанесением нескольких капель дисперсии на медные сетки, покрытые углеродной пленкой. Измерения соотношения Yb/Eu методом EDX были проведены с областей диаметром 100-200 нм.

### **3.1.3. Генерация второй оптической гармоники**

Исследование образцов выполнялись на двухканальной высокочувствительной установке со съемкой «на отражение». Источником излучения служил YAG:Nd-лазер ( $\lambda_{\omega} = 1064$  нм), с частотой повторения 4 импульса в секунду, с пиковой мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью около 12 нс (радиус пятна 1.5мм). Рассеянное излучение нормировали относительно сигнала  $I_{2\omega}(SiO_2)$  от эталонного препарата из кварца.

### **3.1.4. Размер частиц**

Для измерения размера частиц для образцов ss-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  и sg893-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  использовался лазерный дифракционный анализатор размера частиц CILAS 1180. Измерения проводили в изопропиловом спирте/водной

суспензии (20:80) в диапазоне от 0.04 до 2500 мкм по пять раз для каждого образца.

### **3.1.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия**

Методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) использовали для проведения исследований на воздухе на синхронном термоаналитическом комплексе NETZSCH STA Jupiter 449 в диапазоне температур 300-1097 К (скорость нагрева/охлаждения – 3 К/мин). Для проведения исследований образцы массой ~30 мг помещали в платиновые тигли с крышками.

### **3.1.6. Сканирующая электронная микроскопия**

Метод локального рентгеноспектрального анализа (EDX) использовался для проведения элементного анализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 с приставкой (Oxford Instruments). Определение элементного состава проводилось по 10-20 точкам на каждом образце. Для получения результатов анализа SEM-EDX были использованы линии:  $K_K$ ,  $Eu_L$ ,  $Tb_L$ ,  $Yb_L$  и  $Mo_L$ .

### **3.1.7. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой**

Содержание Yb и Eu в образцах  $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $x = 0.3; 0.7$ ) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7500C (Agilent Technologies, Япония), управляемого с помощью пакета программного обеспечения для ПК ChemStation (версия G1834B) (Agilent Technologies). Для приготовления раствора использовали концентрированную азотную кислоту (65%) и деионизированную воду (18.2 мкг/см<sup>3</sup>). Образцы взвешивали во флаконе и растворяли азотной кислотой (1:1). После растворения образца полученный раствор доводили до объема 2 мл деионизированной водой. Далее исходный раствор разбавляли в 1000 раз во флаконе объемом 10 мл с помощью ручного пробоотборника. Результаты были получены внешним стандартным методом с использованием отдельных стандартных растворов REEs (Yb и Eu).

### 3.1.8. Люминесцентный спектральный анализ

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) измеряли на лабораторных установках для спектроскопии люминесценции в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученных в разных условиях, в качестве источника возбуждения использовалась D-лампа Hamamatsu L11798 вакуумным первичным монохроматором McPherson 234/302. Образцы помещались в вакуумный криостат ARS замкнутого цикла. Регистрация люминесценции осуществлялась с помощью монохроматора Shamrock 303i (Andor Technology), снабженного счетной головкой Hamamatsu H8259-02.

Спектры ВФЛ и ФЛ для  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  регистрировали на флуоресцентном спектрометре Agilent Cary Eclipse с Хе источником света мощностью 75 Вт (длительность импульса  $\tau = 2$  мкс, частота импульсов  $\nu = 80$  Гц, разрешение по длине волны = 0.5 нм; фотоумножитель Hamamatsu R928). Внутренняя квантовая эффективность, определяемая как отношение количества испущенных фотонов к количеству поглощенных фотонов, измерялась при  $T_R$  на Edinburgh Instruments FS5 с использованием Хе источника света мощностью 450 Вт. Квантовый выход (КВ) определяли при возбуждении на длине волны 481 нм, соответствующей переходам  ${}^7F_6-{}^5D_4$   $Tb^{3+}$ , абсолютным методом на основе модуля интегрирующей сферы. В качестве отражающего эталона использовали фторопластовую кювету. Каждый образец измеряли несколько раз в несколько отличающихся экспериментальных условиях.

Спектры ВФЛ и ФЛ для  $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  в качестве источника возбуждения использовалась дуговая Хе-лампа мощностью 150 Вт. Выбор длины волны возбуждения осуществлялся с помощью первичного монохроматора МДР-206 с решеткой 1200 штр/мм (дисперсия 4.2 нм/мм). Спектры возбуждения измеряли со спектральным разрешением 5 нм. Образцы помещали в вакуумный оптический криостат Cryotrade LN-120. Люминесценцию регистрировали на спектрографе Lot Oriel MS-257, оснащенный ПЗС-детектором Marconi 30-11. Спектры люминесценции

корректировали по функции спектральной чувствительности пути регистрации. Все измерения проводились при 300 К.

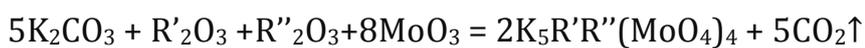
Внутреннюю квантовую эффективность определяли как отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов. Спектрофлуорометр Edinburgh Instruments FS5 с ксеноновым источником света мощностью 450 Вт использовался для измерений квантового выхода (КВ) при  $T_{\text{комн}}$ . Для  $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  образцов КВ определяли в диапазоне излучения от 430 до 1020 нм при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм и  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм; для  $K_5Eu(MoO_4)_4$  –  $\lambda_{\text{возб}} = 395$ ; для  $K_5Tb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$   $\lambda_{\text{возб}} = 481$  нм с использованием абсолютного метода, основанного на интегрирующем сферном модуле. В качестве отражающего эталона использовалась кювета из фторопласта. Каждый образец измеряли несколько раз в несколько отличающихся экспериментальных условиях.

## 3.2. Методы получения

### 3.2.1. Получение поликристаллических образцов

#### Твердофазный метод.

$K_5R(MoO_4)_4$  ( $R=PЗЭ$ ),  $K_5Eu_{1-x}Yb_x(MoO_4)_4$  и  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $x=0-1$ ; шаг 0.1) получены методом твердофазного синтеза при конечной температуре 893К в течении 56 часов по реакциям:



Нагрев проводили по-стадийно с промежуточными перетирами в агатовой ступке каждые 20 часов. В качестве исходных веществ для синтеза использовали: предварительно высушенные  $K_2CO_3$  (х.ч.) и  $MoO_3$  (х.ч.); прокаленные химически чистые оксиды РЗЭ:  $Tb_4O_7$ ,  $R_2O_3$  ( $R=Eu, Yb, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm$ ).

Полученные при 893К  $K_5R'R''(MoO_4)_4$  нагревали при температуре 1103К (выше температуры плавления) в течение 1 ч. с последующим охлаждением в различных условиях: медленным охлаждением в режиме остывания печи и закаливанием в жидкий азот.

#### Золь-гель метод.

$K_5Eu(MoO_4)_4$  получали золь-гель методом. Все реактивы, использованные в эксперименте, были аналитического качества, как и при твердофазном синтезе. Получение проводилось в несколько стадий:

- 1) стехиометрические количества  $K_2CO_3$  и  $Eu_2O_3$  в соответствии с химической формулой  $K_5Eu(MoO_4)_4$  растворяли в разбавленном  $HNO_3$  для получения раствора нитрата.
- 2) в раствор добавляли соответствующее количество лимонной кислоты и перемешивали в течение 30 мин, чтобы получить однородный раствор. Затем, в смешанный раствор добавляли стехиометрическое количество  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , затем pH раствора доводили до 7 с помощью  $NH_3 \cdot H_2O$ . Наконец, раствор выпаривали на водяной бане при температуре 353 К, чтобы получить

слегка желтый гель. Затем гель высушивали при 403 К в сушильном шкафу до тех пор, пока он не стал черным и сухим.

- 3) Высушенный гель спекали при  $893 \pm 10$  К в течение 8 ч (sg 893-КЕМО) в муфельной печи и получали конечный продукт в виде белого порошка.

### 3.2.2. Получение кристаллов.

Кристаллы  $K_5Eu(MoO_4)_4$ ,  $K_5Tb(MoO_4)_4$ ,  $K_5Yb_{0.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_4$  получены методом Чохральского на автоматизированной установке в Институте физики твердого тела (ИФТТ) РАН (г. Черноголовка) к.т.н. Редькиным Б. С. (лаборатория физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН) состоящей из: ростового модуля с индукционным нагревателем, стойки управления и системы водяного охлаждения.

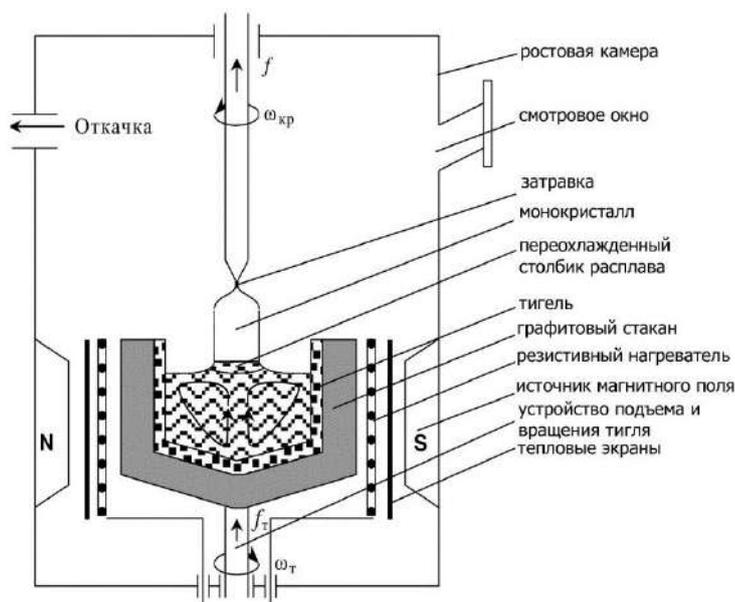


Рисунок 11 – Схема установки для выращивания кристаллов методом Чохральского.

Шихту для выращивания кристаллов  $K_5Eu(MoO_4)_4$ ,  $K_5Tb(MoO_4)_4$ ,  $K_5Yb_{0.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_4$  получали твердофазным методом синтеза из стехиометрических количеств  $K_2CO_3$  (х.ч.),  $MoO_3$  (х.ч.) и  $R_2O_3$  ( $R=Eu, Tb, Yb$ ) (х.ч.) по реакциям:



в платиновом тигле при температуре 773 К (выдержка 20 часов) – 823 К. Поликристаллическое сырье помещали в платиновый тигель (диаметром 40 мм) и расплавляли в индукционной печи с частотой 17 кГц. В качестве затравки использовался малогабаритный неориентированный брусок монокристалла. Температура роста была точно определена при многократных испытаниях затравки.

Светло-розовый кристалл  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (диаметр 20 мм, длина 15 мм), бесцветный прозрачный кристалл  $K_5Tb(MoO_4)_4$  (диаметр 5 мм, длина 10 мм) и светло-желтый кристалл  $K_5Eu_{0.5}Yb_{0.5}(MoO_4)_4$  (диаметр 10 мм, длина 25 мм) выращивали при 1073 К на воздухе (скорость вытяжки 0.5–1.5 мм/ч, скорость вращения 50 об/мин).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### 4.1. Двойной молибдат $K_5Eu(MoO_4)_4$

##### 4.1.1. Получение, элементный состав и размер частиц.

Образцы  $K_5Eu(MoO_4)_4$  получены тремя методами: твердофазным синтезом (ss) при температуре 893К, золь-гель синтезом с последующим отжигом при температуре 893К (sg893), и выращиванием кристаллов методом Чохральского (CZ). Изображения кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , выращенного методом Чохральского при дневном освещении и при возбуждении ~395 нм, приведены на рис. 12.

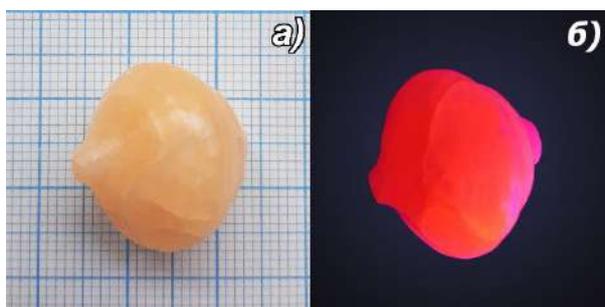


Рисунок 12 — Фотографии кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , выращенного методом Чохральского при дневном освещении (а) и при возбуждении ~395 нм (б).

Элементный состав  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученного разными методами исследован методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) в сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 с приставкой (Oxford

Instruments]). Результаты EDX-анализа приведены в таблице 4. Отношения К:Мо:Eu близки для всех образцов и указывают, что составы соответствуют стехиометрии  $K_5Eu(MoO_4)_4$ .

Таблица 4. Результаты EDX анализа для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . (атомные %).

Метод синтеза	Твердо- фазный при 893 К	Золь-гель с последующим отжигом при 893 К	Чохральский
К, ат.%	50.23±3.20	48.63±3.25	47.79±1.86
Mo, ат.%	39.34±2.17	41.55±2.81	42.54±2.13
Eu, ат.%	10.43±1.25	9.82±1.60	9.67±0.56

Размер частиц  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученного твердофазным синтезом (ss) при температуре 893К и золь-гель синтезом (sg893) исследован на CILAS 1180 Laser Diffraction Particle Size Analyser. Распределение частиц по размерам для sg893-КЕМО и ss-КЕМО, приведено на рис.13. Для ss-КЕМО обнаружено бимодальное распределение частиц по размерам ( $19 \pm 2$  мкм (основной пик) и  $1.4 \pm 0.4$  мкм; D10: D50: D90 = <2 мкм: <14 мкм <36 мкм), в то время как sg893- $K_5Eu(MoO_4)_4$  характеризуется практически унимодальным распределением ( $36 \pm 4$  мкм; D10: D50: D90 = <4 мкм: <25 мкм <50 мкм). Таким образом, золь-гель метод с последующим отжигом при 893 К приводит к образованию частиц большего размера по сравнению с твердотельным методом синтеза.

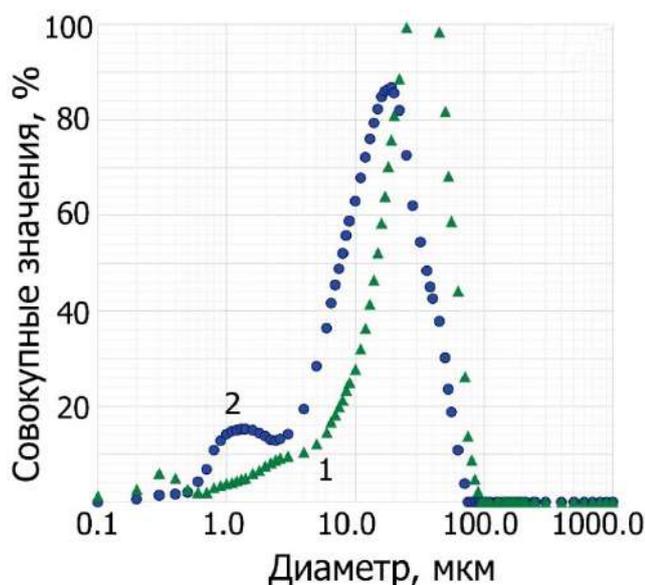


Рисунок 13 – Распределение частиц по размерам sg893-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (1) и ss- $K_5Eu(MoO_4)_4$  (2).

#### 4.1.2. Рентгенофазовый анализ.

На рисунке 14 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на дифрактометре Thermo ARL X'TRA, для образцов  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , синтезированных тремя различными методами. Экспериментальные рентгенографические данные соответствуют данным, приведенным в базе данных ICDD PDF-2 под номером 45-0340. Определение параметров элементарной ячейки всех образцов  $K_5Eu(MoO_4)_4$  по методу Ле Бейля показало, что все отражения могут быть проиндексированы в пространственной группе  $R\bar{3}m$  ( $Z=1.5$ ) (таблица 5), которая является стандартной для высокотемпературных фаз  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  со структурой пальмиерита [29,36].

Размеры кристаллитов  $sg893$ - $K_5Eu(MoO_4)_4$  и  $ss$ - $K_5Eu(MoO_4)_4$  вычислены по наблюдаемому уширению линий на рентгенограммах в диапазоне  $2\theta$   $24^\circ$ – $41^\circ$  по уравнению Шерера [95]. Размеры кристаллитов приведены в таблице 5. Согласно этим данным, твердофазный синтез при  $893 \pm 10$  К и термообработка прекурсора  $sg$ -  $K_5Eu(MoO_4)_4$  при той же температуре приводят к близким значениям размеров кристаллитов.

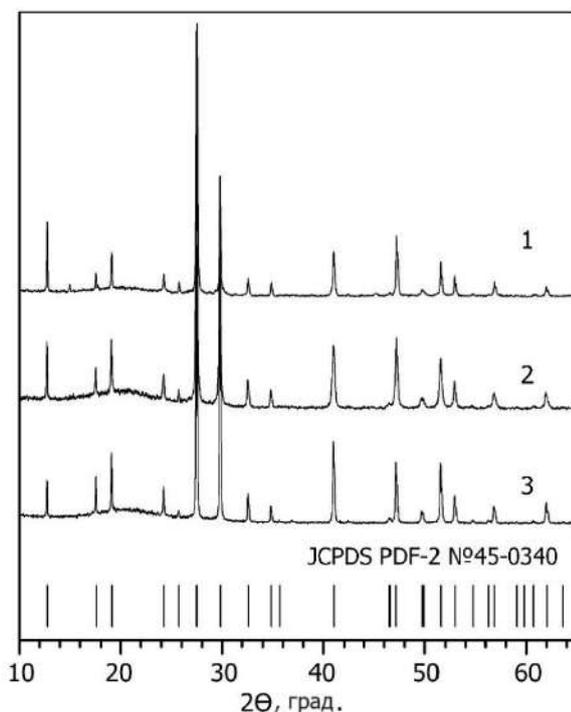


Рисунок 14 – Рентгенограммы (PXRD) образцов  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , синтезированных различными методами:  $sg893$  (1),  $ss$ - (2) и измельченного кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (3).

Таблица 5. Параметры элементарной ячейки и расчетный размер кристаллитов для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученного разными методами, и литературные данные ( $R\bar{3}m$ , гексагональная установка здесь и далее по тексту).

Метод получения	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Размер кристаллитов, нм
твёрдофазный	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	

#### 4.1.3. Электронная дифракция $K_5Eu(MoO_4)_4$ .

Изображения электронной дифракции (ЭД) измельченного кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученные на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20, показаны на рис. 15. Интенсивные рефлексy на изображениях ЭД могут быть полностью проиндексированы в пр. гр.  $R\bar{3}m$  (стандартной для неискаженных пальмиеритов) с параметрами элементарной ячейки, определенными методом рентгеновской дифракции. Однако слабые дополнительные отражения, наблюдаемые на изображениях ЭД  $[001]_R$  и  $[1\bar{1}0]_R$ , не могут быть проиндексированы в данной пространственной группе, что свидетельствует об искажении исходной структуры пальмиерита. Дополнительные рефлексy, наблюдаемые на  $[001]_R$  и  $[1\bar{1}0]_R$  изображениях ЭД, являются сателлитными рефлексами, показывающими модулированный характер структуры  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . Индексирование изображений ЭД может быть сделано только с использованием индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.336\mathbf{a}_R^* + 0.336\mathbf{b}_R^*$  (где  $\mathbf{a}_R^*$  и  $\mathbf{b}_R^*$  - векторы ромбоэдрической ячейки). Наличие двух компонент в векторе модуляции  $\mathbf{q}$  свидетельствует о моноклинном искажении ромбоэдрической ячейки пальмиерита.

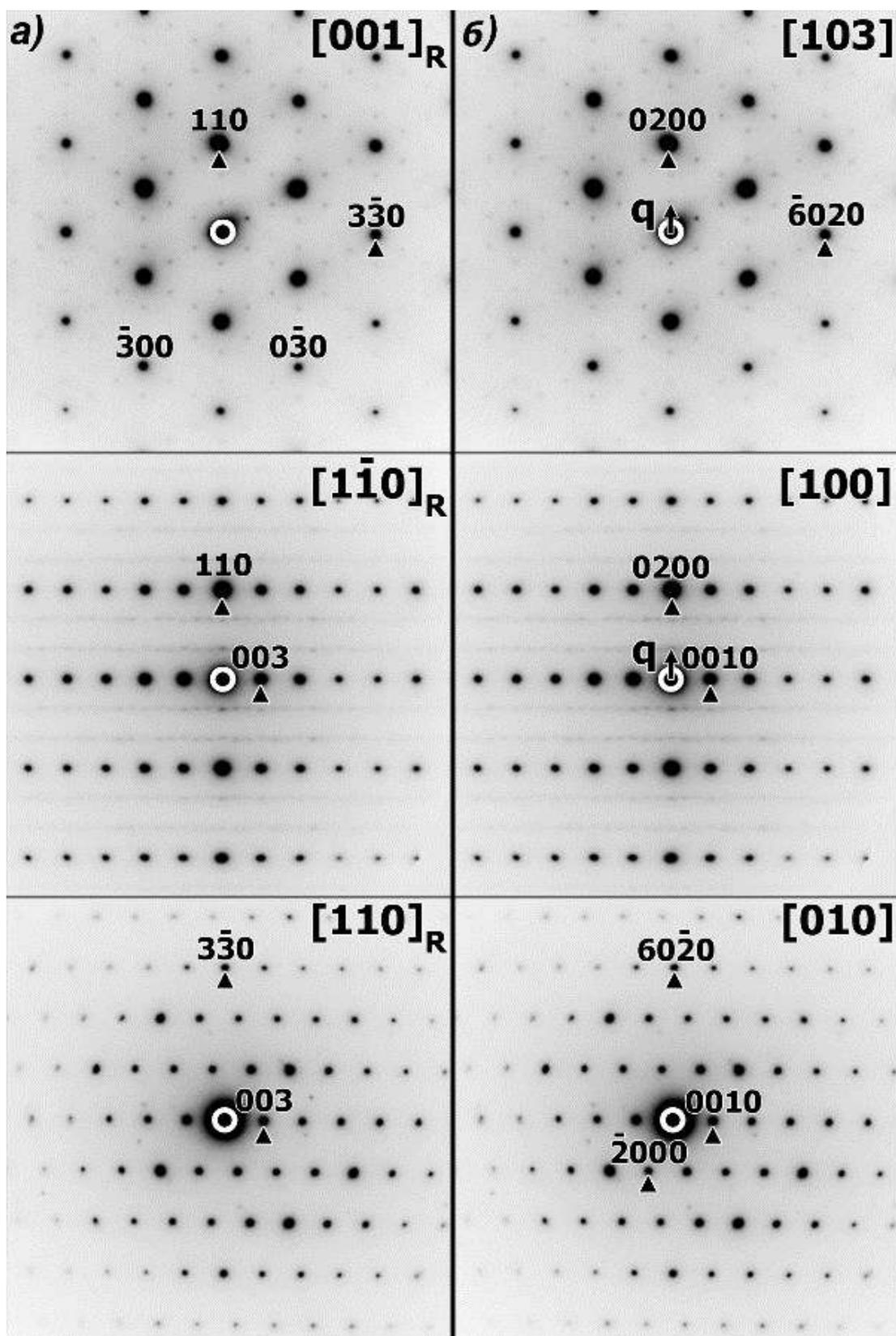


Рисунок 15 – Изображения электронной дифракции основных зон для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ : а) проиндексированы в  $R\bar{3}m$  группе (левый столбец); б) проиндексированы в суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)00$  (правый столбец).

Таким образом, детальный анализ изображений ЭД показал, что реальная структура кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$  требует искажения исходной  $R\bar{3}m$  - структуры до моноклинной пространственной группы  $Cm(0\beta 0)00$  или  $C2/m(0\beta 0)00$ . Выбор centrosymmetric пространственной группы  $C2/m(0\beta 0)00$  сделан на основании незначительного значения сигнала ГВГ ( $<0.1$ ) для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ .

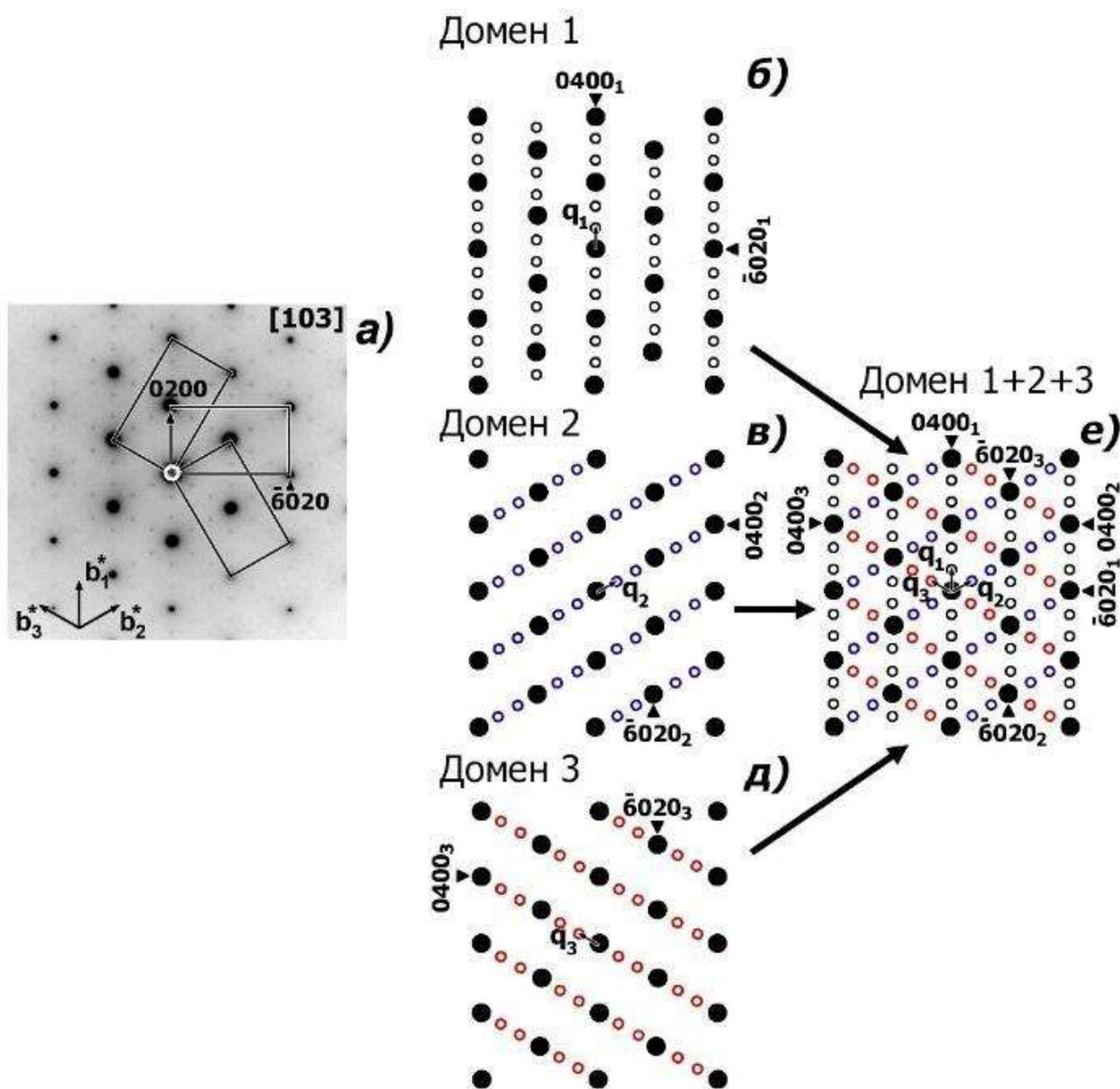


Рисунок 16 – (а) Изображения электронной дифракции для трех доменов  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , повернутых на  $60^\circ$ ; схематическое представление дифракционных изображений для 1 (б), 2(в) и 3 (д) доменов и изображение суперпозиции электронной дифракции для трех доменов (е). Закрашенные круги – это основные отражения. Черные, красные и синие кольца являются

сателлитными отражениями первого, второго и третьего доменов соответственно.

Изображения электронной дифракции могут быть полностью проиндексированы в (3+1)D суперпространственной  $C2/m(0\beta 0)00$  группе с уникальной осью  $b$  и параметрами элементарной ячейки  $a \approx 10.4 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 6.00 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7.7 \text{ \AA}$  и  $\beta \approx 117^\circ$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.689\mathbf{b}^*$  (рис. 16,б). Индексирование изображений электронной дифракции производилось с помощью четырех индексов  $hklm$ , заданных векторами дифракции  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ . Отражения с  $m=0$  соответствуют основным отражениям.

На рис. 16а приведено изображение электронной дифракции, которое представляет собой суперпозицию с трех моноклинных доменов  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , повернутых вдоль оси «с»  $R$ -субячейки под углом  $60^\circ$  относительно друг друга. Домены образуются в следствие потери оси 3-порядка в результате моноклинного искажения ромбоэдрической подрешетки. Схема наложения изображений электронной дифракции с трех «поворотных» доменов показана на рис. 16.

#### 4.1.4. Уточнение кристаллической структуры.

На рентгенограммах, полученных с использованием СИ, присутствуют отражения основной субячейки типа пальмиерита и несколько дополнительных широких отражений (рис. П1 приложения). Однако количество дополнительных отражений, их 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  $C2/m(0\beta 0)00$ .

На основе данных электронной дифракции реальная структура  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  уточнена в моноклинной пространственной группе  $C2/m$  со статистическим распределением катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в позиции  $M1$  в слоях  $[\text{M}1\text{A}_2\text{O}_8]$  и параметрами элементарной ячейки  $a = 10.3710(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.9854(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.7250(1) \text{ \AA}$  и  $\beta = 116.584(1)^\circ$ . Связь между моноклинной ячейкой  $C2/m$  и тригональной субячейкой  $R\bar{3}m$  показана на рис. 17а. Матрица преобразования

из  $R\bar{3}m$  ячейки в моноклинную суперячейку ( $C2/m$ ) равна  $T = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$  в

матричном уравнении  $A_{C2/m} = A_s * T$ . Координаты атомов для модели  $C2/m$  структуры  $K_5Eu(MoO_4)_4$  были получены преобразованием координат соответствующих позиций в структуре  $K_2Pb(SO_4)_2$  [96,97] в соответствии с матрицей преобразования.

После уточнения структуры  $K_5Eu(MoO_4)_4$  в исходной модели  $C2/m$  параметр изотропного атомного смещения для катионов  $K^+$  и  $Eu^{3+}$  в позиции  $M1$  (0,0,0; симметрия позиции  $2a$ ) был равен  $U_{iso} = 0.059(1)$ . Смещение атомов  $M1$  из частной позиции с координатами 0,0,0 и симметрией  $2a$  ( $M1$ ) в частную позицию ( $x, 0, z$ ; симметрия  $4i$ ) привело к существенно более низким значениям структурных R-факторов и параметров атомных смещений. На рис.17б представлены фрагменты рентгенограмм  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . Кристаллографическая информация приведена в таблице 6, атомные параметры перечислены в таблице 7. Основные межатомные расстояния приведены в таблице 8. Номер в CCDC (Кембриджский центр структурных данных) - 2114453.

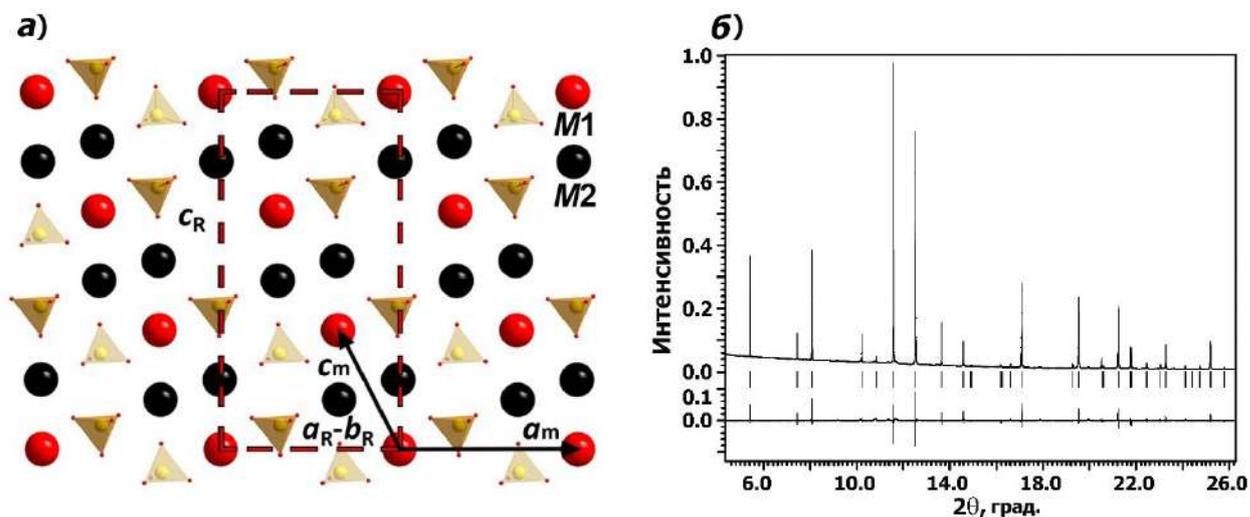


Рисунок 17 – (а) Преобразование параметров решетки из  $R\bar{3}m$  ячейки (обозначенной как  $a_R, b_R, c_R$ ) в моноклинную ячейку  $C2/m$  (обозначенную как  $a_M, c_M$ ). (б) Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . Вертикальные линии обозначают положения Брэгговских рефлексов.

Таблица 6. Кристаллографические данные для  $K_5Eu(MoO_4)_4$  в пр.гр.  $C2/m$ .

Параметры ячейки:	$a$ (Å)	10.37099(5)
	$b$ (Å)	5.98542(3)
	$c$ (Å)	7.72496(4)
	$\beta$ (град.)	116.5836(5)
	$V$ (Å <sup>3</sup> )	428.831(4)
Z		1
Уточнение		
Количество рефлексов (все/основные.)		452/436
$R$ и $R_w$ (%) ( $R_{\text{всех}}/R_{\text{основных}}$ )		10.23/9.44 и 13.19/13.04
$R_p$ ; $R_{wp}$ ; $R_{exp}$		3.31, 6.15, 1.14
Добротность подгонки		5.38
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )		2.97 / -2.80

Таблица 7. Атомные координаты и параметры изотропного атомного смещения ( $U_{iso}$ ) для  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (Пр. гр.  $C2/m$ ).

Атом	$x$	$y$	$z$	$U_{iso} * 100$	Заселенность.
$M1(0.5Eu+0.5K)$	0.0213(9)	0	-0.001(2)	3.96(1)	0.5M1
K	0.8259(7)	0	0.4163(6)	4.62(17)	1K <sup>+</sup>
Mo	0.4014(3)	0	0.1992(3)	3.43(5)	1Mo
O1	0.372(1)	0	0.974(2)	6.3(6)	10
O2	-0.001(2)	0.2650(16)	0.222(1)	7.1(4)	10
O3	0.297(1)	0	0.335(2)	4.0(4)	10

Таблица 8. Избранные расстояния (Å) и углы (°) для  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (пр.гр.  $C2/m$ ).

Полиэдр	Расстояние	d, Å	Полиэдр	Расстояние	d, Å
$M1O_8$	$M1-O1 \times 2$	3.164(5)	$KO_{10}$	K-O1	2.784(11)
	$M1-O2 \times 2$	2.268(15)		K-O2 $\times 2$	3.228(16)
	$M1-O2 \times 2$	2.424(17)		K-O2 $\times 2$	3.342(15)
	$M1-O3$	2.877(14)		K-O2 $\times 2$	3.015(9)
	$M1-O3$	3.154(14)		K-O3 $\times 2$	3.045(2)
	$\langle M1-O \rangle$	2.718		K-O3	2.746(18)
$M1-M1$		0.449(17)		$\langle K-O \rangle$	3.079
Mo1O <sub>4</sub> - тетраэдр					
Mo	O1	O2	O2	O3	
O1	1.630(13)	85.8(4)	85.8(4)	138.1(6)	
O2		1.696(12)	112.1(7)	115.1(5)	
O2		112.1(7)	1.696(12)	115.1(5)	
O3				1.808(17)	
$\langle Mo-O \rangle$	1.708				

На рисунке 18 показана *ac* проекция, K-слой и многогранник  $(K,Eu)O_8$  в структуре  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . В K2-слоях шестичленные кольца в структуре  $K_5Eu(MoO_4)_4$  значительно менее искажены, чем в структуре  $\gamma-KYbMO$ , и расстояния  $K^+-K^+$  варьируются в них от 3.25 Å до 3.86 Å (рис. 18б). Координационное число для K1 и E1 равно 8 (рис. 18в).

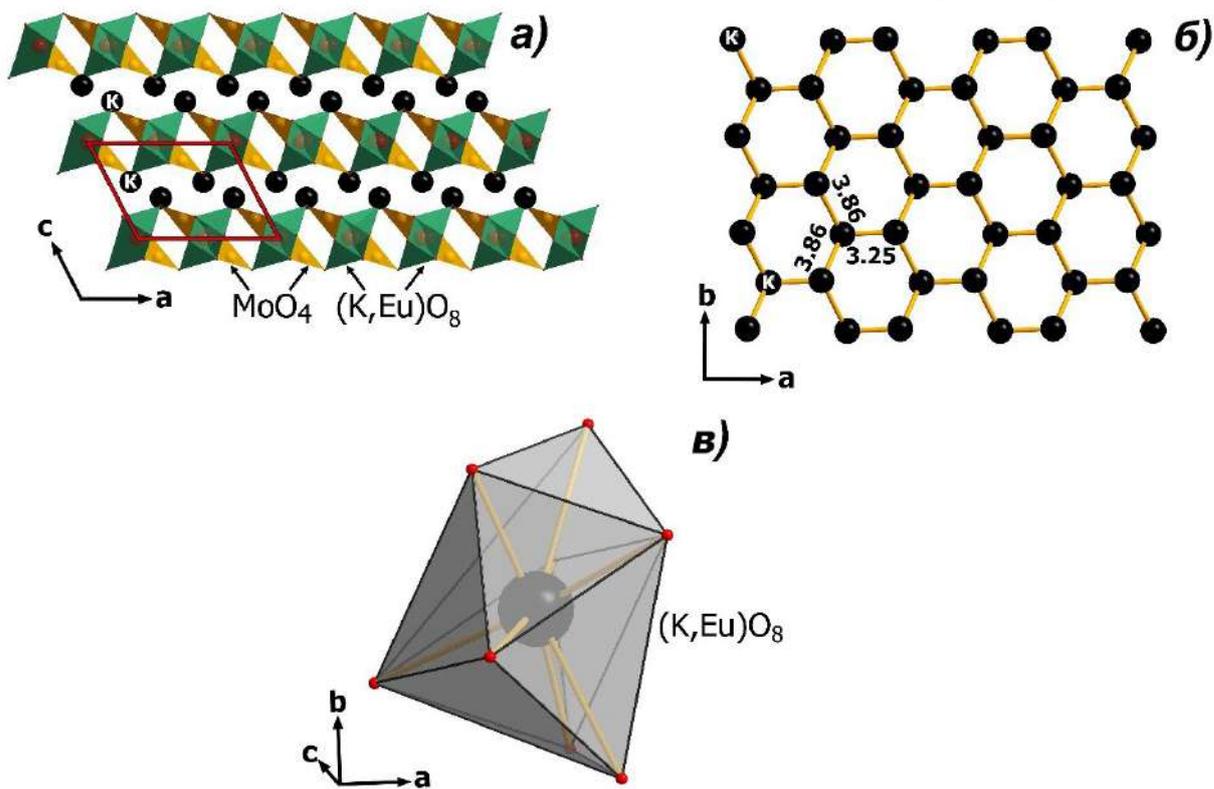


Рисунок 18 — *ac* проекция (а), *K*-слой (б) и многогранник  $(\text{K}, \text{Eu})\text{O}_8$  (в) в структуре  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ .

#### 4.1.5. Люминесцентные свойства $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ .

На спектрах возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) наблюдается набор узких пиков в области 310–550 нм, возникающих из-за  $4f^6-4f^6$  внутриконфигурационных переходов катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , и широкая полоса в области от 170 нм до 310 нм (рис. 19а). Наиболее интенсивный пик возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$   $4f^6-4f^6$  приписывается переходу  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (рис. 19а). Соответствующие спектры фотолюминесценции (ФЛ)  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  при длине волны возбуждения 395 нм приведены на рис. 19б. Они демонстрируют типичную эмиссию катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , вызванную различными переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ).

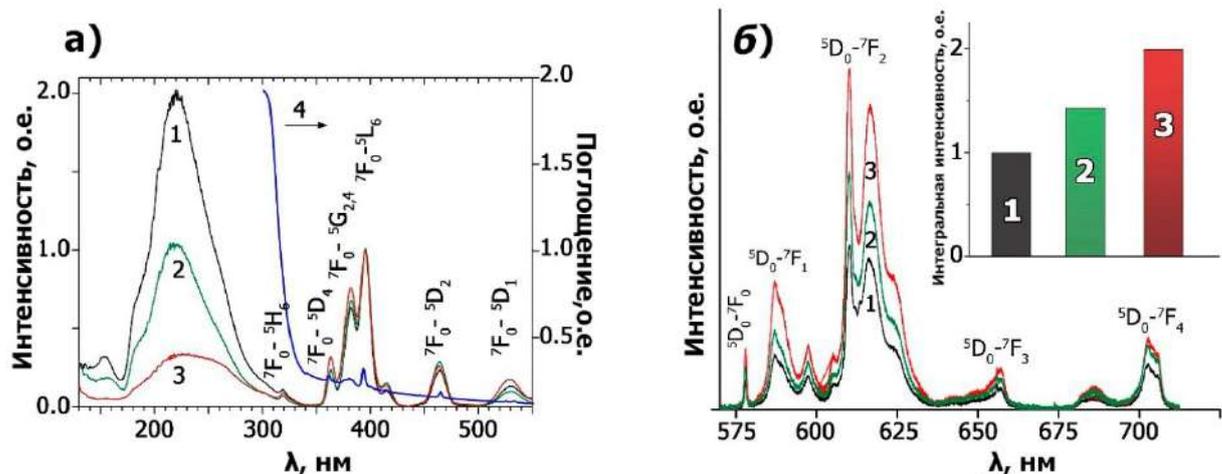


Рисунок 19 – (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{изл}}=613$  нм) и спектр поглощения CZ-кристалла  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (4), а также (б) спектры излучения фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}}=395$  нм)  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ : sg893-КЕМО (1), ss-КЕМО (2) и измельченный кристалл (3). Все интенсивности спектров ВФЛ нормированы к интенсивности перехода  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$   $\text{Eu}^{3+}$ . Вставка показывает сравнительную интегральную интенсивность излучения при переходах с уровня  ${}^5\text{D}_0$ . Указаны электронные переходы для основных пиков возбуждения и излучения. Все образцы измерены в одинаковых условиях при  $T_{\text{комн}}$ .

На основании спектра оптического поглощения, измеренного для кристалла  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны соединения и оценивается в 3.88 эВ (320 нм). Следовательно, широкая полоса возбуждения в области 170-300 нм и менее интенсивный пик при  $\sim 155$  нм соответствуют области фундаментального поглощения  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . Широкая полоса возбуждения состоит по меньшей мере из трех поддиапазонов с максимумами примерно на 260, 220 и 185 нм. Эти полосы предварительно приписываются переходам электронов внутри  $\text{MoO}_4^{2-}$  групп из  $2p$   $\text{O}^{2-}$  состояний, образующих верхнюю часть валентной зоны, в  $5d$   $\text{Mo}^{6+}$  состояния в зоне проводимости. Предполагается, что наблюдение полос переноса заряда  $2p$   $\text{O} \rightarrow 4f$   $\text{Eu}$  менее вероятно из-за охвата  $4f$  состояний  $\text{Eu}$  зоной проводимости. Возбуждение на длинах волн короче 330 нм по существу связано с областью фундаментального поглощения, где процессы релаксации энергии отличаются от случая внутрицентрового  $4f$ - $4f$  возбуждения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Соотношение

интенсивности полос, относящихся к внутрицентровому возбуждению  $\text{Eu}^{3+}$  и основной полосе возбуждения, зависит от метода синтеза (рис. 19а).

Прямое возбуждение  $\text{Eu}^{3+}$  более эффективно, чем передача энергии от матрицы при  $T_{\text{комн}}$  для ss-  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и особенно для кристалла  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . Аналогичное явление наблюдалось и в монокристалле  $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$  [98]. Как показано в [98], относительная интенсивность при возбуждении в фундаментальной области зависит от размера частиц, а также от концентрации структурных дефектов в образце, которые определяют безызлучательные потери энергии в материале. Соотношение интенсивностей полос, относящихся к внутрицентровым и межзонным переходам, также зависит от температуры (рис. 20). Интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении на 395 нм (переходы  $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0\text{-}^5\text{L}_6$ ) и 465 нм (переходы  $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0\text{-}^5\text{D}_2$ ) остается на одном уровне вплоть до 400 К для ss-  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и кристалла. При более высоких температурах обнаруживается уменьшение интенсивности, связанное с процессом внутрицентрового тушения. Совершенно иное поведение наблюдается при возбуждении на 220 нм. Интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$  экспоненциально убывает во всей области температур. В результате интенсивность на два порядка ниже при 500 К по сравнению с интенсивностью при 80 К. Такое поведение означает, что передача энергии от матрицы к  $\text{Eu}^{3+}$  происходит через некоторое промежуточное состояние, стабильность которого сильно зависит от температуры. Таким промежуточным состоянием могут служить автолокализованные экситоны, созданные из разделенных электронов и дырок. Для образца sg- $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 20а) интенсивность излучения постепенно уменьшается даже при внутрицентровом возбуждении в отличие от ss- $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и кристалла. Такое поведение свидетельствует о худшем качестве sg-  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  по сравнению с другими образцами и предполагает наличие дефектов, перехватывающих энергию от центров  $\text{Eu}^{3+}$ .

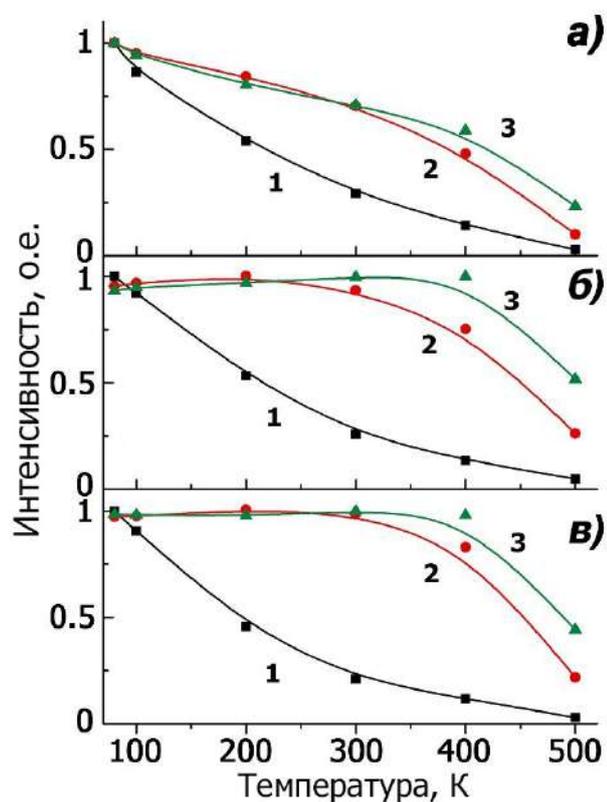


Рисунок 20— Температурная зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{изл}}=613$  нм)  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , измеренная при  $\lambda_{\text{возб}}=220$  нм (1), 395 нм (2) и 465 нм (3) у sg893-КЕМО (а), ss-КЕМО (б) в измельченном кристалле (с).

На рис. 19б приведены спектры фотолюминесценции  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  при возбуждении на длине волны 395 нм. Наблюдается характерное красное свечение иона  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловленное переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0-4$ ). Наиболее яркое излучение зарегистрировано для кристалла  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , а наименьшая интенсивность - для sg893-  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . Квантовый выход кристалла  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  составил 66.5%. Для всех исследованных образцов формы ФЛ спектров практически идентичны. Никаких изменений количества и положения пиков излучения не наблюдается, за исключением изменения их относительной интенсивности. Структура спектров  $\text{Eu}^{3+}$  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. Следует отметить, что спектральные линии эмиссии  $\text{Eu}^{3+}$  довольно широкие, хотя спектры измерены с относительно высоким спектральным разрешением 0.3 нм. Наблюдаемое уширение связано со статистическим распределением ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в

позициях M1. Последнее приводит к различному окружению ионов  $\text{Eu}^{3+}$  во второй координационной сфере, что приводит к появлению множества центров  $\text{Eu}^{3+}$  с несколько разными энергиями переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 0-4$ ) и из-за того, что их спектральные линии немного отличаются друг от друга.

Структуры типа пальмерита с тригональной симметрией (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) описываются  $\text{D}_{3d}$  трехмерной точечной группой, в то время как моноклинное искажение приводит к изменению точечной трехмерной симметрии на  $\text{C}_{2h}$ . В результате катионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают позицию с симметрией не выше  $\text{C}_2$ . Переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  сверхчувствителен к локальному окружению ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , и его интенсивность существенно зависит от локальной симметрии ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице. Наиболее интенсивные полосы излучения для  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  наблюдаются в диапазоне 602–639 нм, это связано с вынужденным электродипольным переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (рис. 19б). Данный факт указывает на отсутствие центра инверсии в точечной симметрии позиции  $\text{Eu}^{3+}$  [99]. Это также подтверждает относительно низкую симметрию позиции  $\text{Eu}^{3+}$ , установленную структурными данными.

В отличие от перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , магнитный дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  в диапазоне 582–602 нм не зависит от матрицы, и его интенсивность практически не зависит от окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Как следствие, отношение  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  часто называют отношением асимметрии (R/O (красный / оранжевый)) [102]. R/O характеризует меру разупорядочения окружения вокруг ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и позволяет оценить ковалентную природу и поляризацию окружения данного катиона. Для образцов  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  значения данного отношения варьируются от 4.03 до 4.34 (таблица 9).

Таблица 9. Положения ( $\lambda_{\text{макс}}$ , нм) перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , интегральные интенсивности ( $I_{\text{макс}}$ , о.е.) переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , отношение  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (R/O), время жизни возбужденного состояния ( $\tau$ , мс) и квантовый выход (КВ, %) для  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , полученного твердофазным синтезом (ss), золь-гель методом с последующим отжигом при 893 К (sg893) и методами Чохральского (CZ). Все образцы измерены в одинаковых условиях.

Метод синтеза	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , $\lambda_{\text{макс}}$ , нм	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , $I_{\text{макс}}$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , $I_{\text{макс}}$	R/O отношение	$\tau$ , мс	КВ, %
sg893	578.0	23738	140146	4.33	0.099, 1.282	33
ss	577.9	33583	196046	4.34	1.433	48
CZ	578.0	54866	283315	4.03	1.473	66.5

Особого внимания заслуживает переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , отвечающий за появление эмиссионной линии на 578 нм. Поскольку этот переход запрещен как для электрического, так и для магнитного дипольного взаимодействия, интенсивность соответствующего излучения может быть очень низкой или даже ненаблюдаемой. Однако для  $C_2$  симметрии переход является индуцированным, поэтому можно ожидать появления линии излучения. 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 наблюдается только один пик, связанный с переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (рис. П2 и таблица 9). 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.  $R \bar{3} m$ ). Для позиций ионов  $Eu^{3+}$  ранее сделано предположение о существовании симметрии ниже приведенной, основываясь на исследовании люминесцентных свойств кристаллов  $K_5Eu(MoO_4)_4$  и  $K_5V_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  [53,100,101]. Кроме того, четко наблюдается расщепление перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

при возбуждении на 578 нм в спектрах ФЛ кристаллов  $K_5V_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  [100,101].

Спектры затухания  $^5D_0$  - излучения всех образцов при  $T_{комн}$  приведены на рис. 21. Образцы ss-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  и раздробленный кристалл демонстрируют моноэкспоненциальный спад, который можно аппроксимировать с помощью выражения  $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$  с константами затухания  $\tau = 1.433$  мс и 1.473 мс соответственно (таблица 9). Расчетное значение времени жизни состояния  $^5D_0$  близко к полученному ранее для кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , выращенного медленным охлаждением (10 К/ч) от 1073 К ( $\tau = 1.4$  мс) [102]. Небольшое увеличение времени жизни состояния  $^5D_0$  с 1.1 до 1.4 мкс с увеличением концентрации  $Eu^{3+}$  вместе с одноэкспоненциальным характером распадов обнаружено для кристаллов  $K_5V_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ , выращенных методом Чохральского [100,103]. 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 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.

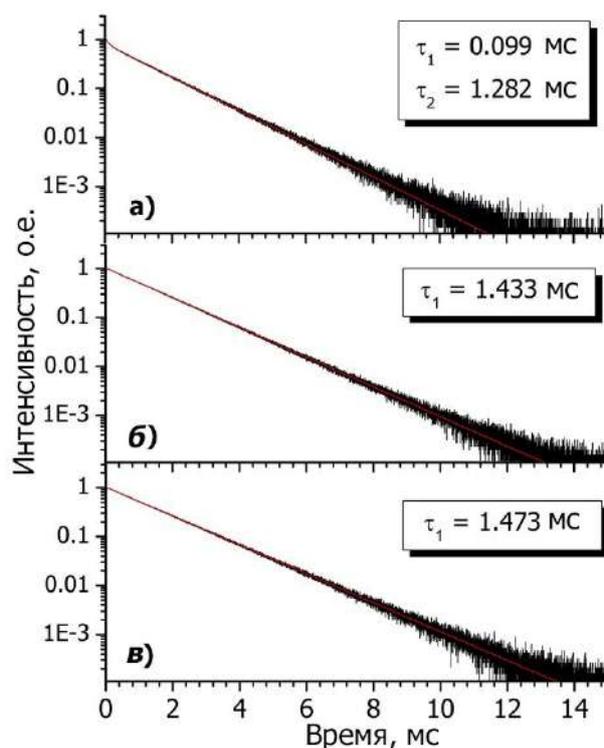


Рисунок 21 – Кривые затухания  $K_5Eu(MoO_4)_4$  ( $\lambda_{возб} = 395$  нм и  $\lambda_{изл} = 620$  нм) при комнатной температуре для sg893-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (а), ss-  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (б) и измельченного кристалла (в).

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 чипа InGaN с длиной волны 405 нм (рис. 22а, выключен) с кристаллической пластиной  $K_5Eu(MoO_4)_4$ . На рис. 22б показано фактическое излучение соответствующих красных светодиодов на чипе с длиной волны 404 нм (включено). На рис. 22в 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. 22в). Полученные результаты показывают, что люминофор  $K_5Eu(MoO_4)_4$  близок к красному стандарту (0.666, 0.333), а светодиодное устройство имело низкий CCT.

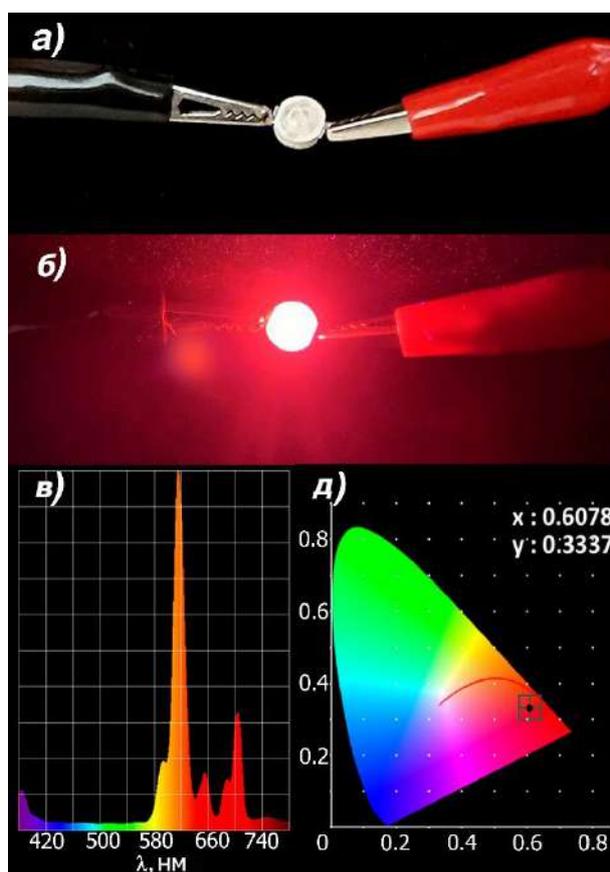


Рисунок 22 — Изображения светодиодных устройств, использующих УФ-светодиод с длиной волны 404 нм в сочетании с люминофором  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , выключенным (а) и включенным (б). Спектры EL (в) и координаты CIE (д) изготовленного светодиодного устройства.

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

### 4.2.1. Исследование элементного состава и термического поведения.

Низкотемпературные фазы  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  (ЛТ-КЕТМО,  $0 \leq x \leq 1$ , шаг 0.1) синтезированы методом твердофазного синтеза с последующим медленным охлаждением в печи от 893 К до  $T_{комн.}$

Высокотемпературные НТ- $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  (НТ-КЕТМО) получены нагреванием ЛТ-КЕТМО в платиновом тигле при температуре  $1123 \pm 10$  К в течение 3ч на воздухе 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  $K_5Tb(MoO_4)_4$  диаметром 5 мм и длиной 10 мм выращен методом Чохральского из ЛТ-КТМО шихты при 1073 К на воздухе (скорость вытяжки 0.5–1.5 мм/ч, скорость вращения 50 об/мин).

Элементный состав  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $x = 0; 0.5; 0.7; 1$ ) и кристалла  $K_5Tb(MoO_4)_4$  исследован методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) в сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 с приставкой (Oxford Instruments). Определение элементного состава проводилось по 10 точкам на каждом образце. Результаты анализа EDX обобщены в таблице 10. В соответствии с данными по исследованию элементного состава, найденное соотношение Eu: Tb в образцах КЕТМО ( $x = 0.5; 0.7$ ) составляет 0.48(1):0.52(1) и 0.28(1):0.72(1), соответственно.

Таблица 10. Результаты элементного анализа LT- $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $K_5Tb(MoO_4)_4$  методом EDX-SEM.

LT-КЕТМО	K, ат.%	Mo, ат.%	Eu, ат.%	Tb, ат.%	Eu/Tb отношение
$x = 0$	48.76±0.18	40.82±0.13	10.41±0.14		
$x = 0.5$	48.56±0.06	40.51±0.06	5.23±0.10	5.70±0.10	0.48/0.52
$x = 0.7$	48.77±0.21	40.58±0.23	2.98±0.21	7.66±0.08	0.28/0.72
$x = 1$	49.51±0.30	40.16±0.16		10.33±0.37	
кристалл	48.86±0.34	41.51±0.15		9.63±0.27	

Термическое поведение LT-КТМО в цикле нагрев-охлаждение исследовано методом ДСК на синхронном термоаналитическом комплексе NETZSCH STA Jupiter 449 в диапазоне температур 300-1097 К. Фрагменты ДСК кривых для LT-КТМО в диапазоне температур 800-1050 К показаны на рис. 23. На обеих кривых наблюдается два пика, соответствующих фазовым переходам первого порядка. Эндотермический эффект при  $T_{мин} \sim 1025$  К на кривой ДСК нагрева, связан с плавлением КТМО, в то время как экзотермический пик при  $T_{макс} \sim 997$  К на кривой ДСК охлаждения соответствует его кристаллизации. Согласно рентгенографическому исследованию (см. часть 3.3.2.2.), соединение КТМО существует в двух модификациях типа пальмиерита: моноклинной  $\beta$ -фазе и тригональной  $\alpha$ -фазе. Наличие пиков с  $T_{мин} \sim 1011$  К на кривой нагрева и  $T_{макс} \sim 984$  К на кривой охлаждения показывает обратимость  $\beta \leftrightarrow \alpha$  фазового перехода.

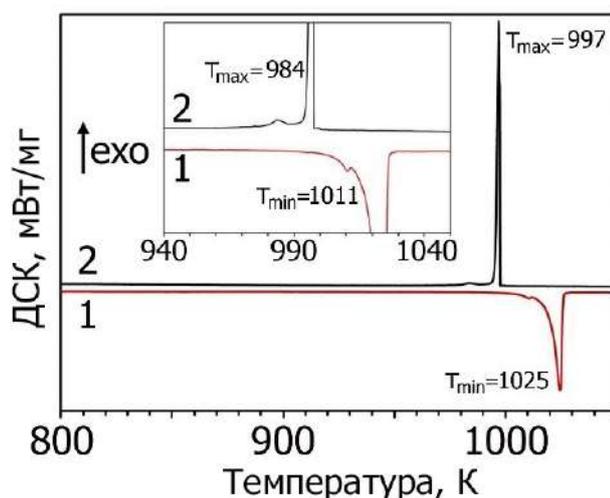


Рисунок 23 — Фрагменты ДСК кривых для LT-KTMO в диапазоне температур 800-1050К в циклах последовательного нагрева (1) и охлаждения (2). На вставке приведены фрагменты ДСК кривых нагрева/охлаждения в диапазоне температур 940-1050 К.

#### 4.2.2. Рентгеновская дифракция.

Фрагменты рентгенограмм LT-KETMO и HT-KETMO фаз приведены на рисунке 24. Все рефлексы на рентгенограммах HT-KETMO могут быть проиндексированы в пространственной группе  $R\bar{3}m$  ( $Z = 1.5$ ), которая является стандартной для высокотемпературных фаз  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  со структурой типа пальмиерита. Таким образом для HT-KETMO образуется непрерывный ряд твердых растворов. Замена  $Eu^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.066\text{\AA}$ ) [104] на  $Tb^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.040\text{\AA}$ ) [104] уменьшает параметры элементарной ячейки “с” для HT-KETMO, в то время как параметр “а” и объем элементарной ячейки увеличиваются, что согласуется с литературными данными (таблица 11).

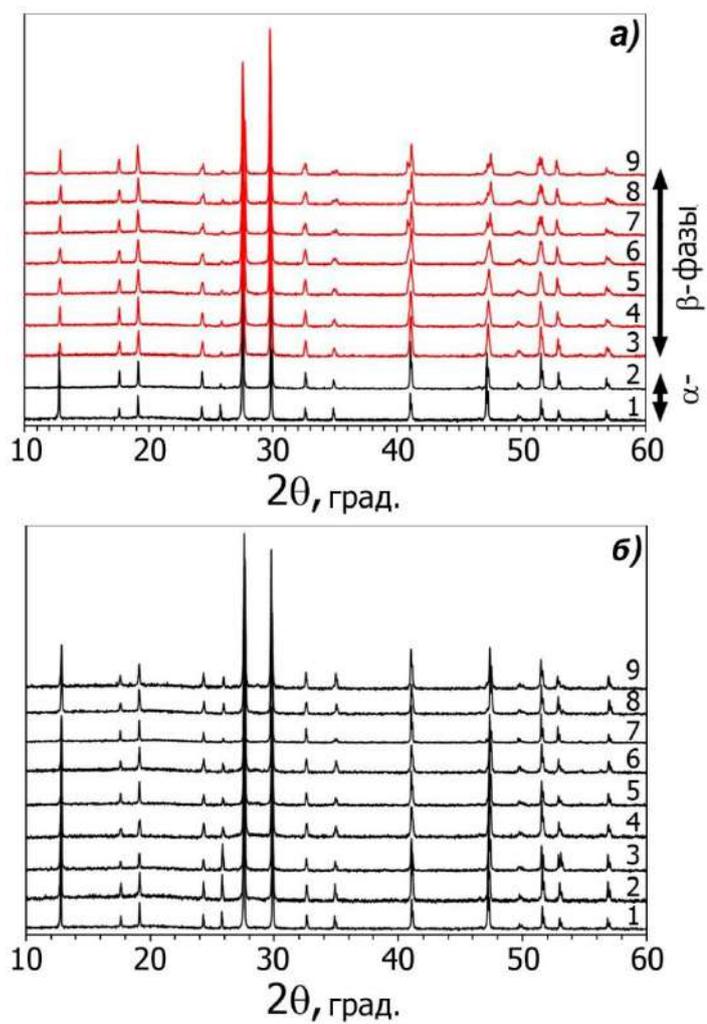


Рисунок 24 – Фрагменты рентгенограмм  $LT-K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  (a) и  $HT-K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  (б):  $x = 0$  (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.5 (4), 0.6 (5), 0.7 (6), 0.8 (7), 0.9 (8), 1 (9).

Таблица 11. Параметры элементарной ячейки для  $\text{HT-K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), синтезированных отжигом в Pt тигле при  $1123 \pm 10$  К в течение 3 ч на воздухе с последующим закаливанием в жидкий азот, и литературные данные.

x	Цвет	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	V/Z, Å <sup>3</sup>	Литературные данные
0	Белый	5.980	20.74	642.53	428.35	PDF-2, №45-0340
0	Светло-желтый	5.9785(1)	20.7254(5)	641.54(3)	427.69	
0.20	Светло-желтый	5.9811(1)	20.7103(6)	641.62(2)	427.75	
0.40	Белый	5.9904(1)	20.6804(5)	642.68(2)	428.45	
0.50	Светло-желтый	5.9896(1)	20.6737(4)	642.32(4)	428.21	
0.60	Светло-желтый	5.9913(2)	20.6592(3)	642.22(3)	428.15	
0.70	Светло-желтый	5.9919(1)	20.6475(4)	641.99(1)	427.99	
0.80	Белый	5.9958(1)	20.6381(5)	642.54(2)	428.36	
0.90	Светло-желтый	5.9957(2)	20.6204(5)	641.96(4)	427.97	
1	Светло-желтый	5.9970(1)	20.6350(5)	642.69(1)	428.46	
1	Белый	6.003	20.62	643.62	429.08	PDF-2, №50-1763

В отличие от HT-KETMO, для LT-KETMO фаз непрерывного ряда твердых растворов не образуется и могут быть выбраны два интервала x: 1)  $0 \leq x < 0.4$ ; 2)  $0.4 \leq x \leq 1$ . В первой области структуры низкотемпературных фаз аналогичны структурам  $R\bar{3}m$  твердых растворов HT-KTMO. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Tb}^{3+}$  от  $x = 0.4$  до  $x = 1$  приводит к превращению  $\alpha$ -KETMO в моноклинную  $\beta$ -форму (пр.гр.  $C2/m$ ). Понижение кристаллографической симметрии от тригональной системы к моноклинной наблюдается при раздвоении некоторых рефлексов на рентгенограммах LT-KETMO. На рисунке 25 (а,б) в диапазонах  $2\theta$  23–25° и 39–43° соответственно наблюдается разделение 104 и 205 отражений ромбоэдрической элементарной ячейки на два. Подобное раздвоение наблюдалось на рентгенограммах измельченного монокристалла KTMO (рис. 25в). Параметры элементарной ячейки образцов порошков KETMO и перетертого монокристалла KTMO, рассчитанные с использованием разложения по методу Ле Бейля, приведены в таблице 12.

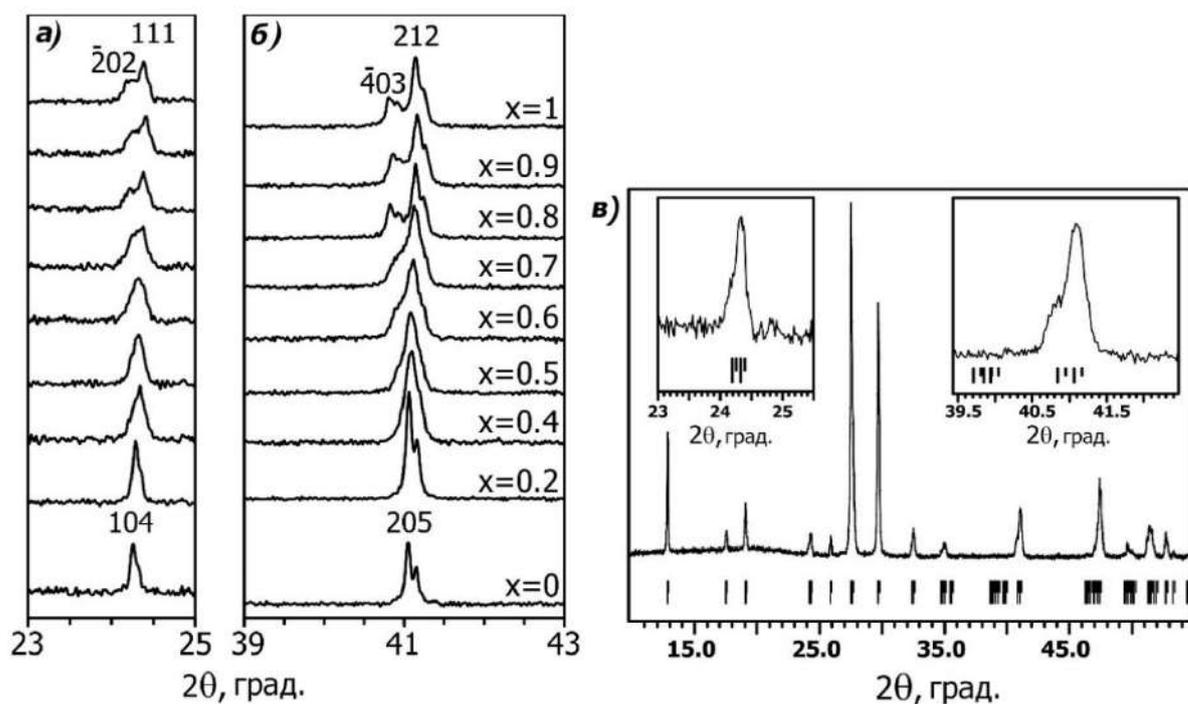


Рисунок 25 – Фрагменты рентгенограмм в диапазонах  $2\theta$  23-25° (а) и 39-43°(б) для LT-  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) фаз и измельченного монокристалла  $K_5Tb(MoO_4)_4$  (в). Вставки показывают раздвоение отражений в диапазонах  $2\theta$  23-25.5° и 39.5-42°.

Таблица 12. Параметры элементарной ячейки для LT- $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), синтезированных твердофазным методом при  $893 \pm 10$  К на воздухе с последующим медленным охлаждением и измельченный монокристалл  $K_5Tb(MoO_4)_4$  (SC).

x	пр.гр.	Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	$\beta$ , град.	V, Å <sup>3</sup>	V/Z, Å <sup>3</sup>
0	$R\bar{3}m$	$\alpha$ -	5.9780(2)		20.7257(7)		641.44(3)	427.63
0.20	$R\bar{3}m$	$\alpha$ -	5.9824(1)		20.7150(5)		642.06(2)	428.04
0.40	$C2/m$	$\beta$ -	10.3752(7)	5.9866(5)	7.7227(5)	116.740(5)	428.38(5)	428.38
0.50	$C2/m$	$\beta$ -	10.3810(5)	5.9900(2)	7.7211(3)	116.824(3)	428.45(4)	428.45
0.60	$C2/m$	$\beta$ -	10.3875(5)	5.9918(2)	7.7225(3)	116.925(3)	428.54(5)	428.54
0.70	$C2/m$	$\beta$ -	10.3885(4)	5.9915(2)	7.7222(2)	117.020(2)	428.09(1)	428.09
0.80	$C2/m$	$\beta$ -	10.3979(3)	5.9933(1)	7.7256(2)	117.165(2)	428.34(1)	428.34
0.90	$C2/m$	$\beta$ -	10.3986(3)	5.9953(2)	7.7208(2)	117.163(2)	428.41(4)	428.41
1	$C2/m$	$\beta$ -	10.3991(4)	5.9957(2)	7.7201(3)	117.200(2)	428.12(3)	428.21
SC	$C2/m$	$\beta$ -	10.4088(9)	6.0017(5)	7.7134(5)	117.105(5)	428.94(5)	428.94

### 4.2.3. Уточнение кристаллических структур $LT-K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ .

Данные рентгеновского эксперимента, полученные с использованием СИ, использованы для уточнения кристаллических структур фаз с  $x = 0.4$  и  $x = 1$ . Данные синхротронной дифракции собраны в диапазоне  $2\theta$  от  $4.004^\circ$  до  $60.232^\circ$  с шагом  $0.003^\circ$ . Исследование структуры  $LT-KTMO$  и перетертого кристалла  $KTMO$ , проведенное методом ГВГ, показало слабую величину сигнала ГВГ ( $\sim 0.1$ ), что указывало на centrosymmetric структуру фаз.

#### Кристаллическая структура $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ .

На рентгеновских экспериментах для  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  (рис.26) присутствовали только рефлексы основной субъчейки пальмиерита  $R\bar{3}m$ . Однако при аналогичном исследовании структуры перетертого кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (см. часть 4.1) было обнаружено, что дополнительные рефлексы, не описываемые в пр. гр.  $R\bar{3}m$  и показывающие моноклинное искажение тригональной структуры, могут не наблюдаться на рентгеновских экспериментах, полученных с использованием СИ, или быть очень малой интенсивности. Поэтому уточнение структуры  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  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).

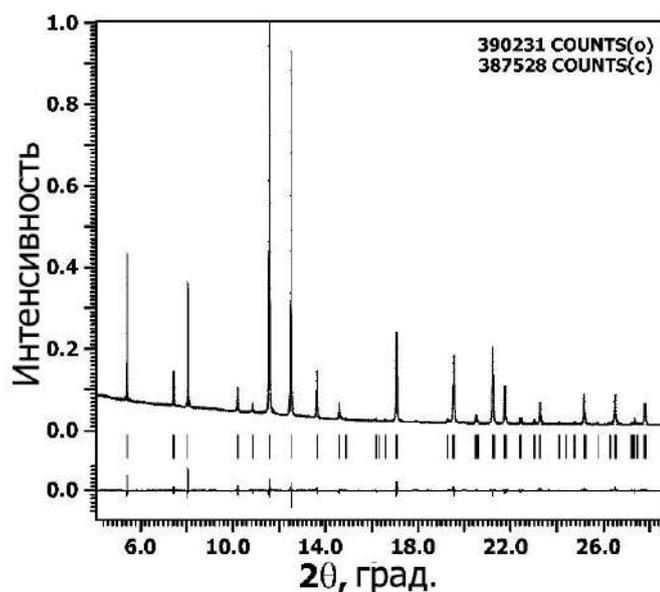


Рисунок 26 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ . Вертикальные полосы обозначают положения пиков брэгговских рефлексов.

Координаты атомов структуры  $\alpha-K_5Yb(MoO_4)_4$  использовались для уточнения в первой модели (i). В пальмиеритоподобной структуре  $\alpha-K_5Yb(MoO_4)_4$  катионы занимают две кристаллографические позиции M1 ( $0.5K^++0.5Yb^{3+}$ ) и M2 ( $K^+$ ). Катионы  $K^+$  занимают позицию M2 в структуре  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$ , в то время как позиции M1 статистически заняты  $K^+$  и  $R^{3+}$  ( $M1 = 0.5K^++0.3Eu^{3+}+0.2Tb^{3+}$ ). После уточнения структуры  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  в исходной модели  $R\bar{3}m$  параметр изотропного атомного смещения для атомов кислорода O1 (симметрия позиции  $6c$ ) и O2 (симметрия позиции  $18m$ ) составлял  $U_{iso} = 0.112(2) \text{ \AA}^2$ . На рисунке 27 приведены карты остаточной электронной плотности  $[\rho_{dif}: (x, y, z)]$  для структуры  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  после уточнения в исходной модели в плоскости (001) в области O1 и M1 позиций. Как видно, остаточная электронная плотность после уточнения наблюдается вокруг позиций O1 ( $\sim 1.5 \text{ e} \times \text{Å}^{-3}$ ) и M1 ( $\sim 3 \text{ e} \times \text{Å}^{-3}$ ). Аналогичная остаточная электронная плотность вокруг этих позиций наблюдается после уточнения по картам  $[\rho_{dif}: (x; y; z)]$  в плоскости (010). В структуре  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  позиции M1 и O1 лежат на оси 3-го порядка, а наличие остаточной плотности указывает на смещение атомов O1 и M1 с оси 3-го порядка. Ранее подобное смещение этих атомов с оси 3-го порядка

обнаружено при уточнении структуры  $\alpha\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$  [135] и  $\text{M}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}; \text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Bi}$ ) [30].

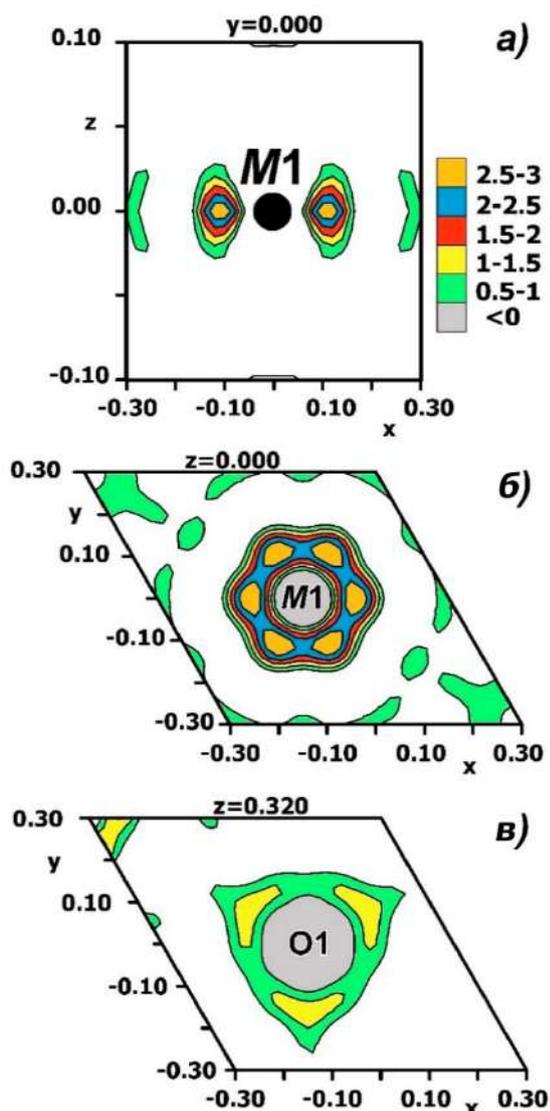


Рисунок 27 – Карты остаточной электронной плотности для структуры  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  после уточнения в исходной  $R\bar{3}m$  модели в плоскостях (010) (а) и (001) (б, в) через M1 (а, б) и O1 (в) атомы. Линии соответствуют положительным значениям электронной плотности с шагом  $0.5 \text{ e} \times \text{Å}^{-3}$  соответственно. Показана цветовая шкала остаточной электронной плотности.

Уточнение в модели (ii) характеризуется уменьшением значений структурных R-факторов и параметров атомного смещения (таблица 13). Тем не менее, остаточная электронная плотность для структуры  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  после уточнения в модели (ii) вокруг атомов M1 и O1 также показывает, что реальная структура может иметь меньшую симметрию, чем  $R\bar{3}m$ .

Наилучшие результаты были получены для третьей модели (iii) с статистическим распределением катионов К и Еu в положении М1 и параметрами элементарной ячейки  $a = 10.38270(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.99116(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.72056(4) \text{ \AA}$  и  $\beta = 116.6789(6)^\circ$  (таблица 13).

Таблица 13. Кристаллографические данные для  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  в различных моделях.

Пространственная группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$ с разупорядочением М1 и О1	$C2/m$
Параметры решетки: $a$ (Å)	5.99254(1)	5.99239(1)	10.38270(8)
$b$ (Å)			5.99116(3)
$c$ (Å)	20.69748(6)	20.69698(5)	7.72056(4)
$\beta$ (град.)			116.6789(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	643.680(2))	643.249(2)	429.123(2)
Z	1.5	1.5	1
<b>Уточнение</b>			
Количество рефлексов (все/ набл.)	229/223	229/219	272/266
$R$ и $R_w$ (%) ( $R_{\text{всех}}/R_{\text{набл}}$ )	8.89/8.88 и 7.68/7.68	4.76/4.65 и 5.98/5.97	3.84/3.63 и 5.75/5.71
$R_p$ ; $R_{wp}$ ; $R_{exp}$	2.43, 3.77, 0.98	2.22, 3.37, 0.98	2.19, 3.21, 0.90
Добротность подгонки	3.86	3.46	3.58
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	2.98 / -4.02	1.04 / -1.85	0.86 / -1.60
$U_{\text{iso}}(\text{O})$ (Å <sup>2</sup> )	0.112(2)	0.084(1)	0.058(2)
$U_{\text{iso}}(\text{M1})$ (Å <sup>2</sup> )	0.0436(6)	0.0115(1)	0.0182(6)
расстояние Mo-O1 (Å)	1.616(7)	1.708(6)	1.700(6)
расстояние Mo-O2 (Å)	1.712(2)	1.724(1)	1.770(7)
расстояние Mo-O3 (Å)			1.672(13)
угол O1-Mo-O2 (Å)	104.70(9)	97.0(1), 122.6(2)	110.8(2)
угол O2-Mo-O2 (Å)	113.79(8)	112.88(7)	105.5(4)

Подробные данные по  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  представлены в таблицах: кристаллографическая информация приведена в таблице 13, атомные

параметры перечислены в таблице 14, основные межатомные расстояния приведены в таблице 15.

Катионы  $K^+$  в K2-слое структуры  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) образуют шестичленные кольца с расстояниями K-K 3.65 Å. В структуре  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  данные расстояния в кольцах K2 варьируются от 3.604(5) Å до 3.807(8) Å (рис.28в, таблица 15). В результате вращения тетраэдров  $\text{MoO}_4^{2-}$  полиэдры  $(\text{K,Yb})10_{[6+6]}$ , описываемые в структуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  изменяются на  $\text{K}10_8$  для структуры  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  с изменением расстояний K1-O от 2.433(6) до 2.965(8) (рис.28б, таблица 15). Смещение атомов R1 из особого положения с симметрией позиции 2a (0,0,0) в особое положение (x,0,z; симметрия позиции 4i) приводит к дополнительному искажению полиэдров  $(\text{K,Yb})10_{[6+6]}$  до  $\text{R}10_{6+2}$  с шестью расстояниями R1-O меньше, чем 2.78 Å и двумя – более 3.15 Å (рис. 28г, таблица 15).

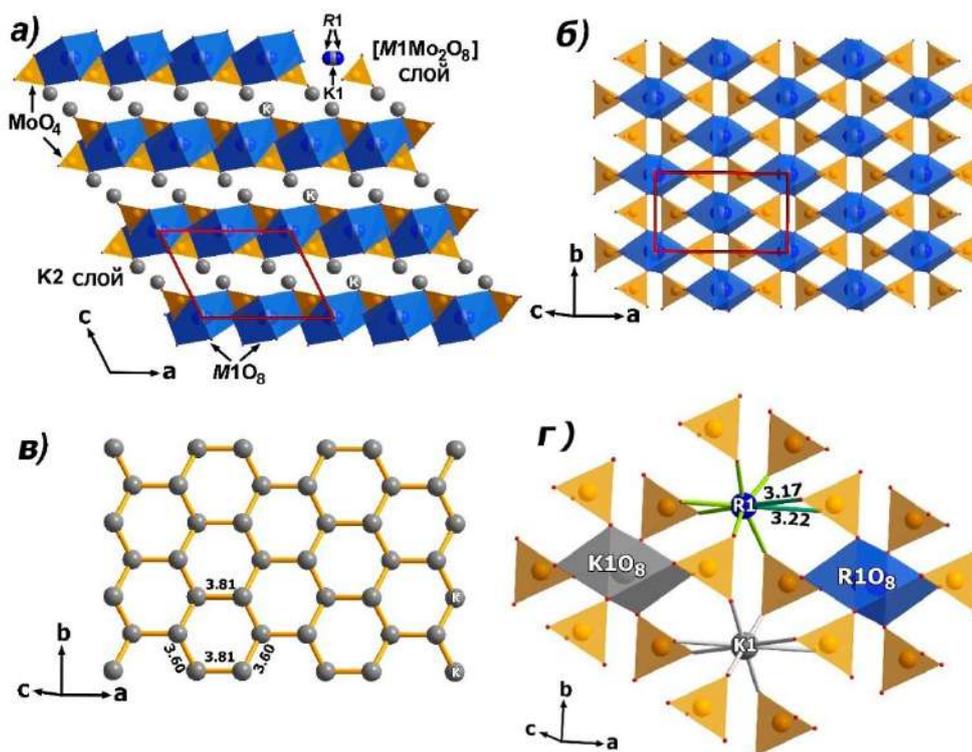


Рисунок 28 –  $ac$  проекции (а),  $[M1Mo_2O_8]$ - (б), K2-слои (в), и  $M1O_n$  полиэдры(г) в структуре  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$ .

Таблица 14. Атомные координаты и параметры изотропного атомного смещения ( $U_{iso}$ ) для  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  (пр.гр.  $C2/m$ ).

Позиция	$x$	$y$	$z$	$U_{iso} * 100$	Заселенность
$M1$	0	0	0	1.83(6)	0.5K <sup>+</sup>
$R1$	0.0281(4)	0	0	1.83(6)	0.15Eu <sup>3+</sup> +0.1Tb <sup>3</sup> +
$K2$	0.7968(6)	0	0.4113(4)	3.84(6)	1K <sup>+</sup>
Mo	0.3988(3)	0	0.1989(2)	2.29(3)	1
O1	0.2696(7)	0	0.9647(9)	5.8(2)	1
O2	0.0128(9)	0.265(1)	0.2463(7)	5.8(2)	1
O3	0.298(1)	0	0.318(1)	5.8(2)	1

Таблица 15. Избранные расстояния (Å) и углы (°) для  $LT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  (пр.гр.  $C2/m$ ).

Полиэдр	Расстояние	$d, \text{Å}$	Полиэдр	Расстояние	$d, \text{Å}$
$M1O_8$	K1O1×2	2.932(8)	$R1O_8$	R1-O1	2.641(9)
	K1-O2×4	2.433(6)		R1-O1	3.223(9)
	K1-O2×2	2.965(8)		R1-O2×2	2.363(6)
	<M1-O>	2.691		R1-O2×2	2.535(7)
	K1-R1	0.292(4)		R1-O3	2.777(8)
$K2O_{10}$	K2-O1	2.665(8)	R1-O3	3.169(9)	
	K2-O2×2	2.953(6)	<R1-O>	2.701	
	K2-O2×2	2.988(9)			
	K2-O2×2	3.425(10)			
	K2-O3	2.683(14)			
	K2-O3×2	3.083(3)			
	<K2-O>	3.025			
	K2-K2×4	3.604(5)			
	K2-K2×2	3.807(8)			

Mo1O <sub>4</sub> - тетраэдр				
Mo	01	02	02	03
01	1.700(6)	110.8(2)	110.8(2)	101.3(4)
02		1.770(7)	105.5(4)	114.3(3)
02			1.770(7)	114.3(3)
03				1.672(13)
<Mo-O>	1.728			

### Кристаллическая структура LT-K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (β-фаза).

В отличие от обычных данных рентгеновской дифракции (рисунок 24а), рентгенограмма β-КТМО, полученная с использованием СИ, содержат не только интенсивные рефлексы, соответствующие структуре, описываемой в пр. гр.  $C2/m$  структуры пальмиерита, но и более слабые сателлитные отражения. Ранее был представлен метод, использующий понятие так называемого суперпространства, с целью создания семейства модулированных структур из одной несоразмерно-модулированной структуры [37]. Основываясь на несоразмерно-модулированной структуре β-K<sub>5</sub>Yb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> и на изменении вектора модуляции  $\mathbf{q}$ , для соединений K<sub>5</sub>R(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> предсказано образование фаз типа пальмиерита, которые можно описать с использованием суперпространственной группы  $C2/m(0\beta 0)00$  и вектора модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{b}^*$ .

Все отражения на рентгенограмме β-КТМО могут быть проиндексированы в моноклинной (3+1)D суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)00$  с параметрами элементарной ячейки и  $\mathbf{q}$ -вектором модуляции:  $a = 10.4054(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.0071(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.6993(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.8249(5)^\circ$  и  $\mathbf{q} = 0.684(1)\mathbf{b}^*$ . Уточнение параметров элементарной ячейки вместе с параметрами профиля позволило проиндексировать как основные, так и сателлитные отражения 1-го порядка (таблица 16 и рис. 29). В диапазоне меньших углов ( $3.9 \leq 2\theta \leq 6.6^\circ$ ) присутствуют два слабых сателлита 1-го порядка и самое сильное основное отражение 0010 (рис. 29). В качестве исходных параметров для уточнения были использованы атомные параметры структуры LT-K<sub>5</sub>Eu<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Две модели заселенности M1 позиции катионами K1 и Tb были использованы: (i)

заселенность описывается гармонической функцией и упорядочение К/Тб отсутствует; (ii) заселенность описывается ступенчатой функцией, предполагающей упорядочение К и Тб. Модель (i) продемонстрировала лучшее описание как основных отражений, так и сателлитных рефлексов, и использовалась в дальнейшем уточнении структуры.

В отличие от волнообразного поведения положения  $M1$ , распределение электронной плотности, рассчитанное вблизи положения  $O1$  вдоль оси  $x_4$ , демонстрирует разделение положения  $O1$  на два:  $O1$  и  $O1a$  (рис. 30б). В модели модуляции заселенности для положения  $O1$  использовали две ступенчатые функции для атомных доменов  $O1$  и  $O1a$  с параметрами  $x_4^0 = 0$  ( $O1$ ) и  $x_4^0 = 0.5$  ( $O1a$ ) и с параметром заполнения  $\delta = 0.5$  для обоих атомов кислорода. Также, уточнили длины атомных доменов для атомов  $O1$  и  $O1a$  ( $\delta$ ).

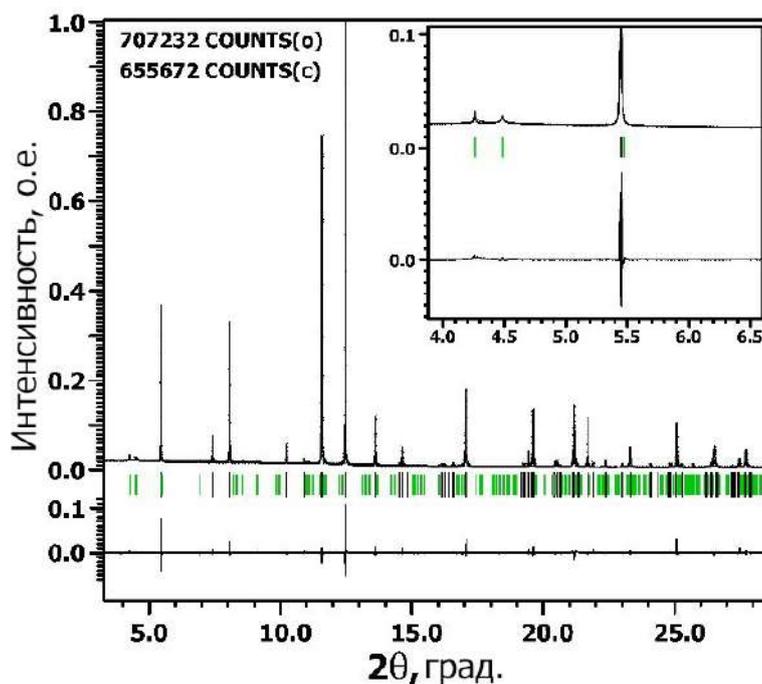


Рисунок 29 — Экспериментальная, вычисленная и разностная рентгенограммы для  $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ . Черные и зеленые вертикальные полосы обозначают положения основных и сателлитных отражений соответственно.

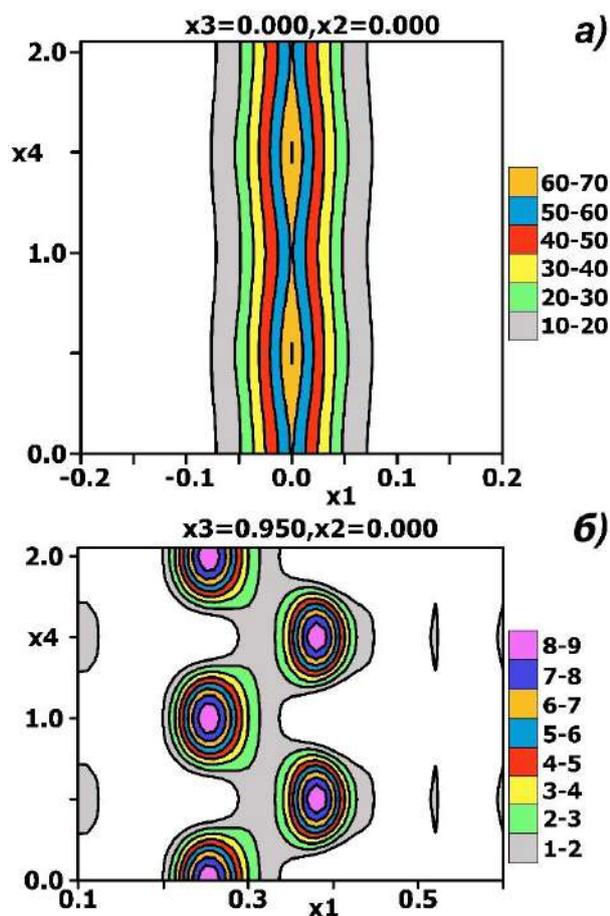


Рисунок 30 — Определение типа модуляции К и Tb, расположенных в положении M1 (а) и атомов O1 (б), в области  $x_1x_4$  карт электронной плотности для структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$  после уточнения в исходной модели  $C2/m(0\beta 0)00$ . Показана цветовая шкала наблюдаемой электронной плотности.

Поскольку на рентгенограмме  $\beta\text{-КТМО}$ , полученной с использованием СИ, наблюдались только спутники первого порядка, модуляция смещения была описана гармоникой первого порядка для всех атомов. Параметры функций модуляции, которые не превышали своих стандартных отклонений, были установлены равными нулю при уточнении. Для атомов K1 и Tb уточнены параметры атомного смещения, а для атомов O уточнение проводили совместно.

Модуляция смещения для атомов K2 в несоразмерно модулированной структуре  $\beta\text{-КТМО}$  приводит к более сильной деформации колец K2 с расстояниями К-К в диапазоне от  $3.40(2) \text{ \AA}$  до  $3.88(2) \text{ \AA}$  по сравнению с  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) (рис.31б, таблица 15). Фактически, структура содержит три кольца с разной степенью искажения (рис. 31б).

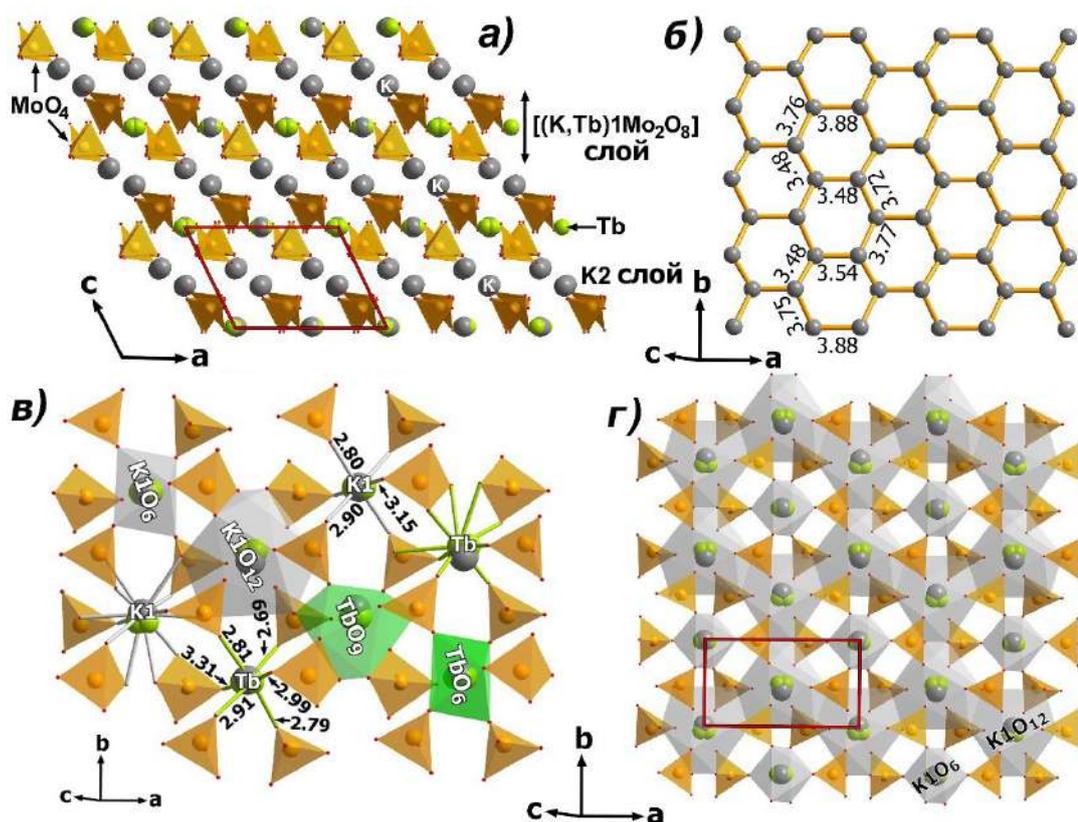


Рисунок 31 –  $ac$  проекции (а), K2-слои (б) и  $[M1Mo_2O_8]$ -слои с полиэдрами  $TbO_n$  и  $K1O_n$  (в, г) в структуре  $\beta$ - $K_5Tb(MoO_4)_4$ .

В отличие от структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ , где фактор заселенности позиций K1 и Yb модулируется в виде ступенчатой функции, коэффициент заселенности позиций K1 и Tb в структуре  $\beta$ -КТМО модулируется гармонически, предполагая статистическое распределение K1 и Tb. Кислородные полиэдры для K1 и Tb зависят от вращения тетраэдров  $MoO_4^{2-}$  и модуляции смещения атомов кислорода. В результате координационные числа для K1 и Tb колеблются от 6 до 12 и от 6 до 9 соответственно (рис. 31в, таблица 17).

Кристаллографическая информация о структуре  $\beta$ -КТМО представлена в: таблицах 16-17, основные межатомные расстояния перечислены в таблице 18.

Таблица 16. Кристаллографические данные для  $\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{LT-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ .

	$\text{LT-K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$	$\text{LT-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$
Метод получения	твёрдофазный при $893 \pm 10$ К	
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$C2/m$	$C2/m(0\beta 0)00$
Параметры ячейки:		
$a$ (Å)	10.38270(8)	10.40539(7)
$b$ (Å)	5.99116(3)	6.00710(2)
$c$ (Å)	7.72056(4)	7.69930(3)
$\beta$ (град.)	116.6789(6)	116.8249(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	429.123(2)	429.466(2)
$\mathbf{q}$ вектор		$0.68396(9)\mathbf{b}^*$
Формульные единицы, $Z$	1	1
Цвет	Белый	Белый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.830	3.843
Сбор данных		
Дифрактометр	BL15XU линия SPring-8	
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	Синхротрон/ 0.65298	
$2\theta$ область (°)	4.004–60.232	1.048–59.243
Шаг съёмки ( $2\theta$ )	0.003	
$I_{\text{макс}}$	390231	707232
Количество точек	11816	18067
Уточнение		
Метод уточнения	Ритвельд	
Количество рефлексов (Все / Наблюдаемые)	272/266	2196/1975
Среди них:		
Основных		770/753
Сателлитов 1го рода		1426/1222
Количество уточняемых параметров/ уточненные атомные параметры	39/16	61/37
$R$ и $R_w$ (%) ( $R_{\text{всех}}/R_{\text{набл}}$ )	3.84/3.63 и 5.75/5.71	7.30/6.19 и 6.07/6.02
Среди них:		
Основных		5.88/5.73 и 7.67/7.65
Сателлитов 1го рода		11.21/7.57 и 5.18/5.11
$R_p$ ; $R_{wp}$ ; $R_{exp}$	2.19, 3.21, 0.90	3.44, 5.33, 1.18
Добротность подгонки	3.58	4.50
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	0.86/-1.60	2.71/-3.21
CSD номер	2126610	2126611

Таблица 17. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функций заселения<sup>1</sup> и смещения<sup>2</sup> в структуре  $\beta$ -K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, полученные при уточнении структуры по данным рентгеновского эксперимента, полученного с использованием СИ. Приведены только ненулевые амплитуды. Символы *s* и *c* обозначают синусоидальную и косинусоидальную составляющие соответственно.

Атом	Заселенность; параметры атомных доменов	Волна	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}, \text{\AA}^2$
K1	0.5 K		0	0	0	0.0404(6)
		$p_0, p_1$	1/2, 0.159(5)			
Tb	0.125 Tb		0.0245(5)	0	-0.014(1)	0.012(2)
		<i>c</i>	-0.008(1)	0	0	
		$p_0, p_1$	1/2, 0.159(5)	-		
K2	1 K		0.8070(6)	0	0.4163(3)	0.0404(6)
		<i>s</i>	0	0.008(1)	0	
Mo	1 Mo		0.3971(2)	0	0.1953(1)	0.026(1)
		<i>s</i>	0	0.0031(6)	0	
		<i>c</i>	-0.0003(4)	0	0.0109(5)	
O1	$x_4^0(O1)=0;$ $\delta_{O1} = 0.699(9)$		0.290(4)	0	-	0.015(1)
					0.0549(13)	
		<i>s</i>	0	0.036(4)	0	
		<i>c</i>	0.053(3)	0	0	
			0.389(1)	0	-0.039(2)	0.015(1)
O1a	$x_4^0(O1a)=1/2;$ $\delta_{O1a} = 0.301(9)$		0.389(1)	0	-0.039(2)	0.015(1)
O2	1 O		0.5012(8)	0.2403(11)	0.2590(8)	0.015(1)
		<i>s</i>	-0.022(1)	0.040(2)	-0.044(2)	
		<i>c</i>	-0.007(1)	0	-0.053(1)	
O3	1 O		0.2815(11)	0	0.3074(15)	0.015(1)
		<i>c</i>	0.0357(15)	0	0.058(2)	

<sup>1</sup> Функция модуляции заселенности для атома  $\lambda$  определена как:

$$p^\lambda = p_0^\lambda + p_1^\lambda \cos(2\pi x_\lambda).$$

<sup>2</sup> Функция модуляции смещения для атома  $\lambda$  определена как:

$$U^\lambda(x_4) = A_s^\lambda \sin(2\pi x_4) + B_c^\lambda \cos(2\pi x_4), x_4 = \mathbf{qr}^\lambda + t.$$

Таблица 18. Основные межатомные расстояния для  $\beta$ -K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Å).

Расстояния	Среднее	Минимальное	Максимальное
K1-01×2	3.02(2)	2.51(4)	3.35(4)
K1-02×4	2.539(13)	2.096(16)	2.980(16)
K1-03×2	2.821(11)	2.408(15)	3.228(15)
K1-01a×4	3.183(4)	3.183(4)	3.183(4)
Tb1-01	2.86(3)	2.27(4)	3.24(4)
Tb1-01	3.18(3)	2.75(4)	3.46(4)
Tb1-01a×2	3.127(4)	3.109(5)	3.139(5)
Tb1-01a×2	3.249(5)	3.233(6)	3.274(6)
Tb1-02×2	2.539(15)	2.068(17)	3.004(17)
Tb1-02×2	2.562(16)	2.151(19)	2.971(19)
Tb1-03	2.615(13)	2.142(17)	3.079(17)
Tb1-03	3.031(13)	2.684(18)	3.378(18)
K2-01	2.580(9)	2.523(12)	2.707(12)
K2-01a	2.692(13)	2.692(13)	2.692(13)
K2-02×2	2.874(11)	2.573(12)	3.184(12)
K2-02×2	3.212(15)	2.943(16)	3.478(16)
K2-02×2	3.213(17)	2.959(18)	3.439(18)
K2-03×2	3.113(6)	3.057(9)	3.178(9)
K2-03	2.686(18)	2.54(2)	2.86(2)
K2-K2×2	3.623(8)	3.623(8)	3.623(8)
K2-K2×4	3.670(7)	3.597(8)	3.743(8)
Mo-01	1.799(9)	1.757(12)	1.928(12)
Mo-01a	1.697(18)	1.684(18)	1.719(18)
Mo-02×2	1.789(11)	1.670(14)	1.880(14)
Mo-03	1.790(18)	1.75(2)	1.86(2)

#### 4.2.4. Люминесцентные свойства $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ .

На рисунке 32 приведены спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и спектры фотолюминесценции (ФЛ) для КТМО: LT-фазы (моноклинная  $\beta$ -фаза), НТ-фазы (ромбоэдрическая  $\alpha$ -фаза), полученная при 1123 К с последующим закаливанием в жидкий азот и измельченного монокристалла (моноклинная  $\beta$ -фаза), выращенного при 1073К методом CZ.

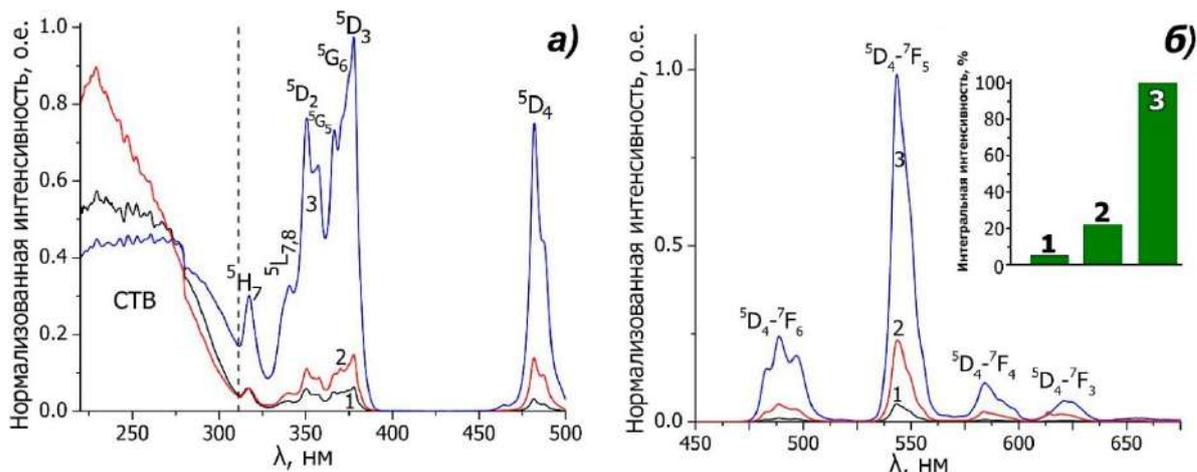


Рисунок 32 — (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{изл} = 547$  нм) и (б) излучения ( $\lambda_{возб} = 377$  нм)  $K_5Tb(MoO_4)_4$  при  $T_R$ : LT-фаза (1), НТ-фаза (2) и измельченный монокристалл (3). Вставка показывает интегральную интенсивность пика  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Указаны электронные переходы для основных пиков возбуждения и излучения. Все интенсивности спектров нормированы к интенсивности перехода  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  ( $\lambda = 377$  нм) для ВЛ и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  ( $\lambda = 547$  нм) для ФЛ иона  $Tb^{3+}$  перетертого кристалла  $K_5Tb(MoO_4)_4$ .

На спектрах ВФЛ наблюдается широкая полоса возбуждения в диапазоне 210-310 нм и группа узких линий в диапазоне 310-500 нм (рис. 32а и рис. 33). Широкая полоса объясняется переносом заряда от  $O^{2-}$  в группах  $MoO_4^{2-}$  через связи  $Mo-O$  к люминесцентным центрам. 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 (рис. 32а).

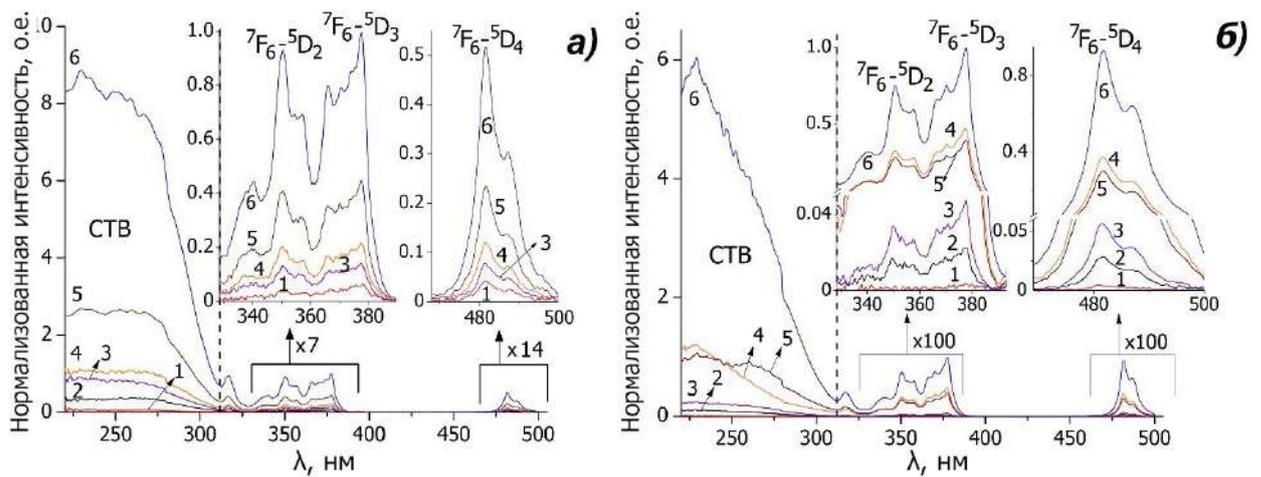


Рисунок 33 – Спектры возбуждения фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{изл}} = 547 \text{ нм}$ ) LT- (а) и НТ- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  (б):  $x = 0.2$  (1),  $0.6$  (2),  $0.7$  (3),  $0.8$  (4),  $0.9$  (5) и  $1$  (6) при  $T_{\text{комн}}$ . Все интенсивности спектров ВЛ нормированы на интенсивность перехода  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  ( $\lambda = 377 \text{ нм}$ ) иона  $\text{Tb}^{3+}$   $\text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ .

Спектры ВФЛ для LT-КЕТМО и НТ-КЕТМО представлены на рисунке 33. На спектрах ВФЛ в области 310-500 нм группа пиков возбуждения приписывается переходам из основных состояний  ${}^7\text{F}_6$  в различные возбужденные уровни катиона  $\text{Tb}^{3+}$ . Отсутствие передачи энергии от  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  подтверждается отсутствием характерных пиков возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах возбуждения излучения  $\text{Tb}^{3+}$  (рис. 33). Фактически, спектры ВФЛ LT-КЕТМО и НТ-КЕТМО при  $\lambda_{\text{изл}} = 547 \text{ нм}$  аналогичны спектрам ВЛ КТМО в диапазоне от 310 нм до 500 нм, и пики, возникающие из-за внутриконтинуальных переходов  $4f^6-4f^6$  в  $\text{Eu}^{3+}$ , не наблюдаются (рис. 33). Напротив, интенсивное излучение  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается при возбуждении на длине волны 377 нм, что соответствует переходам  ${}^7\text{F}_6-{}^5\text{D}_3$  в  $\text{Tb}^{3+}$ , что указывает на передачу энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ .

Влияние различных методов синтеза на спектры ФЛ КТМО при возбуждении на переходе  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  иона  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda \sim 377 \text{ нм}$ ) приведено на рисунке 32б. Все спектры ФЛ показывают несколько групп узких линий с наиболее заметным пиком при 547 нм в области спектра 450-650 нм, которые приписываются переходам  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $j = 3-6$ ) ионов  $\text{Tb}^{3+}$ . Спектры ФЛ для всех образцов демонстрируют интенсивное зеленое излучение при 547 нм из-за перехода  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  катиона  $\text{Tb}^{3+}$ . Максимум интенсивности излучения для

данного перехода ( $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм) был обнаружен для монокристалла КТМО. Несмотря на то, что оба образца имеют моноклинную структуру (таблица 12), интегральная интенсивность излучения  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$  для монокристалла КТМО в  $\sim 20$  раз выше, чем для ЛТ-КТМО (рис. 32б). Измеренный квантовый выход при  $\lambda_{\text{возб}} = 481$  нм для монокристалла КТМО составил 50 %.

Влияние различных условий синтеза и концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  на интенсивность спектров ФЛ ЛТ- и НТ-КТМО при  $\lambda_{\text{возб}} = 377$  нм показано на рисунках 35-36. В дополнение к пикам, приписываемым переходам  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 3-6$ ) ионов  $\text{Tb}^{3+}$ , для твердых растворов с  $x = 0.2-0.9$  наблюдается характерное красное излучение иона  $\text{Eu}^{3+}$ , вызванное переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-4$ ). Наиболее интенсивная линия излучения  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается при  $\sim 615$  нм и может быть связана с электрическими дипольными переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . В кристаллической структуре, содержащей катионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , могут протекать безызлучательные процессы с переносом энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Этому переносу энергии способствуют два фактора: (1) более высокая энергия перехода  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  в  $\text{Tb}^{3+}$ , чем у  $\text{Eu}^{3+}$  для переходов  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ ; (2) соответствие между энергией излучения  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 3-6$ ) катионов  $\text{Tb}^{3+}$  и энергией поглощения  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_J$  ( $J = 0-2$ ) для  $\text{Eu}^{3+}$ . Таким образом, положения энергетических состояний для  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  способствуют эффективной передаче энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ . Ранее эффективная передача энергии от  $\text{Tb}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ , основанная на диполь-дипольном механизме, была обнаружена в других люминофорах на основе Мо [105-109].

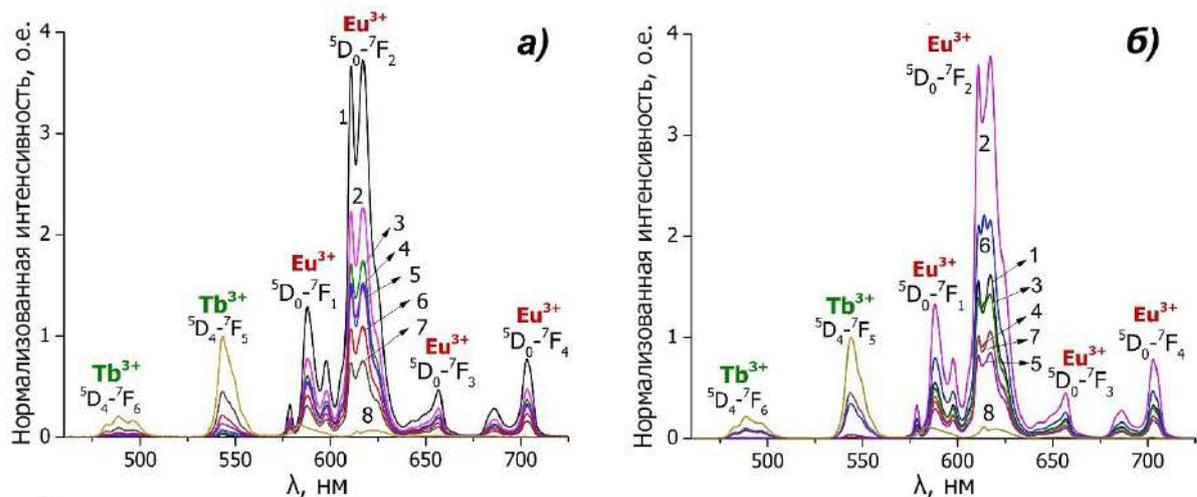


Рисунок 34 – Спектры фотолуминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ) ЛТ- (а) и НТ-  $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  (б):  $x = 0.2$  (1),  $0.4$  (2),  $0.5$  (3),  $0.6$  (4),  $0.7$  (5),  $0.8$  (6),  $0.9$  (7),  $1$  (8) при  $T_{\text{комн}}$ . Все интенсивности спектров ФЛ нормированы на интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  ( $\lambda = 547 \text{ нм}$ )  $\text{Tb}^{3+} \text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ .

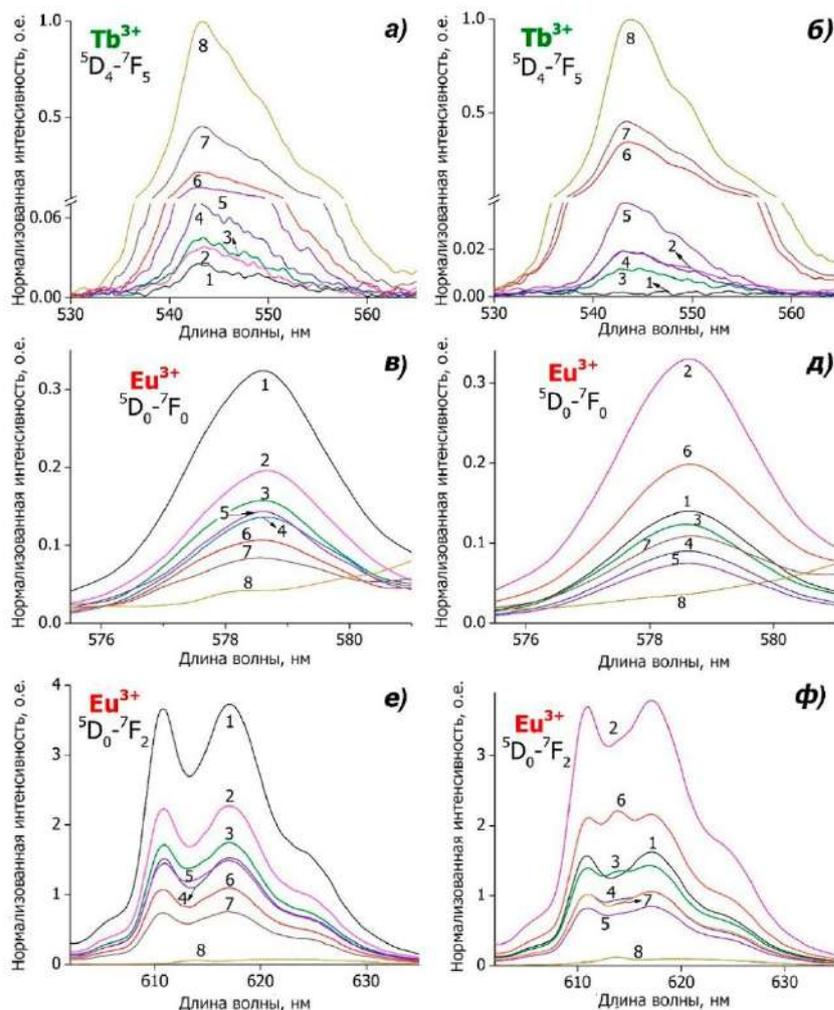


Рисунок 35 – Фрагменты спектров ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ) для ЛТ- фаз (а, в, е) и НТ- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  (б, д, ф) ( $x = 0.2$  (1),  $0.4$  (2),  $0.5$  (3),  $0.6$  (4),  $0.7$  (5),  $0.8$  (6),  $0.9$

(7), 1(8)) при  $T_{\text{комн}}$  для перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$  (а, б),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (в, д) и перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (е, ф)  $\text{Eu}^{3+}$ .

На рисунке 36 обобщено влияние концентрации и структуры  $\text{Tb}^{3+}$  на интегральные интенсивности переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$  для фаз ЛТ- и НТ-КЕТМО. Интенсивность перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$   $\text{Tb}^{3+}$  постепенно возрастает с увеличением  $x$  от 0.2 до 1 для ЛТ-КЕТМО, в то время как для НТ-фазы локальный максимум интенсивности  $\text{Tb}^{3+}$  наблюдается для образца с  $x = 0.4$  (рис. 36в). Интенсивности переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$   $\text{Eu}^{3+}$  зависят от возбуждения и фазы (ЛТ- или НТ-). Интенсивность обоих переходов постепенно уменьшается с увеличением  $x$  при внутрицентровом возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм) для ЛТ-КЕТМО. Однако максимум интенсивностей излучения  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  был обнаружен при  $x = 0.4$  для НТ-КЕТМО, а локальный максимум наблюдается при  $x = 0.8$  для НТ-КЕТМО при обоих возбуждениях (рис. 36 а,б и рис. 34). 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 НТ-КЕТМО.

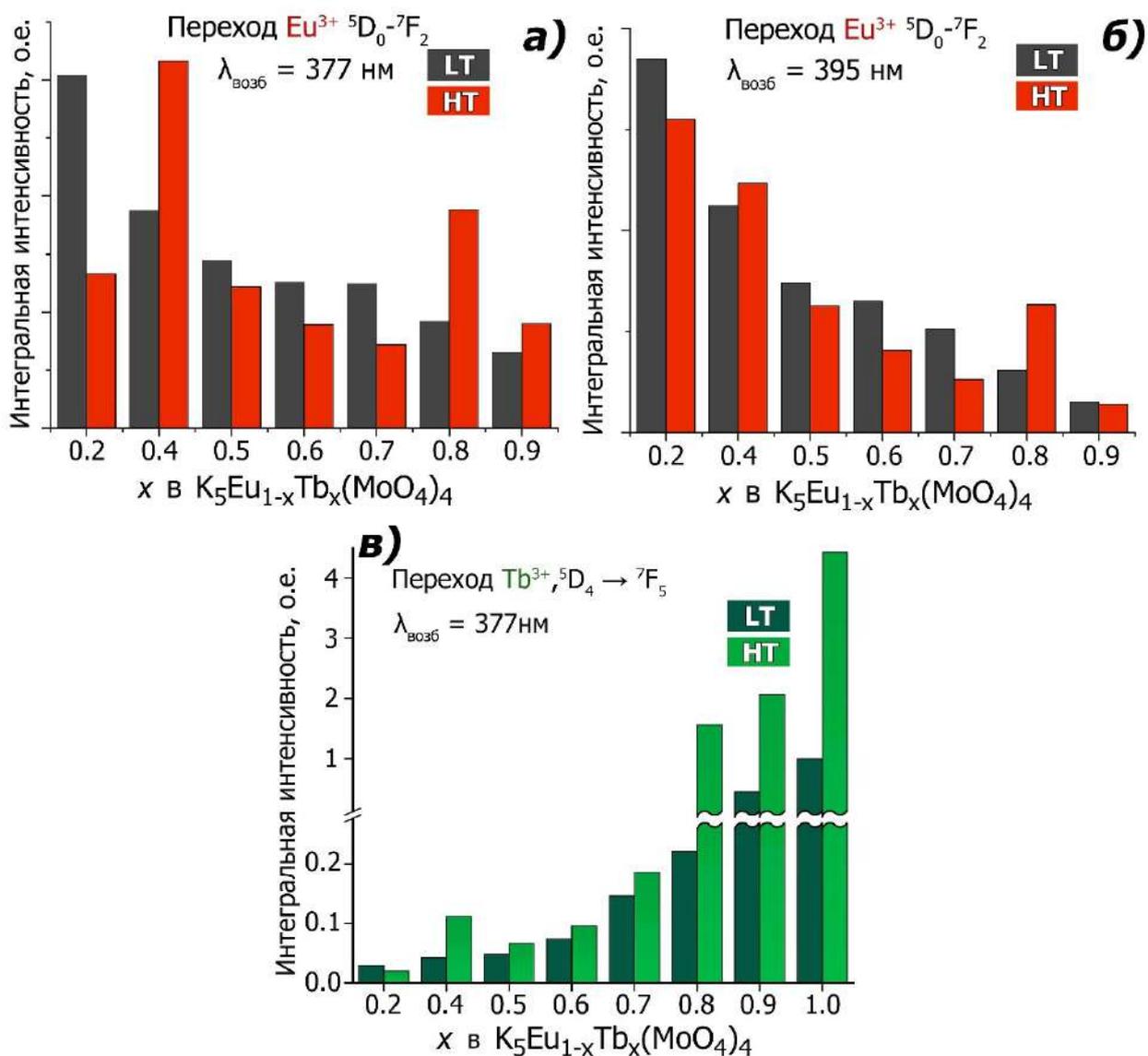


Рисунок 36 – Сравнение интенсивностей излучения  $\text{Eu}^{3+}$  перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  для LT- и HT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$  (а) и при  $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$  (б). Интенсивность излучения была интегрирована в спектральной области 602-637 нм. (в) Сравнительная интенсивность при  $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$  излучения  $\text{Tb}^{3+}$  перехода  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  LT- и HT- $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ , интегрированного в спектральной области 530-565 нм.

На рисунке 37 представлены спектры ФЛ LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}(\text{MoO}_4)_4$  и HT- $\text{K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  при возбуждении перехода иона  $\text{Tb}^{3+} \ ^7\text{F}_6 \rightarrow \ ^5\text{D}_3$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$ ) и переходах  $\text{Eu}^{3+} \ ^7\text{F}_0 \rightarrow \ ^5\text{L}_6$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$ ). Интегральная интенсивность излучения  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  для обоих образцов при  $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$  примерно в 2 раза выше, чем при  $\lambda_{\text{возб}} = 377 \text{ нм}$  (рис. 34б).

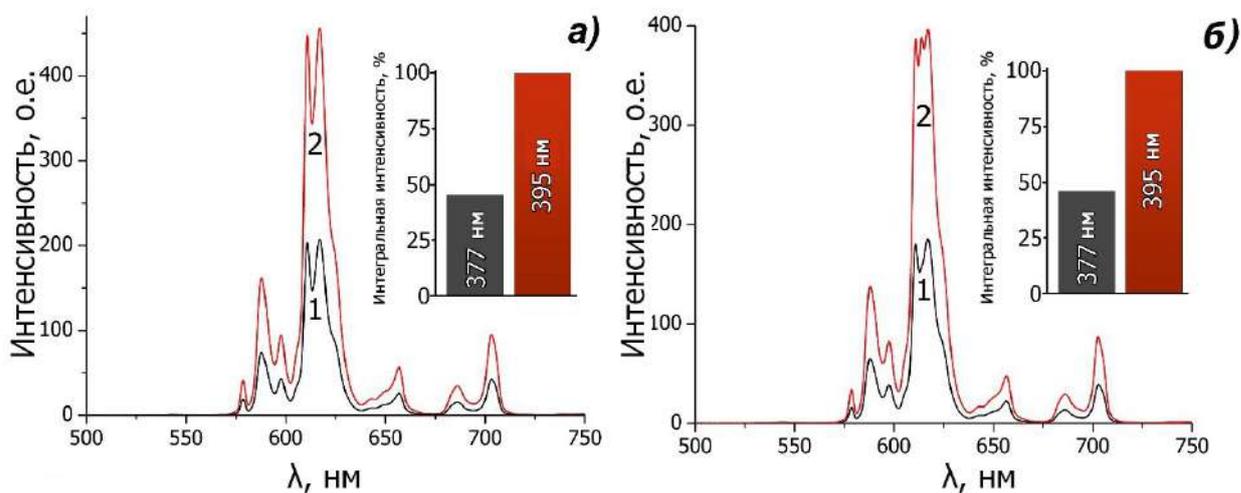


Рисунок 37 – Спектры ФЛ  $LT-K_5Eu_{0.8}Tb_{0.2}(MoO_4)_4$  (а) и  $NT-K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$  (б) при  $\lambda_{возб} = 377$  нм (1) и  $\lambda_{возб} = 395$  нм (2). На вставке приведены интегральные интенсивности.

Для  $LT-K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  фаз на рисунке 38 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. Этот сдвиг обусловлен процессом переноса энергии с  $Tb^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  и подавлением излучения  $Tb^{3+}$ .

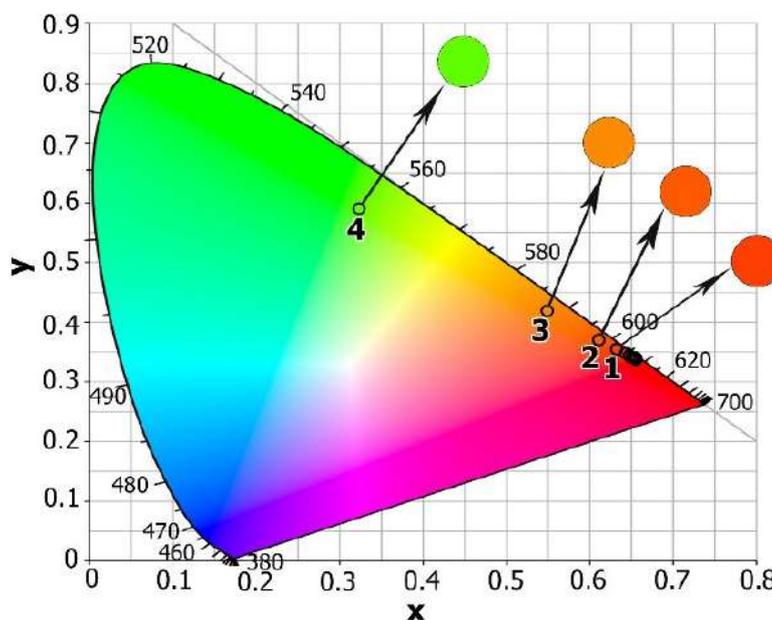


Рисунок 38 – Координаты цветности CIE 1931 для  $LT-K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $\lambda_{возб} = 377$  нм): x = 0.7 (1), 0.8 (2), 0.9 (3), и 1 (4).

### 4.3. Тройные молибдаты $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$

#### 4.3.1. Элементный состав.

Локальное содержание элементов в НТ-КУЕМО ( $x = 0.1; 0.4; 0.5$  и  $0.9$ ) и отношение Yb:Eu определяли методом SEM-EDX по 10 точкам для каждого образца. Корректность определения отношения Yb:Eu методом SEM-EDX подтверждено методами TEM-EDX и ICP-MS для  $x = 0.4$  и  $x = 0.3, 0.7$ , соответственно. Равномерно распределение Yb и Eu установлено методом TEM-EDX для  $K_5Yb_{0.6}Eu_{0.4}(MoO_4)_4$  (рис. 39). В таблице 19 обобщены результаты анализов EDX и ICP-MS. Определенные соотношения Yb:Eu не противоречат заложенным стехиометрическим значениям.

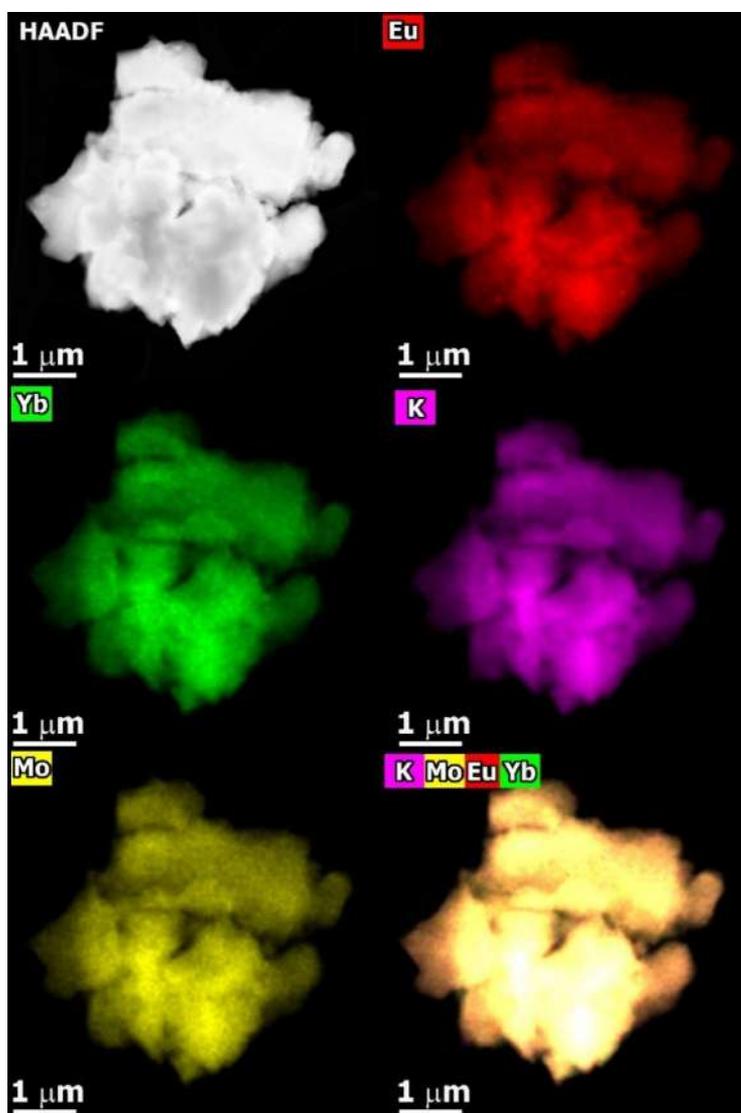


Рисунок 39 – HAADF-изображения частиц в образце  $K_5Yb_{0.6}Eu_{0.4}(MoO_4)_4$  вместе с соответствующими цветовыми картами элементов и смешанной картой EDX для K, Mo, Yb, Eu.

Таблица 19. Результаты элементного анализа  $\alpha$ - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

x	K, ат.%	Mo, ат.%	Yb, ат.%	Eu, ат.%	Yb:Eu отношение	Метод
0.1	47.80±0.18	41.50±0.40	9.71±0.53	0.99±0.07	0.91:0.09	SEM-EDX
0.3					0.73:0.27	ICP-MS
0.4	48.60±0.37	41.55±0.26	6.12±0.40	3.73±0.10	0.62:0.38	SEM-EDX
			60.05±1.27	39.95±1.27	0.60:0.40	TEM-EDX
0.5	48.33±0.18	41.76±0.16	5.39±0.20	4.53±0.14	0.54:0.46	SEM-EDX
0.7					0.33:0.67	ICP-MS
0.9	48.97±0.18	41.53±0.10	1.36±0.05	8.14±0.07	0.14:0.86	SEM-EDX

#### 4.3.2. Рентгенофазовый анализ.

Параметры элементарных ячеек фаз KYEMO, полученных при различных условиях синтеза, приведены в таблицах 20-22. Рефлексы на рентгенограммах всех НТ-KYEMO ( $\alpha$ -фаза) (дифрактометр Thermo ARL X'TRA) (рис.40) описываются в пространственной группе  $R\bar{3}m$  [50]. Таким образом, все НТ-KYEMO образуют непрерывный ряд твердых растворов. Изменение параметров ячейки решетки  $\alpha$ - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $x = 0.1-1$ ) в зависимости от содержания  $Eu^{3+}$  приведено на рисунке 41с. Замена  $Yb^{3+}$  ( $r_{VIII} = 0.985 \text{ \AA}$ [104]) на  $Eu^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.066 \text{ \AA}$ [104]) увеличивает параметр элементарной ячейки "с" для  $\alpha$ -фаз, в то время как параметр "а" и объем элементарной ячейки уменьшаются. Такая тенденция изменения параметров элементарной ячейки отчетливо наблюдается в диапазоне  $25^\circ-33^\circ 2\theta$  для отражений  $hkl$ : 006, 015 и 110. Отражения 006 и 015 смещаются с увеличением  $x$  в сторону меньших углов  $2\theta$ , в то время как для отражения 110 наблюдается противоположная тенденция, и оно смещается в сторону больших углов (рис.42а). Однако противоположные тенденции в параметрах элементарной ячейки "с" и "а" для  $\alpha$ -фаз приводят к тому, что положение некоторых отражений практически не меняется с увеличением  $x$ , как в случае отражения 205 (рис. 42б).

Таблица 20. Параметры элементарной ячейки для образцов  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ , SG  $R\bar{3}m$ ,  $Z=1.5$  ( $\alpha$ -фаза)), отожженных при  $1123 \pm 10$  К с последующим закаливанием из высокой температуры в жидкий азот.

$x$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$V/Z, \text{Å}^3$	Ссылки
0	6.0372(1)	20.4045(2)	644.06(1)	429.37	[24]
0	6.0312(2)	20.4499(8)	644.21(4)	429.47	
0.1	6.0290(2)	20.4606(7)	644.07(4)	429.38	
0.2	6.0231(1)	20.4731(4)	643.21(1)	428.81	
0.3	6.0232(1)	20.4890(5)	643.74(1)	429.16	
0.4	6.0142(2)	20.5316(7)	643.14(4)	428.76	
0.5	6.0090(1)	20.5692(6)	643.22(3)	428.81	
0.6	6.0039(1)	20.5983(5)	643.03(2)	428.69	
0.7	5.9969(1)	20.6335(5)	642.63(3)	428.42	
0.8	5.9901(2)	20.6654(7)	642.15(4)	428.10	
0.9	5.9859(2)	20.6954(8)	642.20(4)	428.13	
1	5.9785(1)	20.7253(5)	641.53(3)	427.69	
1	5.980	20.74	642.53	428.35	PDF-2, №45–0340

Таблица 21. Параметры элементарной ячейки для образцов  $\text{LT-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), синтезированных твердофазным методом при  $893 \pm 10$  К с последующим медленным охлаждением до  $T_{\text{комн.}}$ .

$x$	<i>пр.гр.</i>	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	Ссылки
0	$C2/c$	14.8236(1)	12.1293(1)	10.5151(1)	114.559(1)	1719.58(3)	[24]
0	$C2/c$	14.8550(1)	12.1449(4)	10.5270(3)	114.576(1)	1727.17(4)	
0.1	$C2/c$	14.8777(9)	12.1309(3)	10.5141(2)	114.645(1)	1724.73(5)	
	$C2/m$	10.4950(2)	6.0504(1)	7.7753(6)	118.309(7)	434.67(2)	
0.2	$C2/c$	14.9154(5)	12.0864(5)	10.5586(1)	115.021(4)	1724.8(1)	
	$C2/m$	10.6573(3)	6.0394(3)	7.8377(5)	119.455(9)	439.30(6)	
0.3	$C2/m$	10.4554(8)	6.0303(4)	7.7138(4)	117.906(2)	430.06(1)	
0.4	$C2/m$	10.4400(2)	6.0223(8)	7.7180(9)	117.610(1)	430.00(1)	
0.5	$C2/m$	10.4312(6)	6.0154(1)	7.7257(3)	117.547(1)	429.81(1)	
0.6	$C2/m$	10.4217(1)	6.0074(7)	7.7238(7)	117.335(1)	429.50(9)	
0.7	$C2/m$	10.3985(4)	6.0014(4)	7.7173(2)	117.042(1)	429.00(2)	
0.8	$R\bar{3}m$	5.9906(1)		20.6622(5)		642.15(1)	
0.9	$R\bar{3}m$	5.9918(1)		20.7176(8)		643.96(1)	
1	$R\bar{3}m$	5.9758(1)		20.7091(6)		640.46(1)	

Таблица 22. Параметры элементарной ячейки для образцов  $\text{IM-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) расплавленных при  $1123 \pm 10$  К в течении 3х часов споследующим охлаждением до  $T_{\text{комн.}}$

$x$	<i>пр.гр.</i>	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta$	$V, \text{Å}^3$	<i>Ссылки</i>
0	$X2/m(0\beta 0)00$	10.405(2)	6.118(1)	19.775(2)	136.63(1)	864.2(3)	[37]
0	$X2/m(0\beta 0)00$	10.428(2)	6.0819(4)	19.693(3)	136.292(5)	863.0(2)	
0.1	$X2/m(0\beta 0)00$	10.266(3)	6.0680(7)	19.558(3)	135.772(7)	849.8(3)	
	$C2/m$	10.456(1)	6.0246(7)	7.6820(7)	117.799(8)	428.1(2)	
0.2	$X2/m(0\beta 0)00$	10.106(1)	6.0554(4)	19.422(3)	135.339(5)	835.4(2)	
	$C2/m$	10.4191(9)	6.0202(6)	7.6453(5)	117.418(6)	425.7(2)	
0.3	$C2/m$	10.444(1)	6.0252(7)	7.6866(8)	117.799(7)	427.86(9)	
0.4	$C2/m$	10.419(1)	6.0185(8)	7.6794(6)	117.35(1)	427.72(8)	
0.5	$C2/m$	10.419(2)	6.0040(9)	7.7070(7)	117.097(9)	429.18(4)	
0.6	$C2/m$	10.409(1)	6.0066(6)	7.6922(3)	117.077(8)	428.21(3)	
0.7	$C2/m$	10.399(1)	5.9976(5)	7.7107(6)	117.101(5)	428.11(7)	
0.8	$R\bar{3}m$	5.9929(2)		20.6360(8)		641.84(4)	
0.9	$R\bar{3}m$	5.9877(1)		20.6825(6)		642.17(2)	

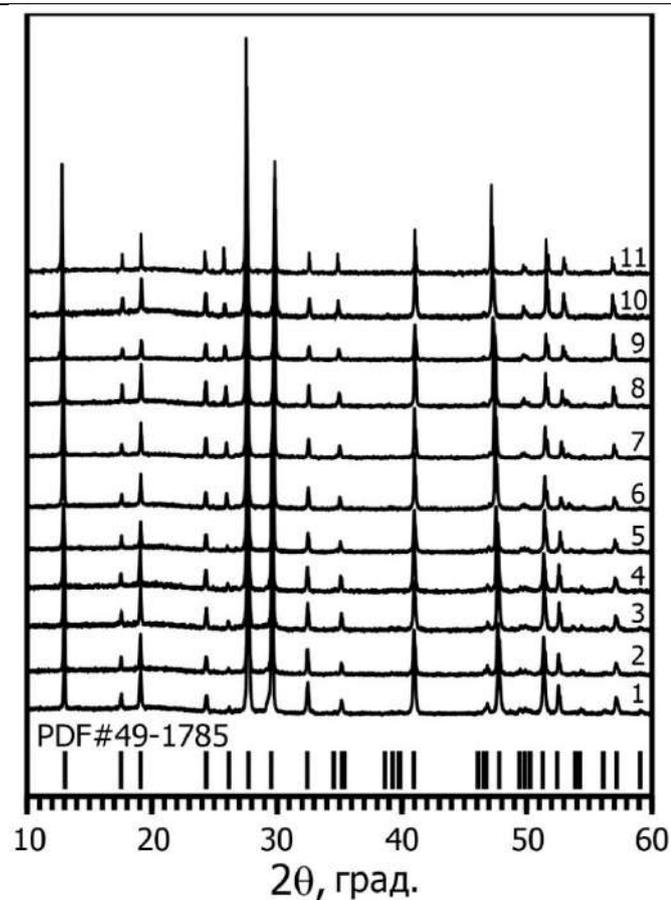


Рисунок 40 – Фрагменты рентгенограмм для  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x: 0(1)\text{-}1(11)$ , шаг 0.1), отжиг при температуре  $1123 \pm 10$  К с последующим закаливанием в

жидкий азот.. Вертикальные полосы обозначают положения пиков возможных брэгговских рефлексов для  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (PDF#49-1785).

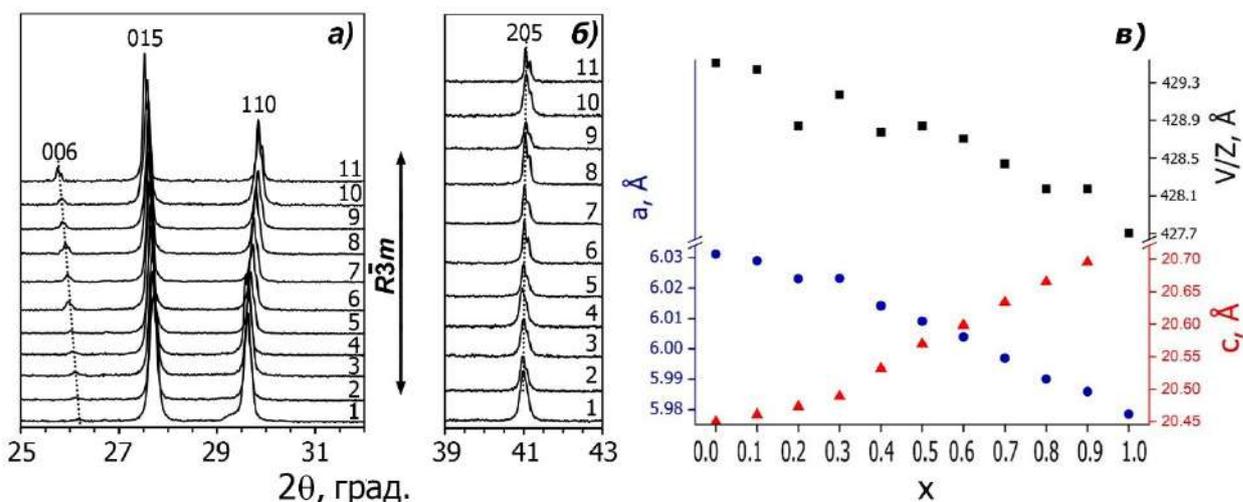


Рисунок 41 – Фрагменты рентгенограмм PXRD в диапазонах  $2\theta$  25-32° (а) и 39-43° (б) для  $\alpha$ - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ( $x = 0.1-1$ ) фаз и параметры ячейки (в).

В отличие от  $\alpha$ - $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$ , образцы, полученные при 893 К (LT-фаза) или плавлении при 1123 К (IM-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)  $0.8 \leq x \leq 1$  (таблицы 21-22).

В первом интервале рентгенограммы IM- и LT-фаз аналогичны рентгенограммам  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (Суперпр.гр.  $X2/m(0\beta 0)00$ , рис.42а) и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (пр.гр.  $C2/c$ , рис.42в), соответственно. Несоразмерно модулированная структура  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  требует использования четырех индексов  $hk\ell m$  для описания рентгенограмм. По этой причине на рентгенограммах наблюдаются два типа отражений: основные отражения с индексами  $hk\ell 0$  и сателлитные отражения с индексами  $hk\ell m$  и  $m \approx 0$  (рис. 43). Изменение симметрии с  $X2/m(0\beta 0)00$  на  $C2/m$  приводит к изменению положения основных пиков и исчезновению сателлитных отражений на рентгенограммах.

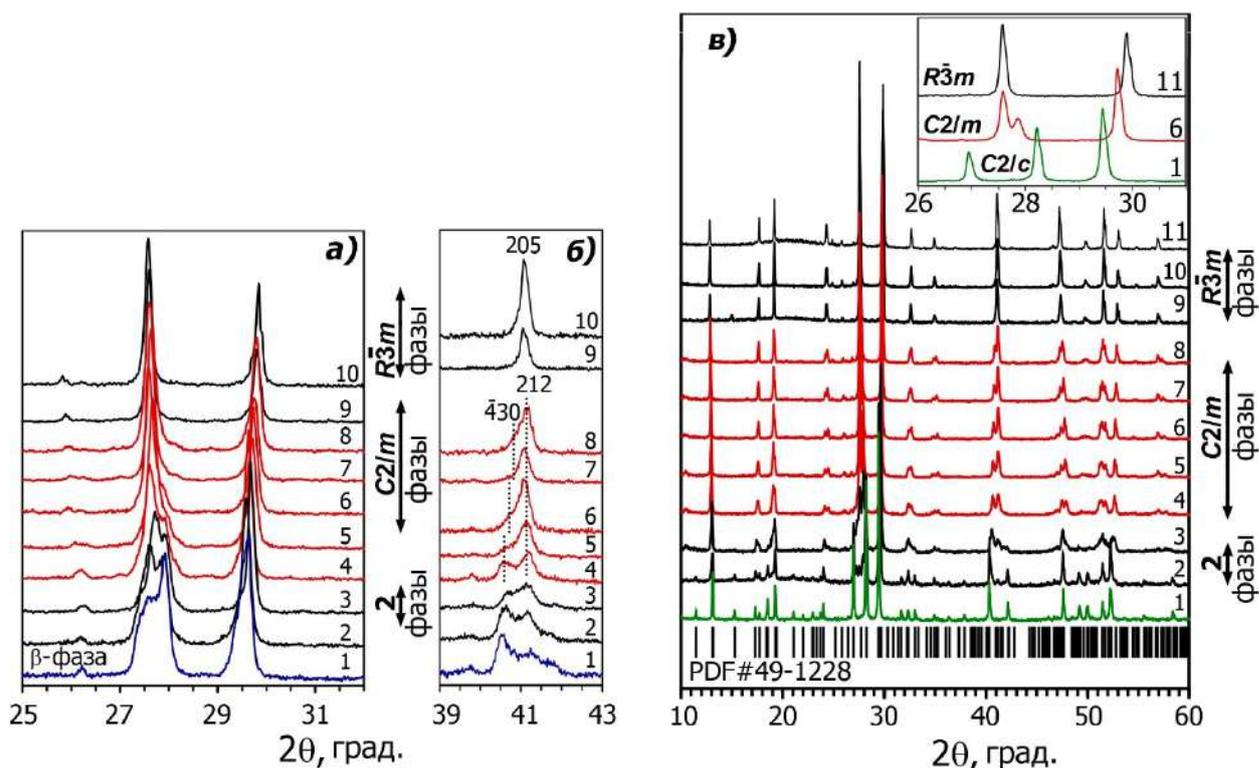


Рисунок 42 — Фрагменты рентгенограмм IM-K<sub>5</sub>Yb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (а, б) и LT-K<sub>5</sub>Yb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (в) ( $x$ : 0(1)-1(11), шаг 0.1).

Рентгенограммы LT- и IM - K<sub>5</sub>Yb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (дифрактометры: Huber G670 Guinier и Thermo ARL X'TRA соответственно) в диапазоне  $0.8 \leq x \leq 1$  похожи на рентгенограммы  $\alpha$ -KYEMO твердых растворов с R $\bar{3}m$  структурой. Независимо от условий получения уменьшение содержания Eu<sup>3+</sup> приводит к превращению  $\alpha$ -KYEMO в моноклинную пальмиеритоподобную  $\beta$ -форму (пр.гр. C2/m) в интервале  $0.3 < x < 0.8$  для LT- и IM - K<sub>5</sub>Yb<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. Раздвоение некоторых рефлексов на рентгенограммах IM- (рис. 42(а,б) и рис. 43) и LT-фаз (рис.42в) доказывает понижение симметрии с тригональной до моноклинной. На рисунке 42б показано раздвоение 205 рефлекса ромбоэдрической элементарной ячейки на два рефлекса в диапазоне  $2\theta = 39-43^\circ$ . При содержании Eu<sup>3+</sup> в интервале  $0.1 \leq x \leq 0.3$  рентгенограммы LT- и IM-фаз содержат отражения двух моноклинных фаз: с C2/c и C2/m структурами для LT-фаз; с X2/m(0 $\beta$ 0)00 и C2/m структурами для IM-фаз.

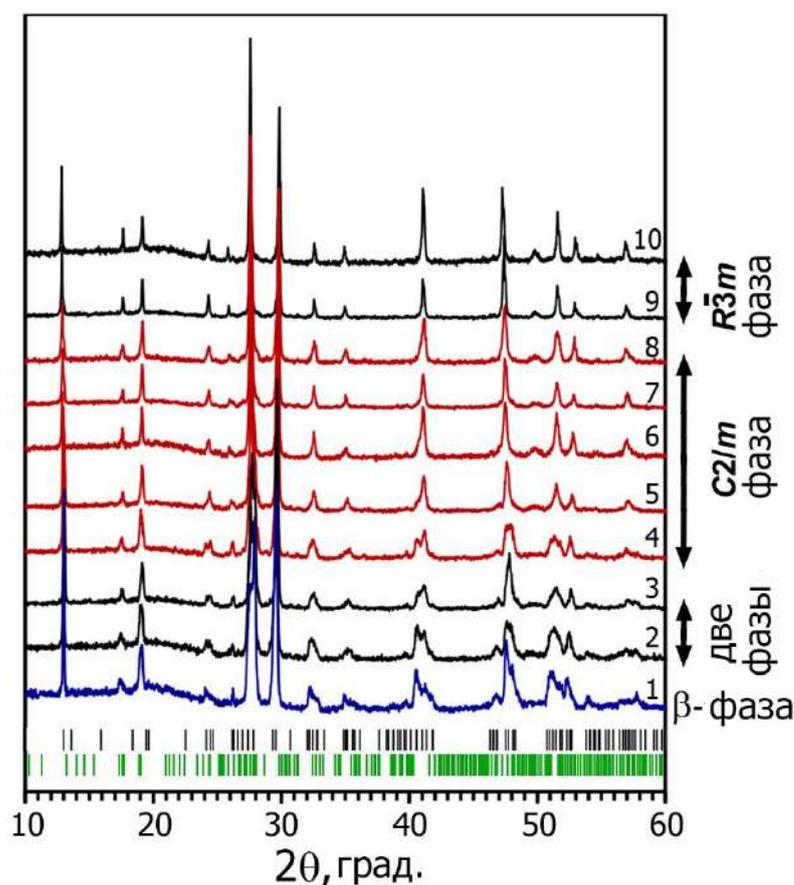


Рисунок 43 – Фрагменты рентгенограмм для  $\text{IM-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x$ : 0(1)-0.9(10), шаг 0.1) отжиг при температуре  $1123 \pm 10$  К с последующим медленным охлаждением до  $T_{\text{комн.}}$ . Вертикальные полосы обозначают положения основных (черный) и сателлитных (зеленый) отражений для несоразмерно модулированного  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ .

#### 4.3.3. Уточнение кристаллической структуры $\text{LT-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ .

В отличие от рентгеновских данных (рис. 42в), полученных на лабораторном дифрактометре (Thermo ARL X'TRA) данные рентгеновского эксперимента с использованием СИ для  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  содержат в дополнение к сильным рефлексам, относящимся к пр.гр.  $C2/m$  более слабые рефлексы. Аналогичные слабые отражения, не описываемые в пр.гр.  $C2/m$ , наблюдались также на рентгеновских данных для  $\beta\text{-K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$  с несоразмерно-модулированной структурой.

Структура  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  уточнена методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) в моноклинной (3+1)D суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)00$ , значения параметров элементарной ячейки и  $\mathbf{q}$ -вектора:

$a = 10.40289(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.00012(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.72969(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.1970(4)$ ,  $\mathbf{q} = 0.6941(6)\mathbf{b}^*$  (таблица 23). В качестве исходных параметров использованы положения атомов в структуре  $\text{K}_5\text{Eu}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{MoO}_4)_4$ . Наблюдаемая карта электронной плотности была проанализирована вблизи катиона  $M1$  на  $x_1x_4$  и  $x_2x_4$  (рис. 44) сечениях, чтобы определить функцию распределения атомов  $K1$  и  $R1(\text{Eu}/\text{Yb})$  в суперпространстве вдоль внутренней оси  $x_4$ .

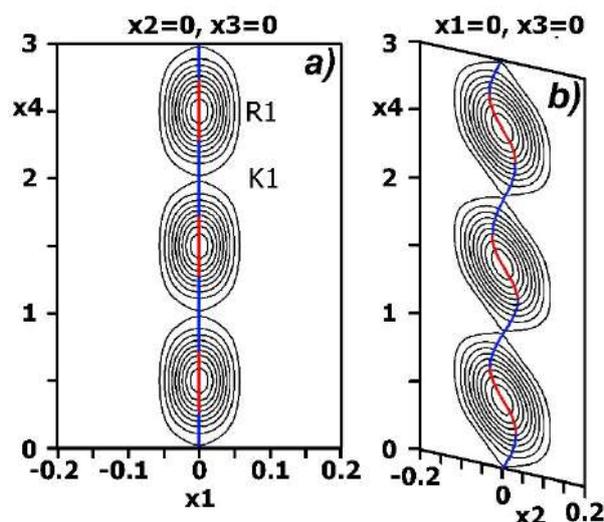


Рисунок 44 — Определение типа модуляции атомов  $K1$  и  $R1(\text{Eu}/\text{Yb})$ , расположенных в положении  $M1$ , с использованием сечений  $x_1x_4$ (a) и  $x_2x_4$ (b) карт электронной плотности для структуры  $\beta$ -  $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  после уточнения в исходной модели  $C2/m(0\beta 0)00$ .

Таблица 23. Кристаллографические данные для  $\text{LT-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}\text{MoO}_4$  ( $\beta$ -фаза).

	$\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$
Метод синтеза	твёрдофазный при $893 \pm 10$ К
Сингония	моноклинная
Суперпространственная группа	$C2/m(0\beta 0)00$
Параметры ячейки: $a$ (Å) $b$ (Å) $c$ (Å) $\beta$ (град.) $V$ (Å <sup>3</sup> ) $\mathbf{q}$ вектор	10.40289(6) 6.00012(3) 7.72969(5) 117.1970(4) 429.134(5) 0.6941(6) $\mathbf{b}^*$
Формульные единицы, $Z$	1
Цвет	Белый
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.84443(5)
Сбор данных	
Дифрактометр	BL15XU линия SPring-8
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	Синхротрон / 0.65298
$2\theta$ область (°)	2.04-60.24
Шаг съёмки ( $2\theta$ )	0.003
$I_{\text{макс}}$	754987
Количество точек	19391
Уточнение	
Метод уточнения	Ритвельд
Функция фона	Многочлены Лежандра, 15шт
Количество рефлексов (все/набл.)	1395/1394
Среди них:	
Основных	492/493
Сателлитов 1ого рода	902/902
Количество уточняемых параметров: всего/ атомных	66/36
$R$ и $R_w$ (%) ( $R_{\text{все}}/R_{\text{набл}}$ )	3.14/3.14 и 3.91/3.91
Среди них:	
Основных	3.33/3.31 и 4.72/4.71
Сателлитов 1ого рода	2.79/2.79 и 3.55/3.55
$R_p$ ; $R_{wp}$ ; $R_{\text{exp}}$	2.36, 4.03, 0.67
Добротность уточнения	6.01
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	1.12/-2.65
CSD номер	2213650

В отличие от структуры  $\beta$ -K<sub>5</sub>Tb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, где коэффициент заселенности позиции M1 модулируется как две взаимодополняющие волны, предполагающие отсутствие упорядочения K/Tb, в случае  $\beta$ - K<sub>5</sub>Yb<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> выбраны и успешно применены две ступенчатые функции (Crenel функции) для атомов K1 и R1(Eu1/Yb1) с параметрами  $x_4^0(K1) = 0$  и  $x_4^0(Yb1+Eu1) = 0.5$ , параметр заселенности  $\delta = 0.5$  для обоих атомов M1 (рис. 44) в соответствии с проанализированными данными электронной плотности. При уточнения данной структурной модели на первом этапе использовали параметры атомного смещения (ADP) в изотропном приближении. Однако, большое соотношение наблюдаемых отражений к уточняемым параметрам ( $1394/30 > 46.5$ ) позволило уточнить ADP для катионов M1 и Mo в анизотропном приближении. Наблюдение только сателлитов первого порядка на рентгенограммах, полученных с использованием СИ, ограничило уточнение модуляции смещения гармониками первого порядка для всех атомов. Значения  $R_{\text{всe}} = 3.14 \%$  и  $R_p = 2.36 \%$  факторов показывали хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными профилями рентгенограммы (рис.45). Атомные параметры и коэффициенты функций модуляции для  $\beta$ - K<sub>5</sub>Yb<sub>0.3</sub>Eu<sub>0.7</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> представлены в таблице 24. Основные межатомные расстояния приведены в таблице 25.

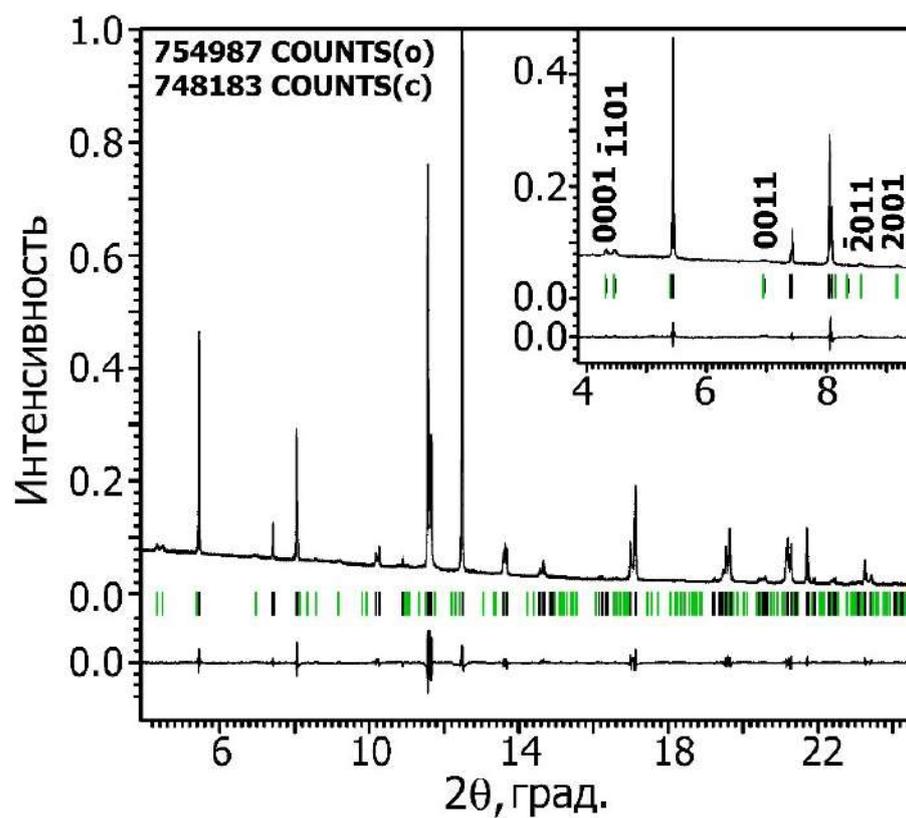


Рисунок 45 – Фрагменты экспериментального, расчетного и разностного профилей рентгенограмм после уточнения структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ . Вертикальные полосы обозначают положение основных рефлексов (черные) и сателлитных (зеленые).

Таблица 24. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функций заселения<sup>1</sup> и смещения<sup>2</sup> в структуре  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным, полученным с использованием синхротронного излучения (СИ). Приведены только ненулевые амплитуды. Символы *s* и *c* обозначают синусоидальную и косинусоидальную составляющие соответственно.

Атом	Заселенность, параметры атомных доменов	Волна	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}, \text{\AA}^2$
<i>M1</i>	0.5K+0.5(Eu1+Yb1= $\delta_{K1} + \delta_{(Yb1+Eu1)}$ ; $\delta_{K1} = 0.5, x_4^0(K1) = 0,$ $\delta_{(Yb1+Eu1)}=0.5,$ $x_4^0(Yb1+Eu1)= 0.5$	<i>s</i>	0 0	0 0.030(2)	0 0	0.0304(9)
<i>K2</i>	1 K		0.8038(4)	0	0.4159(5)	0.0343(9)
<i>Mo</i>	1 Mo		0.3996(2)	0	0.1972(2)	0.0186(8)
		<i>s</i>	0	0.0070(15)	0	
		<i>c</i>	-0.0040(7)	0	0	
<i>O1</i>	1 O		0.3106(12)	0	0.9556(11)	0.023(5)
		<i>s</i>	0	-0.075(3)	0	
		<i>c</i>	-0.054(2)	0	0	
<i>O2</i>	1 O		0.0056(5)	0.2606(7)	0.2673(6)	0.015(3)
		<i>s</i>	-	-0.027(2)	-	
			0.0103(17)		0.0646(17)	
		<i>c</i>	0.010(2)	0.032(5)	0	
<i>O3</i>	1 O		0.2671(10)	0	0.2732(11)	0.031(6)
		<i>s</i>	0	-0.035(6)	0	
		<i>c</i>	-0.048(2)	0	-0.074(3)	

<sup>1</sup>  $\delta_{M1}$  и  $x_4^0(M1)$  параметры определяют длину и центральную координату  $x_4$ , соответственно, для атомного домена области катиона *M1*.

<sup>2</sup> Функция смещения модуляции для  $\lambda$  атома:  $U^\lambda(x_4) = A_s^\lambda \sin(2\pi x_4) + B_c^\lambda \cos(2\pi x_4)$ ,  $x_4 = \mathbf{qr}^\lambda + t$ .

Таблица 25. Основные межатомные расстояния для  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  (Å).

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
K1-01×2	3.08(2)	2.85(2)	3.46(2)
K1-01×4	3.232(14)	3.02(2)	3.71(2)
K1-02×4	2.34(2)	2.04(2)	2.96(2)
K1-03×2	2.297(14)	2.09(2)	2.64(2)
Eu1/Yb1-01×2	3.775(17)	3.46(2)	3.96(2)
Eu1/Yb1- 01×4	3.830(15)	3.38(2)	4.03(2)
Eu1/Yb1-02×4	2.820(17)	2.21(2)	3.11(2)
Eu1/Yb1-03×2	2.957(13)	2.64(2)	3.15(2)
K2-01	2.607(9)	2.588(11)	2.643(11)
K2-02×2	2.840(15)	2.62(2)	3.07(2)
K2-02×2	3.14(2)	2.92(2)	3.35(2)
K2-02×2	3.24(2)	2.99(3)	3.47(3)
K2-03×2	3.18(2)	2.92(4)	3.42(4)
K2-03	2.846(19)	2.63(3)	3.10(3)
Mo-01	1.737(9)	1.719(10)	1.762(10)
Mo-02×2	1.78(2)	1.67(3)	1.89(3)
Mo-03	1.78(2)	1.74(3)	1.84(3)

Таким образом, аperiodическое чередование (упорядочение) K1 и R1 катионов в положениях M1 вдоль направления  $b$  наблюдается для  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$ , а также для структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 46). Однако это упорядочение, вместе с вращением и смещением тетраэдров  $\text{MoO}_4$ , не приводит к изменению кислородного полиэдра для K1 катионов (первая координационная сфера). Кислородный полиэдр для K1 равен только  $\text{K1O}_{12}$  (таблица 25), в отличие от  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , где координационное число для K1 варьируется от 8 до 12 [40].

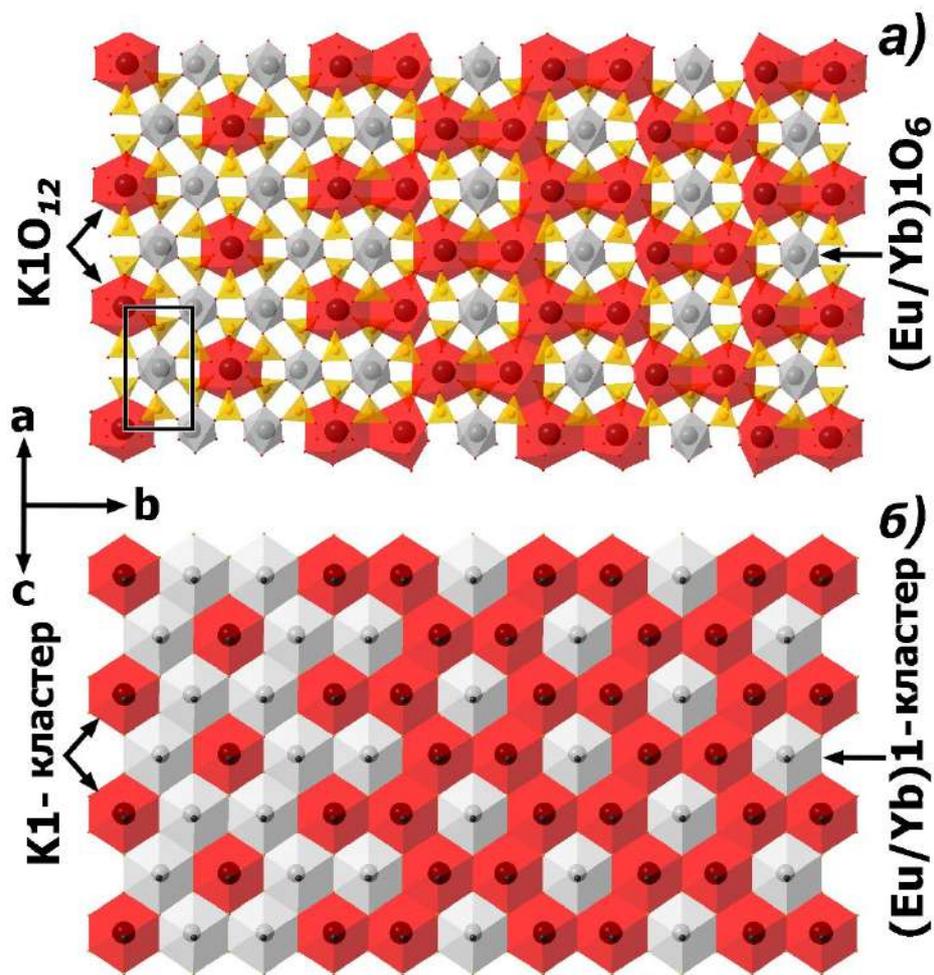


Рисунок 46 – Фрагмент L1-слоя для  $\beta$ -  $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  (а, б). Многогранники первой (а) и второй (б) координационных сфер показаны для  $M1 = (R1/K1)$  атомов.

Ранее было предложено представление структуры пальмиерита, отличающееся от общепринятого – основанного на чередовании слоев L1 и L2 вдоль оси  $c$  [40]. Общепринятая точка зрения основана на рассмотрении только первой координационной сферы (КС), поэтому также предложено рассмотреть вторую. Вторая КС для  $M1$  позиции может быть представлена кубическим кластером  $[M1Mo_6M2_2]$ . Тогда пальмиеритоподобная структура может быть представлена чередующимися слоями, состоящих из этих кластеров. Вторая КС для  $K1$  и  $R1$  в упорядоченной структуре может быть представлена в виде двух типов кубических кластеров  $[K1Mo_6K2_2]$  и  $[R1Mo_6K2_2]$  (рис.46).

#### 4.3.4. Люминесцентные свойства $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Спектры ВФЛ для  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  демонстрируют широкую полосу переноса заряда(СТВ), достигающую максимума при  $\sim 260$  нм

(рис. 47а). СТВ относится к электронным переходам внутри  $\text{MoO}_4^{2-}$ -групп, а именно из  $2p$   $O^{2-}$ -состояний, которые образуют верхнюю часть валентной зоны, в  $4d$   $\text{Mo}^{6+}$ -состояния, расположенные в нижней части зоны проводимости. Значение оптической ширины запрещенной зоны КУМО можно оценить по представленным спектрам ВФЛ. Поскольку спектр возбуждения совпадает с поглощением при относительно низких значениях коэффициента поглощения, спектры возбуждения на краю области фундаментального поглощения также могут быть использованы для построения графика Тауца ( $\alpha^2(h\nu)^2 - h\nu$ ). График Тауца для спектра возбуждения  $\beta$ -КУМО представлен во вставке на рисунке 47а. Пересечение линейной аппроксимации с нулем позволяет оценить оптическую ширину запрещенной зоны равной 4.13 эВ.

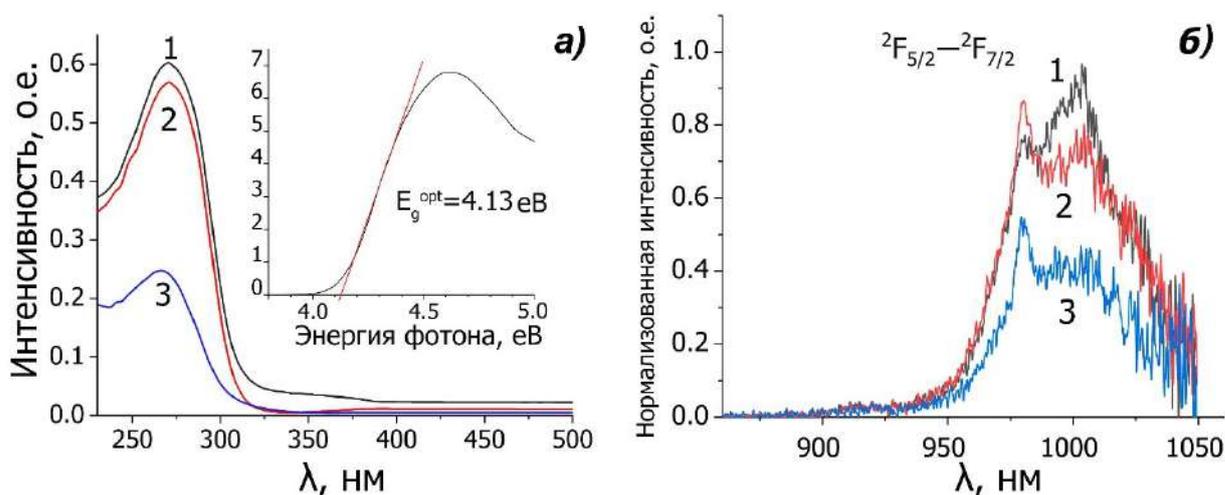


Рисунок 47 – (а) ВФЛ ( $\lambda_{\text{изл}} = 960$  нм) и (б) ФЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм) спектры  $\gamma$ - (1),  $\beta$ - (2) и  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (3) при 300 К. Вставка в (а) показывает график Тауца для  $\beta$ -  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ .

Минимумы интенсивности СТВ в спектрах ВФЛ и переход  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  на спектрах ФЛ наблюдаются для  $\alpha$ -модификации  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , в то время как соответствующие интенсивности для  $\gamma$ - и  $\beta$ -модификаций сопоставимы. Таким образом, периодическое ( $\gamma$ -фаза) и аperiodическое ( $\beta$ -фаза) упорядочение К1 и Yb в положениях  $M1$  в структуре предпочтительнее для испускания перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$ , чем случайное распределение катионов ( $\alpha$ -фаза) в  $[\text{M}1\text{A}_2\text{O}_8]$ -слое. Стоит отметить, что дополнительная полоса низкой интенсивности также наблюдается при 350 нм на спектре ВФЛ  $\gamma$ -КУМО, что

может быть связано с возбуждением излучения  $\text{Yb}^{3+}$  через структурные дефекты.

Частичное замещение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к появлению набора дополнительных пиков излучения в области 550-720 нм (рис. 48 а, б). В частности, характерные узкие полосы, достигающие максимума при 578.5 нм, 592 нм, 613 нм, 651 нм и 698 нм, связаны с переходами  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$  соответственно. Линия при 592 нм, которая возникает из-за магнитных дипольных переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , уступает по интенсивности линии при 613 нм, связанной с электрическими дипольными переходами  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Данное наблюдение говорит о том, что ион  $\text{Eu}^{3+}$  занимает позицию с неинверсионной симметрией.

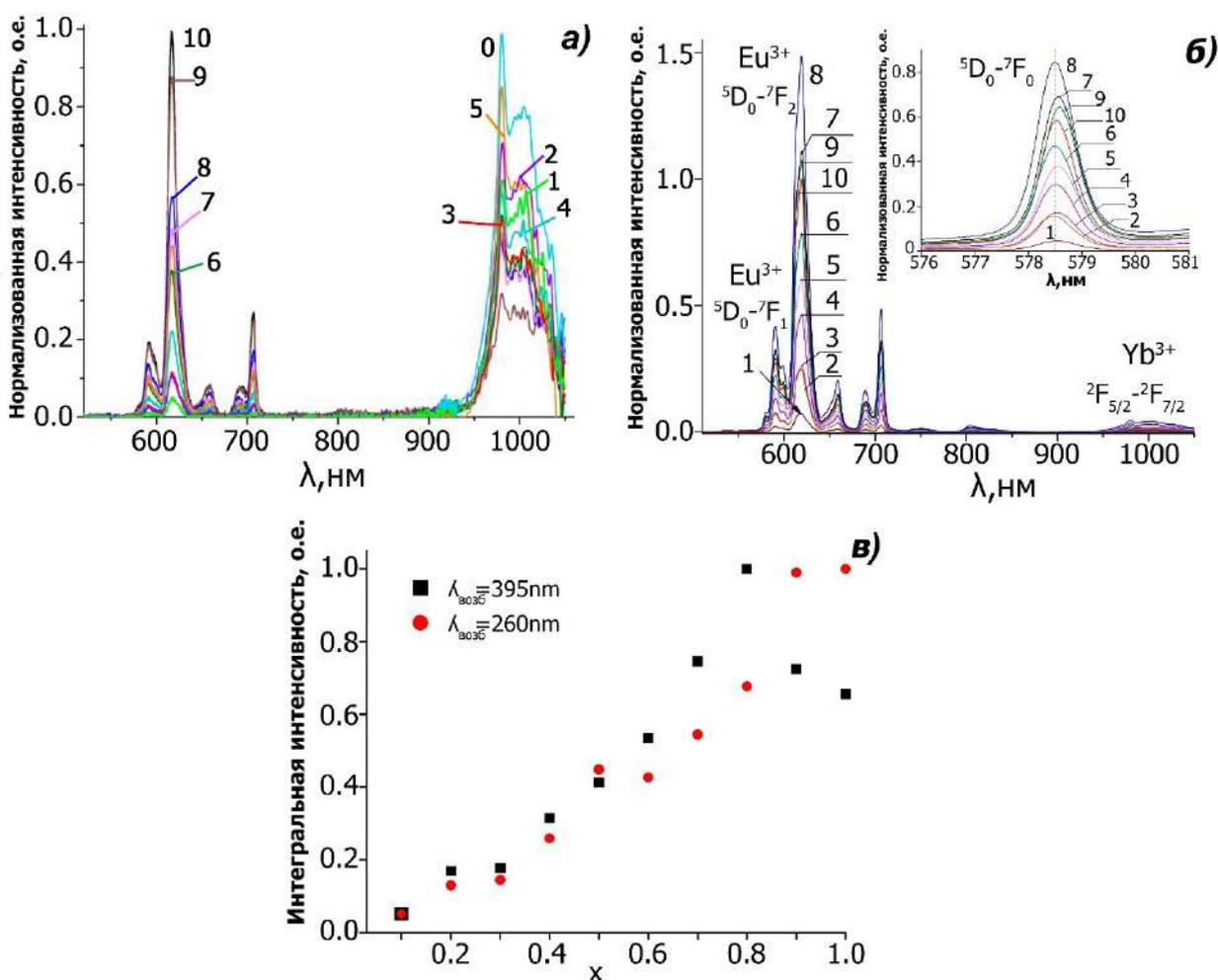


Рисунок 48 – Спектры ФЛ  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x=0(0)-1(10)$ , шаг 0.1) при комнатной температуре, при  $\lambda_{\text{возб}}=260$  нм (а) и  $\lambda_{\text{возб}}=395$  нм (б). Все интенсивности спектров ФЛ нормализованы к интенсивности перехода

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  для ионов  $\text{Eu}^{3+}$   $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $x=1$ ). (в) Сравнительные интегральные интенсивности излучения  $^5D_0 \text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб}}=260$  нм и  $\lambda_{\text{возб}}=395$  нм.

Спектры ВФЛ  $\alpha$ -КУЕМО зарегистрированы при 960 нм (переход  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 49а)) и 612 нм (переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 \text{Eu}^{3+}$  (рис. 49б)). Для обоих эмиссионных центров спектры ВФЛ демонстрируют неэлементарную широкую полосу в области низких длин волн 210-310 нм и группу узких линий, достигающих максимума в области 310-500 нм. Последнее связано с характерными внутриконтурными переходами  $4f^6-4f^6$  для  $\text{Eu}^{3+}$ . Наличие линий возбуждения  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах излучения  $\text{Yb}^{3+}$  указывает на процесс переноса энергии от  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ .

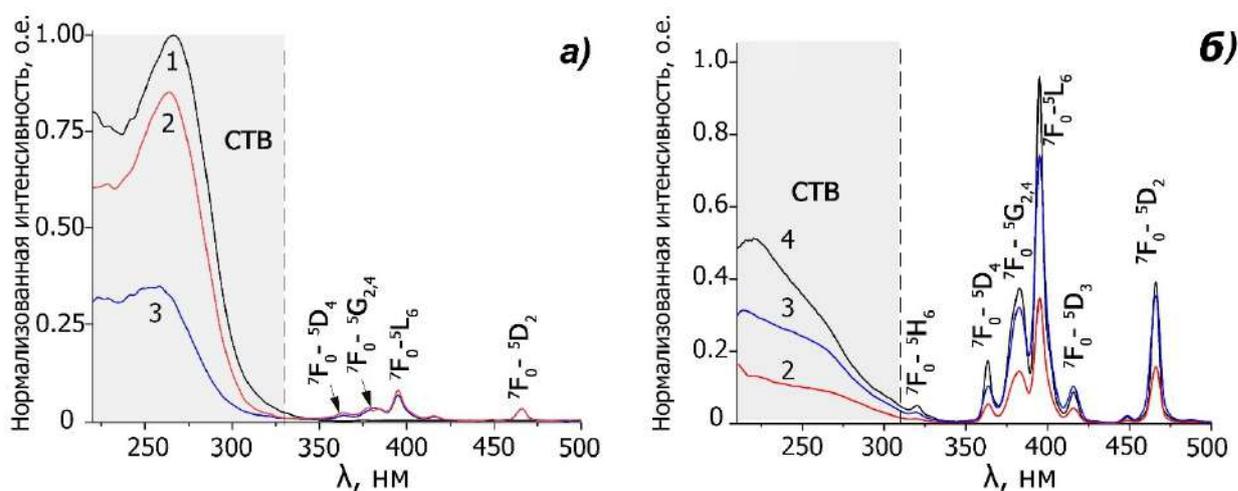


Рисунок 49 — Спектры ВФЛ при комнатной температуре  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.1$  (1),  $0.5$  (2),  $0.9$  (3),  $1$  (4)) при  $\lambda_{\text{изл}} = 960$  нм (а) и  $\lambda_{\text{изл}} = 612$  нм (б). Все интенсивности спектров ВФЛ нормализованы к СТВ в  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 49а) и к интенсивности перехода  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6 \text{Eu}^{3+}$  в  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  для  $\lambda_{\text{изл}} = 960$  нм и  $\lambda_{\text{изл}} = 612$  нм соответственно. Серым цветом обозначена область СТВ.

Высокий вклад СТВ в спектры ВФЛ указывает на высокую эффективность механизма передачи энергии между матрицей и излучающими катионами  $\text{Yb}^{3+}$ , а также  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 49а). Однако СТВ в КУЕМО не является элементарной. В случае ВФЛ излучения  $\text{Yb}^{3+}$  широкая полоса возбуждения в УФ-области достигает максимума при  $\sim 260$  нм. Полоса связана с соответствующими электронными переходами внутри  $\text{MoO}_4^{2-}$  групп

аналогично KYEMO. В спектрах ВФЛ излучения  $\text{Eu}^{3+}$  полоса при 260 нм наблюдается как плечо другой полосы, достигающей максимума при 220 нм.

Ранее предполагалось, что СТВ в сложных оксидах с шириной запрещенной зоны  $\sim 4$  эВ, таких как ванадаты или молибдаты, легированные  $\text{Eu}^{3+}$ , возникают из-за переходов из состояний  $2p_0$  в  $3d_V$  (или  $4d_{Mo}$ ), в то время как наблюдение полос переноса заряда для переходов  $2p_0 \rightarrow 4f \text{Eu}^{3+}$  маловероятно из-за охватывающего  $4f$  состояния Eu в зоне проводимости [110-113].  $4d$ -состояния Mo, который окружен четырьмя атомами кислорода, образующими искаженные тетраэдры, могут разделяться на две группы, образуя таким образом две подзоны в зоне проводимости, как это показано для молибдатов типа шеелита [114]. Поэтому, две полосы в спектрах ВЛ предположительно связаны с электронными переходами из верхней валентной зоны, образованной состояниями  $2p_0$ , в две подзоны зоны проводимости, образованные состояниями  $4d_{Mo}$ .

Изменение концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  существенно не изменило положения и профили пиков, но интенсивности излучения  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  зависят от соотношения  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , определяемого значением  $x$ , а также длиной волны возбуждения (рис. 48в). С увеличением  $x$  интегральная интенсивность излучения  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается при внутрицентровом возбуждении  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб}}=395$  нм) и достигает максимума при  $x = 0.8$ , дальнейшее увеличение  $x$  приводит к уменьшению интенсивности из-за явления концентрационного тушения люминесценции. Интенсивность в 1.5 раза ниже по величине при  $x=1$  по сравнению с интенсивностью при  $x=0.8$ . В то же время изменение возбуждения с 395 нм до 260 нм для  $\alpha$ -KYEMO приводит к изменению тренда, и интегральная интенсивность увеличивается до  $x = 1$ .

Влияние методов получения на квантовый выход (КВ) было показано для  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  при возбуждении при  $\lambda = 395$  нм в части 4.1.5. Максимальное значение КВ установлено для кристалла, выращенного методом Чохральского, и составляло высокое значение – 66.5%. КВ для  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , синтезированного твердофазным методом, составил 48 %. Исследовано влияние соотношения  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  на КВ  $\alpha$ -KYEMO ( $x = 0.2, 0.4, 0.7, 0.9$ ) при возбуждении уровнем Eu

( ${}^5D_2 \approx 395$  нм) и полосой СТ ( $\approx 260$  нм) в диапазоне излучения от 430 до 1020 нм. В таблице 26 обобщены результаты измерений квантового выхода и отношения интенсивностей для перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $Yb^{3+}$  и переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$   $Eu^{3+}$ . Максимальное значение КВ получено для  $\alpha$ - $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  при возбуждении при  $\lambda = 395$  нм, которое составило высокое значение равное 62%, близкое к значению для кристалла  $K_5Eu(MoO_4)_4$ , выращенного методом Чохральского. Полученное значение КВ сопоставимо со значением КВ для лангасита, легированного  $Eu^{3+}$  ( $La_3Ga_5SiO_{14}:Eu^{3+}$ , КВ=63%) [115], лангатата ( $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}:Eu^{3+}$ , КВ=71%) [115], ланганита ( $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}:Eu^{3+}$ , КВ=75%) [116] и коммерческих красных люминофоров из нитрида РЗЭ, таких как Ca- $\alpha$ -SiAlON:Eu $^{2+}$  (КВ = 70.5%) [117].

Изменение возбуждения с  $\lambda = 395$  нм на  $\lambda = 260$  нм для  $\alpha$ -КУЕМО 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  $Eu^{3+}$ . Например, КВ уменьшается в  $\sim 1.3$  раза при  $x=0.2$ , в то время как при  $x=0.7$  КВ уменьшается в  $\sim 7.8$  раз. По измеренным данным для КВ можно заключить, что вклад интенсивности излучения перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $Yb^{3+}$  в общий КВ уменьшается с увеличением концентрации  $Eu^{3+}$ .

Таблица 26. Квантовые выходы (КВ) и отношение интенсивностей перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $Yb^{3+}$  и переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$   $Eu^{3+}$   $\alpha$ -  $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  при  $\lambda_{возб} = 260$  нм и  $\lambda_{возб} = 395$  нм.

x	$I({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}):Yb^{3+} /$		КВ, %	
	$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j):Eu^{3+}$			
	$\lambda_{возб}=260$ нм	$\lambda_{возб}=395$ нм	$\lambda_{возб}=260$ нм	$\lambda_{возб}=395$ 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

Влияние различных условий синтеза на спектры ФЛ  $K_5Yb_{0.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_4$  и  $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  ( $\lambda_{возб} = 260$  нм) при комнатной температуре продемонстрировано на рисунке 50. А также приведены фрагменты спектров ФЛ ( $\lambda_{возб} = 395$  нм) LT-, IM- и  $\alpha$ - $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ .

Согласно рентгенографическим исследованиям, все рефлексы на рентгенограммах  $\alpha$ -фаз индицируются в пространственной группе  $R\bar{3}m$ , в то время как изменение условий синтеза для LT- и IM-фаз приводит к преобразованию  $\alpha$ -фазы в моноклинную  $\beta$ -форму с  $C2/m$  структурой пальмиерита. Структура LT- $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  является несоразмерно-модулированной с (3+1)-мерной суперпространственной группой  $(C2/m(0\beta 0)00)$ .

Полоса на спектрах ФЛ при 578.5 нм, связанная с переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , требует детального рассмотрения. Этот переход неразрешим как для электрических, так и магнитных дипольных взаимодействий, в результате чего его интенсивность может быть очень слабой или полностью отсутствовать. Тем не менее, для симметрий позиции  $C_n$ ,  $C_{nv}$  и  $C_s$  этот переход можно наблюдать [118]. Многокомпонентность данной линии предполагает наличие более чем одной неэквивалентной позиции для люминесцентных центров  $Eu^{3+}$ . Однако для всех образцов в спектрах ФЛ наблюдался только один пик, связанный с этим переходом (рис. 50в), что указывает на то, что локальное окружение ионов  $Eu^{3+}$  остается неизменным и не зависит от метода синтеза. При изучении люминесцентных свойств кристаллов  $K_5Eu(MoO_4)_4$  и  $K_5Bi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  ранее сделано предположение о существовании симметрии ниже  $D_{3d}$  (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ) для ионных центров  $Eu^{3+}$  [100,103,119]. Следовательно, появление перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  в спектрах ФЛ указывает на возможное моноклинное искажение структуры  $\alpha$ -фазы и расположение ионов  $Eu^{3+}$  в областях с симметрией ниже  $D_{3d}$ .

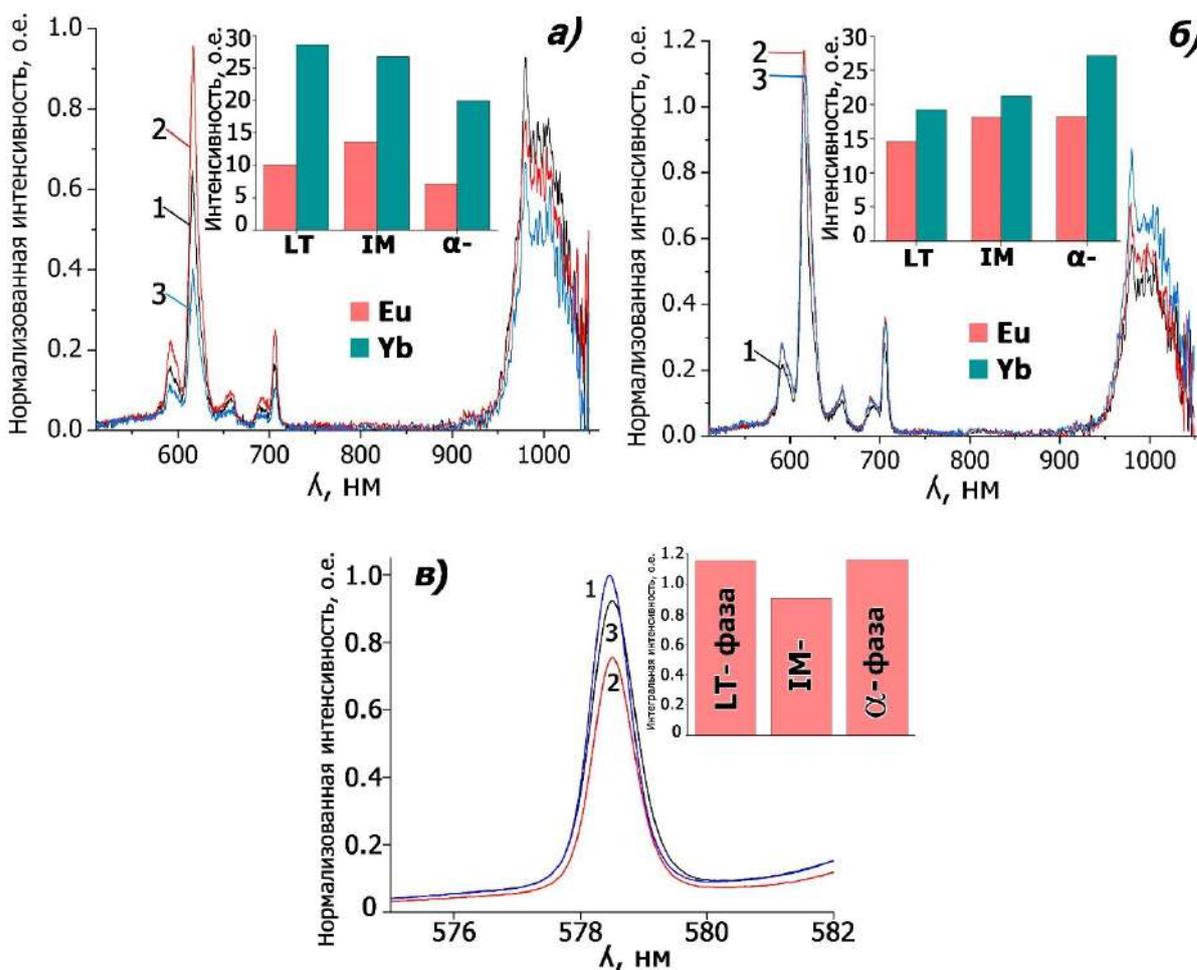


Рисунок 50 – Спектры ФЛ при  $\lambda_{\text{возб}}=260$  нм LT- (1), IM- (2) и  $\alpha$ -фаз (3)  $\text{K}_5\text{Yb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$  (а) и  $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  (б) при  $T_{\text{комн}}$ . Все интенсивности спектров ФЛ нормализованы к интенсивности перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$   $\text{Yb}^{3+}$  LT- $\text{K}_5\text{Yb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$ . Вставки показывают сравнительную интегральную интенсивность излучения с уровнями  ${}^2F_{5/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) и  ${}^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ). (в) 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  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . На вставке приведена сравнительная интегральная интенсивность излучения с уровня  ${}^5D_0$ .

Спектры ФЛ  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм в диапазоне температур 80-500 К и температурные зависимости интегральных интенсивностей излучения  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) приведены на рисунке 51. 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 (рис. 51б).

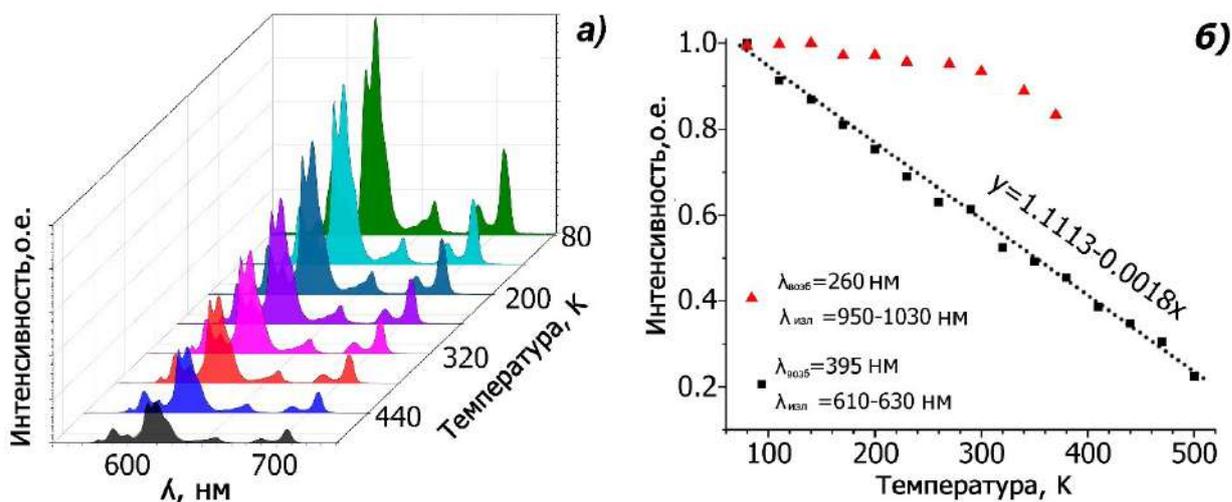


Рисунок 51 – (а) Спектры ФЛ  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм в диапазоне температур 80-500 К и (б) температурные зависимости интегральных интенсивностей  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ).

Интенсивность люминесценции в пять раз ниже при 500 К по сравнению с интенсивностью при 80 К. Наблюдается практически линейная зависимость интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  от температуры. Данное явление может быть применимо для измерения температур, что позволит использовать  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  в качестве термографического люминофора. Термографические люминофоры - это материалы, которые проявляют зависящие от температуры свойства люминесценции, такие как изменение местоположения пиков возбуждения/излучения или продолжительности жизни флуоресценции, интенсивности излучения или анизотропии [120-122]. Они преодолевают некоторые недостатки существующих методов, таких как терморпары, термохромные жидкие кристаллы и неинвазивная пирометрия. Совершенно иное поведение наблюдается для интенсивности излучения  $\text{Yb}^{3+}$  при возбуждении на 260 нм. Интенсивность излучения  $\text{Yb}^{3+}$  остается на том же уровне до 300 К и незначительно уменьшается ( $\sim 20\%$ ) при более высоких температурах.

Для количественного сравнения термографических люминофоров наиболее подходящими параметрами являются абсолютная ( $S_A$ ) и относительная ( $S_R$ ) чувствительности [123-124]. Значения  $S_A$  и  $S_R$  рассчитываются в соответствии с уравнениями:  $S_A = \Delta I / \Delta T$  и  $S_R = (\Delta I / \Delta T) \cdot I^{-1}$ , где  $I$  – интенсивность и  $T$  – температура. Если принять интегральные данные по

интенсивности излучения  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) при 80 К за 100%, то чувствительность к  $S_A$  и  $S_R$  люминофора  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  составляет  $0.18\% \cdot \text{K}^{-1}$  и  $0.85 \text{ K}^{-1}$  (при 500 К). Эти значения выше или близки к значениям чувствительности  $S_A$  и  $S_R$  для других термографических материалов, легированных  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  ( $S_A=0.015 \text{ K}^{-1}$ ) [125],  $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $S_A=0.01 \text{ K}^{-1}$ ) [126] и  $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$  ( $S_A=0.27 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  (при 529 К) и  $S_R=1.71 \text{ K}^{-1}$  (при 335 К)) [127]. С другой стороны, термографический люминофор  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{0.3}\text{Eu}_{0.7}(\text{MoO}_4)_4$  имеет гораздо больший диапазон рабочих температур (80-500 К) по сравнению с большинством материалов с самореферентностью [128-129]. По сравнению с характеристиками материалов, легированных  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  или наночастиц с ап-конверсией, полученная максимальная чувствительность аналогична или даже выше:  $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$  ( $S_A=0.13 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  и  $S_R=0.00233 \text{ K}^{-1}$  (при 538 К) [130],  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $S_A=0.0105 \text{ K}^{-1}$  (at 473 К)[131],  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $S_R=0.014 \text{ K}^{-1}$  (при 300 К) и  $0.0047 \text{ K}^{-1}$  (при 475 К)[132] и  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  ( $S_A=0.097 \text{ K}^{-1}$  (при 483 К) и  $S_R=2.05\% \text{ K}^{-1}$  (при 403 К)[133].

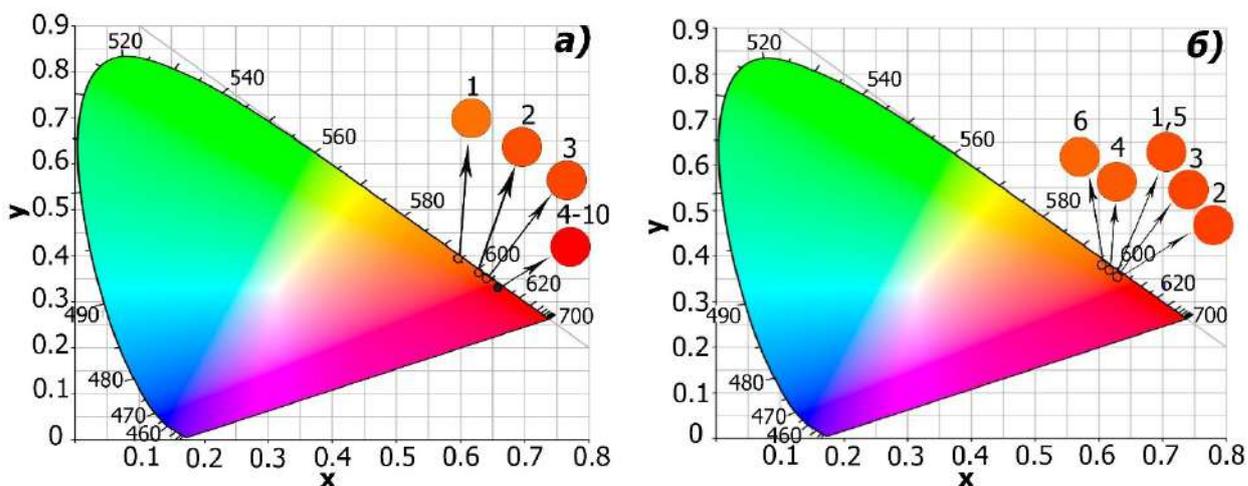


Рисунок 52 – Цветовые координаты CIE 1931: (а)  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$ ):  $x = 0.1$  (1),  $0.2$  (2),  $0.3$  (3),  $0.4-1$ (4-10); (б)  $\text{K}_5\text{Yb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  для  $x=0.8$  (1-3) и  $x=0.5$  (4-6): LT- (1, 4), IM- (2,5) и  $\alpha$ -фаза (3, 6).

На рисунке 52 приведены рассчитанные цветовые координаты CIE 1931 [134]. Для  $\alpha\text{-KYEMO}$ -фаз (рис. 52а) наблюдается зависимость изменения цвета от концентрации. Регулировка концентрации люминесцирующих ионов, а именно увеличение концентрации катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , смещает CIA из оранжевой области в оранжево-красную область (чистое излучение  $\text{Eu}^{3+}$ ). Никакого

существенного изменения цвета не наблюдается при изменении концентрации  $x(\text{Eu}^{3+})$  выше 0.4. Приведено сравнение  $\alpha$ -, LT-, IM- образцов двух соединений с  $x = 0.5; 0.8$  (рис. 52б). Для этих образцов, в зависимости от метода синтеза, изменение цвета со светло-оранжевого на оранжевый наблюдается при  $x = 0.5$  в порядке  $\alpha \rightarrow \text{LT} \rightarrow \text{IM}$  и при  $x = 0.8$  в порядке  $\text{LT} \rightarrow \alpha \rightarrow \text{IM}$  соответственно.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние различных методов синтеза на люминесцентные свойства  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . Методом электронной дифракции выявлено, что реальная структура кристалла, выращенного методом Чохральского, требует применения (3+1)-формализма и является моноклинной и несоразмерно-модулированной с суперпространственной группой  $C2/m(0\beta 0)00$ . Вследствие особенностей рентгенограммы, полученной с использованием СИ (ширины и количества дополнительных рефлексов), структура уточнена как 3-мерная с пространственной группой  $C2/m$ . Максимальные значения интегральной интенсивности свечения перехода  $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  и значение квантового выхода, достигающее 66.5%, наблюдались для образца, выращенного методом Чохральского.

Методом Ритвельда уточнены структуры LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\beta$ - $\text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ . Структура LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  уточнена в пространственной группе  $C2/m$  со статистическим распределением K1 и (Eu,Tb) в  $[\text{M}1\text{A}_2\text{O}_8]$ -слоях пальмиеритоподобной структуры. Структура  $\beta$ - $\text{K}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$  уточнена как несоразмерно-модулированная с (3+1)D суперпространственной группой  $C2/m(0\beta 0)00$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0,684\mathbf{b}^*$ . Вращение тетраэдров  $\text{MoO}_4^{2-}$  и смещение атомов РЗЭ в структуре LT- $\text{K}_5\text{Eu}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}(\text{MoO}_4)_4$  приводят к изменению полиэдров  $\text{M}1\text{O}_{[6+6]}$  на  $\text{K}1\text{O}_8$  и  $\text{R}1\text{O}_{6+2}$ . 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.

Изучено влияние химического состава, условий получения и энергии возбуждения на люминесцентные свойства  $\text{K}_5\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{MoO}_4)_4$ . Спектры ФЛ

$K_5Tb(MoO_4)_4$  демонстрируют интенсивное зеленое излучение  $Tb^{3+}$  при 547 нм из-за перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , которое в  $\sim 20$  раз выше для кристалла  $K_5Tb(MoO_4)_4$ , чем для ЛТ-  $K_5Tb(MoO_4)_4$ . Измеренный квантовый выход для кристалла  $K_5Tb(MoO_4)_4$  составлял 50 % при  $\lambda_{возб} = 481$  нм. Интенсивность перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  иона  $Tb^{3+}$  возрастает с увеличением  $x$  от 0.2 до 1 для ЛТ и НТ-  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ . Спектры ФЛ  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  с  $x = 0.2-0.9$  при  $\lambda_{возб} = 377$  нм демонстрируют интенсивное красное излучение при  $\sim 615$  нм из-за перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$   $Eu^{3+}$ , таким образом, наблюдается перенос энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ . Зависимость интенсивности перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$   $Eu^{3+}$  постепенно увеличивается с уменьшением содержания  $Tb^{3+}$  только для ЛТ-фаз. Наибольшая интенсивность излучения  $Eu^{3+} ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  была обнаружена для НТ-  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  с  $x = 0.4$ , что указывает на наиболее эффективную передачу энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$  для данной фазы.

Серия «красных» люминофоров  $K_5Yb_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  со структурой пальмиерита получена методом твердофазного синтеза. Образцы получены в различных 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.  $\alpha$ -КУЕМО (твердые растворы  $0 \leq x \leq 1$ , НТ-), ЛТ- и ИМ-фазы с  $0.8 \leq x \leq 1$  обладают тригональной симметрией (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ). ЛТ- и ИМ-фазы с  $0.3 \leq x < 0.8$  обладают моноклинной симметрией (пр.гр.  $C2/m$ ). Несоразмерно-модулированная структура  $\beta$ - $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$  уточнена методом Ритвельда в суперпространственной группе  $C2/m(0\beta 0)$  по рентгеновским данным, полученным с использованием СИ. Исследованы люминесцентные характеристики образцов при  $\lambda_{возб}=260$  нм и  $\lambda_{возб}=395$  нм. Максимум интенсивности излучения  $Eu^{3+}$  установлен 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  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , что указывает на то, что только одна позиция занята катионами  $\text{Eu}^{3+}$  и ее локальное окружение остается неизменным в различных модификациях твердых растворов. 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 НТ→ЛТ→ИМ при  $x = 0.5$  и ЛТ→НТ→ИМ при  $x = 0.8$ . Периодическое ( $\gamma$ -фаза) и аperiodическое ( $\beta$ -фаза) упорядочение К1 и Yb в положениях M1 в структуре более предпочтительно для испускания перехода  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , чем случайное распределение катионов в структуре  $\alpha$ -фазы. Интенсивности переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$   $\text{Eu}^{3+}$  и соотношение люминесцентных полос  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  зависят от применяемой длины волны возбуждения. По спектрам ВФЛ для  $\beta$ -КУМО определено, что оптическая ширина запрещенной зоны составляет 4.13 эВ. Максимальное значение КВ для  $\alpha$ -КУЕМО ( $x = 0.2, 0.4, 0.7, 0.9$ ) установлено для  $x=0.7$  и составляет 62 %. Интенсивности излучения  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  зависят от соотношения  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , а также от длины волны возбуждения. 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 27. Сводные кристаллографические и люминесцентные данные всех уточненных образцов.

	$K_5Eu(MoO_4)_4$	LT- $K_5Eu_{0.6}Tb_{0.4}(MoO_4)_4$	LT- $K_5Tb(MoO_4)_4$	LT- $K_5Yb_{0.3}Eu_{0.7}(MoO_4)_4$
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	-	-	$q = 0,684b^*$	$q = 0,6941b^*$
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 $R_w$ (%) ( $R_{всех}/R_{набл}$ )	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 К/Р в $M1$	Статистическое	Статистическое	Статистическое	Упорядоченное
Люминесцентные характеристики				
КВ, %	66,5	-	50 (кристалл)	62

## 6. 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 аperiодическим/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  $R-3m$  структурой пальмиерита и статистическим распределением катионов  $K^+$  и  $R^{3+}$ . Показано, что формирование таких твердых растворов возможно только в случае закливания 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 аperiодическое 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.

## 7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haque Md. M., Lee H.-I., Kim D.-K. Luminescent properties of Eu<sup>3+</sup>-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 Sr<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> 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 AlPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphors for WLED application. // J. Alloy. Compd. 2021. V.853 P. 156941.
8. John W. A., Richard A. B., Kenneth W. B., Monte C. N., etc. Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/>. (1)
9. Все о геологии: [Электронный ресурс]. URL: <https://geo.web.ru/druza/L-Tolbachik.htm>. (Дата обращения: 10.06.2023).
10. Linares, Jaén, Andalusia, Spain: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mindat.org/loc-34893.html>. (Дата обращения: 10.06.2023).
11. Bastenberg Mine: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mindat.org/loc-1853.html>. (Дата обращения: 10.06.2023).
12. Münsterbusch zinc smelter slag locality: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mindat.org/loc-13195.html>. (Дата обращения: 10.06.2023).

13. Bellanca A. La struttura della palmierite // Periodiko Mineral. 1945. V. 15, №1-3. P. 5-25.
14. Tissot, R. G., Rodriguez M. A., Sipola D. L., Voigt J. A. X-ray powder diffraction study of synthetic palmierite,  $K_2Pb(SO_4)_2$ . // Powder Diffr. 2001. V. 16. P. 92-97.
15. Bachmann H.G. Die struktur des palmierits und ihre isotypie-beziehungen / Bachmann H.G., Kleber W. // Fortsch. Mineral. 1952. V. 31. P.9-11.
16. Лазоряк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 4. С. 307-325.
17. Møller, C. K. The Structure of  $Pb(NH_4)(SO_4)_2$  and Related Compounds. // Acta Chem. Scand. 1954, V. 8, P. 81-87.
18. Ефремов В.А., Трунов В.К. О двойных молибдатах со структурой пальмиерита. // Кристаллография. 1974. Т. 19, № 5. С. 989-993.
19. Дудник Е.Ф., Киоссе Г.А. Особенности атомной структуры неорганических чистых сегнетоэластиков // Изв. АН СССР. 1983. Т. 47, №3. С. 420-434.
20. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов // Наука. 1986. С. 173.
21. Паромова М.В., Лыкова Л.Н., Куликова З.Я., Ковба Л.М. // Вест. МГУ, Сер.2, Химия, 18, 79 (1977).
22. Трунин А.С., Штер Г.Е., Сережкин В.Н. Система  $K, Ba || F, MoO_4$  // Ж. Неорган. химии. - 1975. - Т. 20. - № 8. - С. 2209-2213.
23. Журавлев В.Д., Тютюнник А.П., Великодный Ю.А., Зубков, В.Г. и др. Синтез, кристаллическая структура и электронные свойства двойного ортованадата  $Sr_2Bi_{2/3}(VO_4)_2$  // Докл. РАН. 2007. Т. 415, № 3. С. 344-347.
24. Cuno E., Miiller-Buschbaum Hk. Ein Beitrag zur Kristallchemie der ErdalkalimetallOxochromate (V):  $Sr_3(CrO_4)_2$  // Z. anorg. und allg. Chem. 1989. V. 572. P.95-101.
25. Dipankar S.; Prangya P.S.; Giridhar M., Tayur N., Guru Row. Effect of bismuth substitution on crystal chemistry, photocatalysis and conductivity in  $Sr_3V_2O_8$ :

- a new structural type in palmierite class. // RSC advanced. 2012. V.2. P. 10505–10511.
26. Isupov V. A. Ferroelectric and Ferroelastic Phase Transitions in Molybdates and Tungstates of Monovalent and Bivalent Elements. // *Ferroelectrics*. 2005. V. 322. P. 83–114.
  27. Skakle J.M.S., Coats A.M., Marr J. The crystal structures of  $Ba_2R_{2/3}V_2O_8$  (R = La, Nd) and  $Sr_2La_{2/3}V_2O_8$ ; palmierite derivatives. // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 3251–3256.
  28. Лазоряк, Б.И., Ефремов, В.А. Особенности строения кристаллов  $\alpha$ - $K_5Y(MoO_4)_4$ . // *Кристаллография*. 1981. Т. 26, №3. С. 464-472.
  29. Morozov V. A., Lazoryak B. I., Lebedev O.I., Amelinckx S., Van Tendeloo G., Structure of three polymorphs of the complex oxide  $K_5Yb(MoO_4)_4$ . // *J. Solid. State Chem.* 2003. V. 176. P. 76-87.
  30. Lazoryak B.I.; Efremov V.A. The structure of palmierite-like  $K_5Nd(MoO_4)_4$ ,  $K_5Bi(MoO_4)_4$ ,  $Rb_5Gd(MoO_4)_4$ . // *Kristallog.* 1986. Т. 31. С. 237–243.
  31. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Протасова В.И., Харченко Л.Ю., и др. Синтез кристаллов и рентгеноструктурное изучение двойных молибдатов состава  $K_5Ln(MoO_4)_4$ , Ln = La – Tb. // *Кристаллография*. 1975. Т. 20, № 1. С. 57-61.
  32. Клевцов П.В., Винокуров В.А. Двойные молибдаты и вольфраматы состава  $M_5Bi(\text{Э}O_4)_4$ , M = K, Rb; Э = Mo, W. // *Неорган. матер.* 1975. Т. 11, №2. С. 387-388.
  33. Козеева Л.П., Констанчук И.Г., Клевцов П.В. Двойной вольфрамат  $K_5La(WO_4)_4$  // *Неорганические материалы*. 1975.Т. 11, №11. С. 2096-2097.
  34. Клевцов П.В., Козеева Л.П., Клевцова Р.Ф. Рубидий-лантановый вольфрамат состава  $Rb_5La(WO_4)_4$  // *Неорганические материалы*. 1974. Т. 10, №12. С. 2234-2235.
  35. Гудкова И.А. Фазовые равновесия, синтез, строение и свойства соединений, образующихся в тройных системах  $Li_2MoO_4$ - $v_42MoO_4$ - $MMoO_4$  (A = Na, K, Rb, Cs; M= Ca, Sr, Pb, Ba, Cd): Дис. канд. хим. наук. – Н., 2014. – 192 с.

36. Лазоряк Б.И., Ефремов В.А. О двойных молибдатах  $Me_5TR(MoO_4)_4$ . // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 2. С. 378–384.
37. Arakcheeva A., Chapuis G. Getting more out of an incommensurately modulated structure: the example of  $K_5Yb(MoO_4)_4$ . // Acta Cryst. B. 2006. V. 62. P. 52-59.
38. Морозов В.А. Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмерита: Дис. д-ра. хим. наук. – М., 2016. – 339 с.
39. Евдокимов, А.А., Ефремов, В.А, Трунов, В.К., Клейнман, И.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы //Наука. 1991. С. 267.
40. Arakcheeva A., Chapuis G., Petricek V., Morozov V. The role of second coordination-sphere interactions in incommensurately modulated structures, using  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  as an example. // Acta Cryst. B. 2005. V.61. P. 400–406.
41. Кудин О.В., Ефремов В.А., Трунов В.К., Великодный Ю.А. Синтез кристаллов, полиморфизм и определение строения моноклинной формы двойного молибдата состава  $K_5In(MoO_4)_4$ . // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26, № 10. С. 2734–2739.
42. De Wolf P.M. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures // Acta Crystallogr. Sect. A. 1974. V. 30. P. 777-785.
43. De Wolf P.M. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation // Acta Crystallogr. Sect. A. 1981. V. 37. P. 625-636.
44. Van Smaalen S., Campbell B.J., Stokes H.T. Equivalence of superspace groups. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2013. V. 69. P. 75-90.
45. Elcoro L., Perez-Mato J.M., Darriet J., El Abed A. // Acta Cryst. B. 2003. V. 59. P. 217.
46. Perez-Mato J.M., Elcoro L. Ordering as occupational modulations, and their superspace description. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. C30.
47. Н. Б. Болотина, Рентгеноструктурным анализ модулированных кристаллов. Обзор. // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 4. С. 649–661.

48. Blasse G. The  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence as a measure for chemical bond differences in solids. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 20, № 6. P. 573–574.
49. Kamiński A.A., Sarkisov S.E., Böhm J., Reiche P., etc. Growth and spectroscopic and laser properties of crystals in the  $\text{K}_5\text{B}_{1-x}\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$  system // Phys. stat.sol. 1977. V. 43a. P. 71-79.
50. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Лазорьяк, Б.И., и др. Спектральные и структурные свойства  $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ . // Журнал прикладной спектроскопии. 1978. Т. 29, №5. С. 846-849.
51. Fernandez J., Iparraguirre I., Illarramendi A., Azkargorta J., Aramburu I., Sanz O., Voda M., Cano M., Self-frequency tuning in birefringent  $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$  laser crystal. // Optical Materials. 2003. V. 24. P. 369–375.
52. Shisina S., Subrata D., Som S., Shahzad A., Vinduja V., Merin P., Nishanth K. G., Puja K., Mukesh K. P. Structure and optoelectronic properties of palmierite structured  $\text{Ba}_2\text{Y}_{0.67}\text{D}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$  red phosphors for n-UV and blue diode based warm white light systems. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 802. P. 723-732.
53. Jain A., Hirata G., Farías M., Castellón F. Synthesis and characterization of (3-Aminopropyl) trimethoxy-silane (APTMS) functionalized  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor with enhanced quantum yield. // Nanotechnology. 2015. V. 27. P. 065601.
54. Foley M. E., Meulenberg R. W., McBride J. R., Strouse G. F.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$  ( $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ) nanospinels: An efficient red phosphor. // Chem. Mater. 2015. V. 27 P. 8362-8374.
55. Raju G. S. R., Pavitra E., Hussain S. K., Balaji D., Yu J. S.  $\text{Eu}^{3+}$  ion concentration induced 3D luminescence properties of novel red-emitting  $\text{Ba}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)\text{O}:\text{Eu}^{3+}$  oxyapatite phosphors for versatile applications. // J. Mater. Chem. C. 2016. V.4 P. 1039-1050.
56. Guo X. M., Yu W. S., Dong X. T., Wang J. X., Ma Q. L., Liu G. K., Yang M., A technique to fabricate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CN}_2:\text{Tb}^{3+}$  nanofibers and nanoribbons with the same morphologies as the precursors. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 3. P. 389-396.

57. Zhou B., Yang W. F., Han S. Y., Sun Q., Liu X. G. Photon upconversion through Tb<sup>3+</sup>-mediated interfacial energy transfer. // *Adv. Mater.* 2015. V.27. P. 6208-6212.
58. Shi Y. R., Wang Y. H., Wang D., Liu B. T., Li Y. H., Wei L. Synthesis of hexagonal prism (La, Ce, Tb)PO<sub>4</sub> phosphors by precipitation method. // *Cryst. Growth. Des.* 2012. V.12. P. 1785-1791.
59. Souza A. S., Nunes L. A. O., Silva I. G. N., Oliveira F. A., da Luz L. L., Brito H. F., Felinto M. C. F., Ferreira R., Alves Jr S., Carlos L. A. D. High-sensitive Eu<sup>3+</sup> ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 5327-5333.
60. Shi Y. R., Wang Y. H., Wang D., Liu B. T., Li Y. H., Wei L. Synthesis of hexagonal prism (La,Ce, Tb)PO<sub>4</sub> phosphors by precipitation method. // *Cryst. Growth. Des.* 2012. V.12 P. 1785-1791.
61. [15] Souza A. S., Nunes L. A. O., Silva I. G. N., Oliveira F. A., da Luz L. L., Brito H. F., Felinto M. C. F., Ferreira R., Alves S. Jr, Carlos L. A. D. High-sensitive Eu<sup>3+</sup> ratiometric thermometers based on excited state absorption with predictable calibration. // *Nanoscale.* 2016. V.8. P. 5327-5333.
62. Jiang T. T., Yu X., Xu X. H., Yu H. L., Zhou D. C., Qiu J. B. Realization of tunable emission via efficient Tb<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> energy transfer in K<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for UV-excited white light-emitting-diodes. // *Opt. Mater.* 2014. V.36. P. 611-615.
63. Liu C. M., Hou D. J., Yan J., Zhou L., Kuang X. J., Liang H. B., Huang Y., Zhang B. B., Tao Y. Energy transfer and tunable luminescence of NaLa(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> under VUV and low-voltage electron beam excitation. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V.118. P. 3220-3229.
64. Loos S., Steudel F., Ahrens B., Lee Leonard R., Johnson J. A., Schweizer S., Temperature-dependent luminescence of Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> single-doped glasses for LED applications. // *Phys Status. Solidi.* 2015. V.12. P. 1359-1364.
65. X. Y. Sun, Z. P. Ye, Z. J. Zhang, L. W. Liu, D. P. Chen, J. T. Zhao, Energy Transfer Study on Dense Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-Coactivated Oxyfluoride Borogermanate Scintillating Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 781-787.

66. M. Yang, Y. L. Liang, Q. Y. Gui, B. X. Zhao, D. Y. Jin, M. M. Lin, L. Yan, H. P. You, L. M. Dai, Y. Liu, Multifunctional luminescent nanomaterials from  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  with tunable decay lifetimes, emission colors, and enhanced cell viability, *Sci. Rep.* 5 (2015) DOI: 10.1038/srep11844
67. M. Back, R. Marin, M. Franceschin, N. S. Hancha, F. Enrichi, E. Trave, S. Polizzi, Energy Transfer in Color-Tunable Water-Dispersible Tb-Eu codoped  $\text{CaF}_2$  Nanocrystals, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 1906-1913.
68. Zhai Y.Q., Li R.F., Li X., Li J.H. Rapid synthesis and properties of colortunable phosphors  $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ . // *Rare Met.* 2017.V. 36 (10). P. 828-832.
69. Jaganathan S.K., John A. Synthesis and luminescence properties of  $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) phosphors. // *J. Lumin.* 2018. V. 199. P. 53-59.
70. Uma V., Vijayakumar M., Marimuthu K., Muralidharan G. Luminescence and energy transfer studies on  $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped telluroborate glasses for WLED applications. // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1151. P. 266-276.
71. Zhou J., Liu Q., Feng W., Sun Y., Li F. Upconversion luminescent materials: advances and applications. // *Chem. Rev.* 2015. V.115 (1) P.395-465.
72. Thomas K., et al. Energy transfer driven tunable emission of Tb/Eu co-doped lanthanum molybdate nanophosphors. // *Opt. Mater.* 2018. V. 80. P. 37-46.
73. Barbosa H.P., Silva I.G.N., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S., Malta O.L., Brito H.F. Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous  $\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doping in  $\text{CaWO}_4$  matrix. // *J. Alloys Compd.* 2017. V.696. P. 820-827.
74. Keskin I.Ç., Gültekin S., Katı M.I., Türemis M., Ay K., Arslanlar Y., Çetin A., Kibar R. Structural, optical, luminescence properties and energy transfer mechanism of  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{SrLa}_2(\text{MoO}_4)_4$  phosphors produced by sol-gel process. // *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. V. 789. P. 932-940.
75. Nascimento J.F.S., Araújo A.M.U., Kulesza J., Farias Monteiro A.F., Júnior S.A., Barros B.S. Solid-state tunable photoluminescence in gadoliniumorganic frameworks: effects of the  $\text{Eu}^{3+}$  content and co-doping with  $\text{Tb}^{3+}$ . // *New J. Chem.* 2018. V.42 (7). P. 5514-5522.

76. Wang H., et al. Energy transfer and multicolor tunable luminescence properties of  $\text{NaGd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  phosphors for UV-LED. // J. Electron. Mater. 2018. V.47 (11). P. 6494-6506.
77. Wang Q., Guo Z., Zhang Y., Ma L., Zhang P., Yang G., Wang Y. White light emission phosphor modulation, nitrobenzene sensing property and barcode anti-counterfeiting via lanthanides post-functionalized metal-organic frameworks. Journal of Solid State Chemistry. 2022. V. 307. P. 122854.
78. Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. // М.: Наука. 1974. С. 195.
79. Bünzli J.G. The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry//Inorganica Chimica Acta. 1987. V. 139, No.1-2. P.219-222.
80. Gobrecht H. Über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Ionen der Seltenen Erden in festen Körpern, insbesondere im Ultrarot. // Ann. Phys. 1937. V.28. P. 673–700.
81. Görrler-Walrand C., Binnemans K., Gschneidner Jr. K.A., Eyring L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. // 1998. V. 25. P. 101–264.
82. Binnemans K. Review Interpretation of europium(III) spectra. // Coordination Chemistry Reviews. 2015. V. 295. P. 1–45.
83. Balda R., Fernandez J., Iparraguirre I., Al-Saleh M. Spectroscopic study of  $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  in disordered potassium bismuth molybdate laser crystals // Opt. Mater. (Amst). 2006. V. 28. № 11. P. 1247–1252.
84. J. H. Kim, L. S. Lepnev, V. V. Utochnikova, // Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 7213-7219.
85. A. Pandey, R. Dey, V.K. Rai, J. // Phys. Chem. Biophys., 2013, 3, 129.
86. Sheng Y. Q., Liu J., Xu L. L., Zhai D., Zhang Z. G., Cao W. W. // Solid State Comm. 2010. V. 150. P. 1048-1051.
87. Ferhi M., Horchani-Naifer K., Férid M. Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$  and  $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$  powders // Opt. Mater. (Amst). 2011. Vol. 34, № 1. P. 12–18.

88. Yao Q. Relationship between Peak Wavelength and Dominant Wavelength of Light Sources Based on Vector-Based Dominant Wavelength Calculation Method // *Leukos*. 2014. Vol. 10, № 1. P. 11–18.
89. Le Bail A. L. Ab-initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction / Le Bail A., Duroy H., Fourquet J. L. // *Mater. Res. Bull.* 1988. V. 23. P. 447-452c.
90. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist. Cryst. Mater.* 2014. Vol. 229, № 5.
91. Scherrer P. Bestimmung der gröÙe und der innerenstruktur von kolloidteilchenmittels Röntgenstrahlen, Göttinger Nachrichten. // *Math. Phys.* 1998. V.2. P.98–100.
92. Tanaka M., Katsuya Y., Matsushita Y., Sakata O. Development of a synchrotron powder diffractometer with a one-dimensional X-ray detector for analysis of advanced materials // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2013. V.121. P. 287-290.
93. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2, № 2. P. 65–71.
94. Putz, H., Brandenburg GbR, K. DIAMOND, Version. 4.5.2. Crystal Impact, Bonn, Germany.,2018.
95. Scherrer P., Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. // *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* 1998. V. 2. P. 98–100.
96. Bachmann H. G., Kleber W., Die struktur des palmierits und ihre isotypiebeziehungen. // *Fortschr. Mineral.* 1952. V.31. P. 9–11.
97. Möller C. K., The structure of  $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  and related compounds. // *Acta Chem. Scand.* 1954. V. 8. P. 81–87.
98. Morozov V. A., Posokhova S. M., Istomin S. Ya., Deyneko D. V., Savina A. A., Redkin B. S., Lyskov N. V., Spassky D. A., Belik A. A., Lazoryak B. I.  $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$  green phosphor with  $\text{K}^+$ -ion conductivity: Derived by different synthesis routes. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 9471–9483.

99. Tanner P., Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5090–5101.
100. Voda M., Balda R., Saez de Ocariz I., Lacha L. M., Illarramendi M. A., Fernandez J. Spectroscopic properties of rare earths in  $K_5Bi_{1-x}(RE)_x(MoO_4)_4$  crystals. // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 275-277. P. 214-218.
101. Canibano H., Boulon G., Palatella L., Guyot Y., Brenier A., Voda M., Balda R., Fernandez J. Spectroscopic properties of new  $Yb^{3+}$ -doped  $K_5Bi(MoO_4)_4$  crystals. // *J. Lumin.* 2003. V. 102-103. P. 318–326.
102. Werts M. H. V., Jukes R. T. F., Verhoeven J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of  $Eu^{3+}$  in luminescent lanthanide complexes. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 1542–1548.
103. Voda M., Balda R., Garcia A. J., Fernandez J. Siteselective time-resolved laser spectroscopy of  $Eu^{3+}$  in  $K_5Bi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  crystals. // *J. Lumin.* 1997. V. 72–74. P. 276–277.
104. 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.
105. Qin D., Tang W., Energy transfer and multicolor emission in single phase  $Na_5Ln(WO_4)_{4-z}(MoO_4)_z: Tb^{3+}, Eu^{3+}$  ( $Ln = La, Y, Gd$ ) phosphors. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 45376-45385.
106. Hou L., Cui S., Fu Z., Li S., Guo N., Liang Q., Ding Y., Zhou H., Ouyang R., Lü W. Energy transfer and color tunable emission in  $Tb^{3+}, Eu^{3+}$  co-doped  $Sr_3LaNa(PO_4)_3F$  phosphors. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2018. V. 190. P. 246–252.
107. Wang H., Yang T., Feng L., Ning Z., Liu M., Lai X., Gao D., Bi J. Energy transfer and multicolor tunable luminescence properties of  $NaGd_{0.5}Tb_{0.5-x}Eu_x(MoO_4)_2$  phosphors for UV-LED. // *J. Electr. Mater.* 2018. V. 47. P. 6494-6505.
108. Chen H., Ai S., Dong C., Wang H., Ning Z., Liu M., Bi J., Zhao Y., Lai X., Gao D.  $Eu^{3+}$ -induced multicolor luminescence properties and enhanced thermal stability in the novel phosphors of  $Li_{0.1}Na_{0.9}Gd_{0.5}Tb_{0.5-x}Eu_x(MoO_4)_2$ . // *J. Lumin.* 2020. V. 222. P. 117116.

109. Morozov V. A., Posokhova S. M., Istomin S. Ya., Deyneko D. V., Savina A. A., Redkin B. S., Lyskov N. V., Spassky D. A., Belik A. A., Lazoryak B. I.  $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$  green phosphor with  $\text{K}^+$ -ion conductivity: Derived by different synthesis routes. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 9471–9483.
110. Krumpel A., Kolk E., Cavalli E., Boutinaud P., Bettinelli M., Dorenbos P. Lanthanide 4f-level location in  $\text{AVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{A} = \text{La, Gd, Lu}$ ) crystals. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. V. 21. P. 115503.
111. Voznyak-Levushkina V., Spassky D. Luminescent and structural properties of  $\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$  solid solutions. // *J. Lumin.* 2021. V.240. P. 118448.
112. Liu L., Lian H., Shi C. Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system  $\text{CaMoO}_4$ . // *Opt. Mater.* 2007. V. 29. P. 1591–1594.
113. Zhou L. Y., Wei J. S., Yi L. H., Gong F. Z., Huang J. L., Wang W. A promising red phosphor  $\text{MgMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  for white light emitting diodes. // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. P. 1411–1414.
114. Spassky D.A., Kozlova N.S., Nagirnyi V., Savon A.E., Hizhnyi Yu.A., Nedilko S.G. Molybdate Cryogenic Scintillators for Rare Events Search Experiments. // *J. Lumin.* 2017. V. 186. P. 229-237.
115. Georgescu S., Toma O., Chinie A. M., Gheorghe L., Achim A., Stefan A. S. Spectroscopic characteristics of langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) and langatate ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) crystals doped with  $\text{Eu}^{3+}$ // *Optical Mater.* 2008. V. 30. P. 1007-1012.
116. Georgescu S., Voiculescu A. M., Toma O., Gheorghe L., Achim A., Matei C., Hau S. Luminescence efficiency of europium-doped LGS, LGT and LGN crystals. // *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications.* 2010. V. 4. P. 1937-1941.
117. Ye W., Zhao C., Shen X., Ma C., Deng Z., Li Y., Wang Y., Zuo C., Wen Z., Li Y., Yuan X., Wang C., Cao Y. // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2021. V. 3. P. 1403–1412.
118. Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5090–5101.
119. Huber G., Lentch W., Lieberts J., Lutz F. // *J. Lumin.* 1978. V. 16. P. 353-360.

120. Khalid A., Kontis K. Thermographic phosphors for high temperature measurements: principles, current state of the art and recent applications. // *Sensors*. 2008. V. 8. P. 5673-5744.
121. Wang X., Wolfbeis O. S., Meier R. Luminescent probes and sensors for temperature. // *J. Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834–7869.
122. Dramićanin M. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. // *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. V. 4. P. 042001.
123. McLaurin E. J., Bradshaw L. R., Gamelin D. R. Dual-Emitting Nanoscale Temperature Sensors. // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 1283–1292.
124. Xu W., Gao X., Zheng L., Zhang Z., Cao W. Short-wavelength upconversion emissions in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped glass ceramic and the optical thermometry behavior. // *Opt. Express* 2012. V. 20. P. 18127–18137.
125. Lojpur V., Čulubrk S., Dramićanin M. D. Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nanoparticles. // *J. Lumin.* 2016. V. 169. P. 534-538.
126. Nikolić M. G., Jovanović D. J., Dramićanin M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Dy}^{3+}$ -doped  $\text{GdVO}_4$ // *Appl. Opt.* 2013. V. 52. P. 1716-1724.
127. Wang J., Bu Y., Wang X., Seo H. J. A novel optical thermometry based on the energy transfer from charge transfer band to  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Dy}^{3+}$  ions. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 6023.
128. Brites C. D. S., Lima P. P., Silva N. J. O., Millán A., Amaral V. S., Palacio F., Carlos L. D., Thermometry at the nanoscale // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 4799-4829.
129. Dramićanin M. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. // *Methods Appl. Fluoresc.* 2016. V. 4. P. 042001.
130. Zhou X., Wang R., Xiang G., Jiang S., Li L., Luo X., Pang Y., Tian Y. Multi-parametric thermal sensing based on NIR emission of Ho(III) doped  $\text{CaWO}_4$  phosphors. *Opt. Mater.* 2017, V. 66. P. 12-16.

131. Liu H., Zuo C., Liu Y., Gao G., Liu D., Wang T., Liu T., Zhang Y. Optical thermometry through infrared excited green upconversion of  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  phosphor. // J. Lumin. 2019. V. 207. P. 93–97.
132. K. W. Meert, V. A. Morozov, A. M. Abakumov, J. Hadermann, D. Poelman, P. F. Smet, Opt. Express 2014, 22, A961–A972.
133. Y. Gao, F. Huang, H. Lin, J. Zhou, J. Xu, Y. Wang, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 3139–3145.
134. M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid, Opt. Mater., 2011, 34, 12–18.
135. Lazoryak B.I., Efremov V.A. The characteristic features of the structure of  $\alpha$ - $\text{K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$  crystals. // Kristallog. 1981. V. 26. P. 464-472.

# Приложение

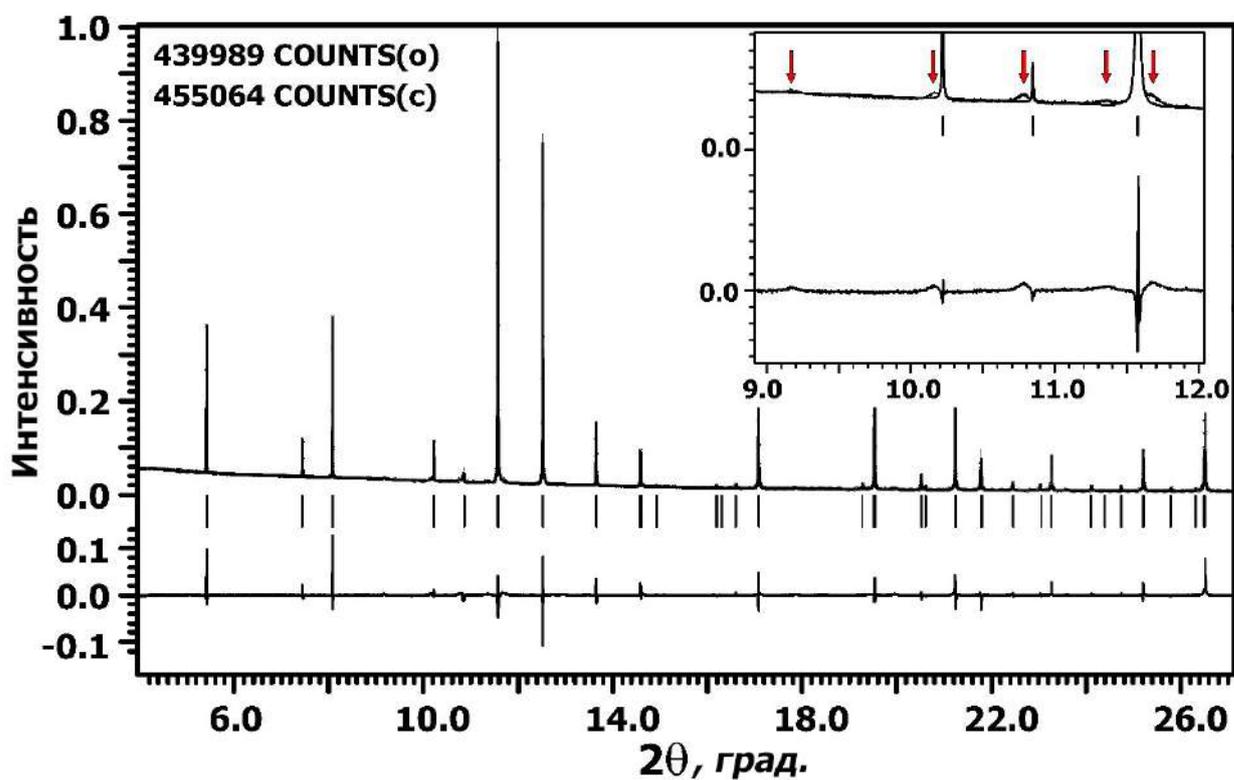


Рисунок П1 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограммы, полученной с использованием СИ, для структуры  $K_5Eu(MoO_4)_4$  в модели  $R\bar{3}m$ . Вертикальные полосы обозначают положения пиков брэгговских рефлексов. На вставке показана одна из частей профиля с особо широкими рефлексами (красные стрелки).

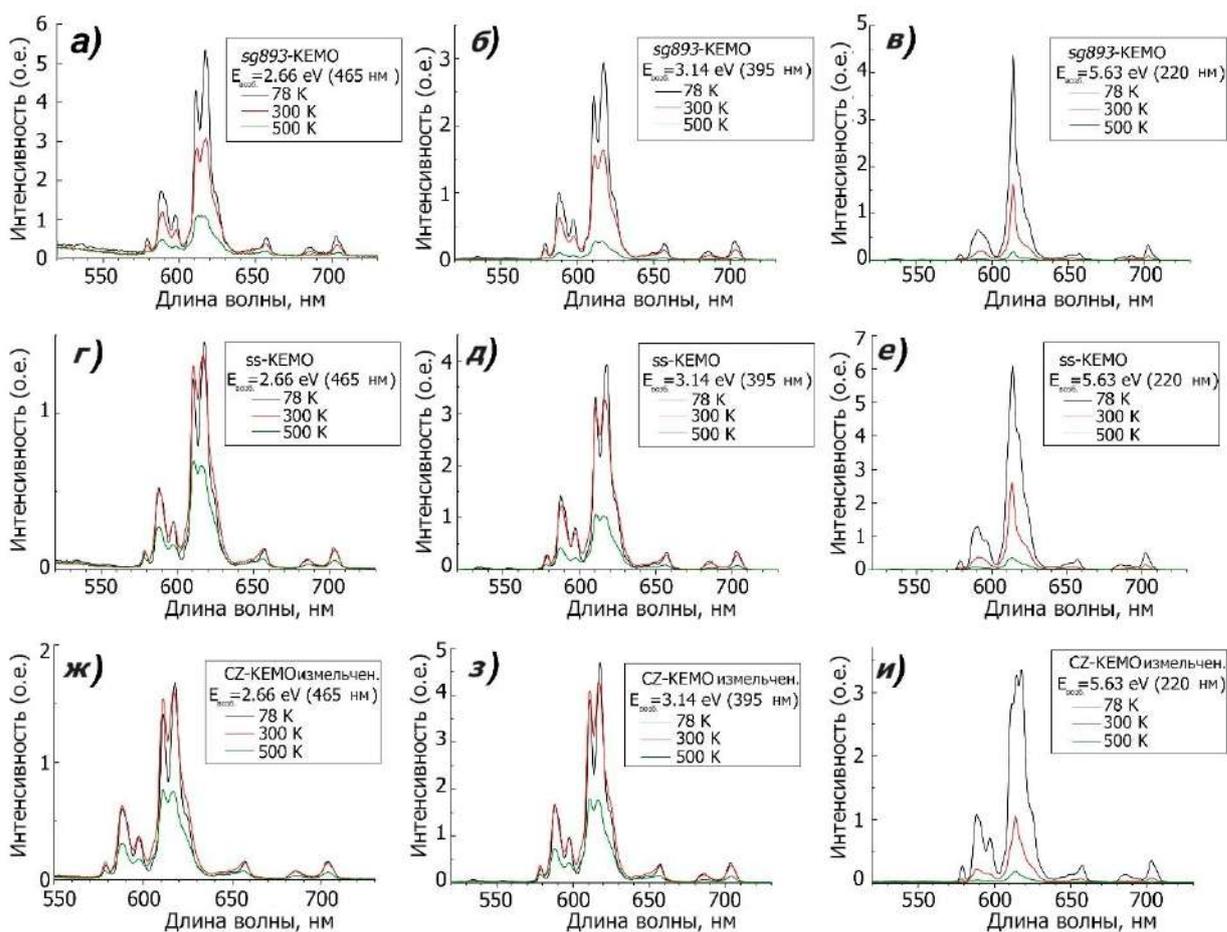


Рисунок П2 – Спектры излучения фотолуминесценции при температурах 78, 300 и 500 К  $sg893-K_5Eu(MoO_4)_4$  (а-в),  $ss-K_5Eu(MoO_4)_4$  (г-е) и измельченного кристалла (ж-и), измеренные при  $E_{возб} = 2.66$  эВ (а, г, ж); 3.14 эВ (б, д, з) и 5.63 эВ (в, е, и).