

На правах рукописи

Раскина Мария Владимировна

**КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ
ШЕЕЛИТА И ИХ СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент, в.н.с.
Морозов Владимир Анатольевич
(Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Евдокимов Анатолий Аркадьевич
(Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики)

кандидат геолого-минералогических наук, н.с.
Аксенов Сергей Михайлович
(ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН)

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 19 декабря 2014 г. в 14.00 на заседании Диссертационного Совета Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, аудитория 446.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, ком. 812) и на сайте Химического факультета www.chem.msu.ru. Автореферат размещен на сайте ВАК vak.ed.gov.ru.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
Д 501.001.51

к.х.н. Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы молибдаты и вольфраматы со структурой природного минерала шеелита (CaWO_4) находят все большее применение в современной технике благодаря возможности варьирования их физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне составов. Среди них найдены лазерные материалы, люминофоры, пьезо- и сегнетоэлектрики [1].

Особое внимание исследователей уделяется молибдатам и вольфраматам, содержащим люминесцентные элементы (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)) [2-8]. Эти светодиоды обладают существенными преимуществами по сравнению с обычными лампами накаливания и компактными люминесцентными лампами: они более долговечны, нехрупкие, потребляют меньше мощности и реже требуют утилизации. Однако, главным недостатком светодиодов, излучающих белый свет, является малая интенсивность свечения, обусловленная слабым свечением люминофора, испускающего свет в «красной» области спектра видимого света (610-740 нм). В настоящее время для получения белого света в неорганических WLED в основном используется матрица из трех люминофоров – синего, зеленого и красного, отличающихся между собой интенсивностью свечения (RGB матрица). Согласно работам [2-3] в качестве красного люминофора в коммерчески выпускаемых WLED используется $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, в качестве зеленого - $\text{ZnS}:(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$, в качестве синего - $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$. Однако, интенсивность свечения $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ в 8 раз ниже, чем для соответствующих зеленого и синего люминофоров, поэтому для получения белого света приходится использовать материал, содержащий 80% $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, 10% $\text{ZnS}:(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$ и 10% $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$. Увеличение интенсивности свечения люминофора, испускающего излучение в «красной» области спектра видимого света, позволит существенно увеличить светоотдачу WLED в целом. Поэтому, одним из фундаментальных исследований, направленным на преодоление этого недостатка, является поиск более эффективного, по сравнению с используемым в настоящее время, красного люминофора.

В качестве материалов, способных заменить $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ в светодиодах белого свечения, рассматриваются соединения с шеелитоподобной структурой, содержащие катионы Eu^{3+} , поскольку для некоторых из этих соединений интенсивность люминесценции в области $\lambda \sim 615-616$ нм (соответствующей «красной» области) сравнима или существенно превышает интенсивность люминесценции $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ [4]. Например, интенсивность люминесценции $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3:0.4Eu^{3+}$ сравнима с интенсивностью люминесценции $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, а интенсивность люминесценции $NaEu(WO_4)_2$ и $KGd_{0.75}Eu_{0.25}(MoO_4)_2$ выше по сравнению с $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ в 8.5 [5] и 3.5 [6] раза, соответственно. Также было показано, что интенсивность люминесценции шеелитоподобного соединения $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ в «красной» области спектра видимого света в 4 раза выше, чем интенсивность люминесценции коммерческого люминофора $CaS:Eu^{3+}$, используемого для производства WLED наряду с $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ [7]. При этом соединения со структурой шеелита достаточно просты в получении, термически стабильны и в отличие от $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ или $CaS:Eu^{3+}$ не деградируют под действием солнечного света [8].

Другим фактором, определяющим актуальность данной работы, являются кристаллографические особенности строения соединений с шеелитоподобной структурой, в частности катион-дефицитных соединений. Для соединений такого типа обнаружено формирование фаз с несоразмерно модулированной структурой [9], обусловленной частичным упорядочением катионов или катионных вакансий в кристаллической решетке. Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором контроля свойств данных соединений и позволяет создавать новые функциональные материалы. Например, исследования катион-дефицитных соединений $M_2Gd_4\Box(MoO_4)_7:Nd^{3+}$ ($M = Li, Na, \Box$ - катионная вакансия) со структурой шеелита показали перспективность их использования в качестве материалов для твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой [10-11].

Целью данной диссертационной работы является выявление влияния катионного и анионного состава на строение и физико-химические свойства катион-дефицитных соединений с шеелитоподобной структурой.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование особенностей упорядочения катионов и катионных вакансий в шеелитоподобной структуре катион-дефицитного соединения $\text{Na}_2\text{Gd}_4\text{□}(\text{MoO}_4)_7$ и изучение его проводящих характеристик вдоль различных направлений в кристалле;
- исследование образования катион-дефицитных твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$) с шеелитоподобной структурой и выявление влияния катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики;
- выявление условий образования твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$) в двух различных модификациях (катион-дефицитной α -модификации со структурой искаженного шеелита и нешеелитоподобной β' -модификации) и выявление влияния структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.

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

Впервые расшифрована несоразмерно модулированная структура $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, которая является первым примером (3+2)D несоразмерно модулированной структуры среди шеелитоподобных соединений. Впервые выявлено влияние замещения катионов Gd^{3+} на Eu^{3+} в катионной A -подрешетке и замещения Mo^{6+} на W^{6+} в анионной B -подрешетке шеелитоподобной структуры (ABO_4) на люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$). Впервые несоразмерно модулированная структура $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ расшифрована по данным, полученным методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

Впервые выявлено влияние типа структуры и замещения катионов Sm^{3+} на катионы Eu^{3+} на люминесцентные характеристики твердых растворов

$\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$). Впервые установлен различный вклад двух механизмов возбуждения люминесценции для твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$). Показано, что для α -модификаций $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ преобладающим механизмом возбуждения люминесценции является непосредственное возбуждение люминесцентных центров (катионов Eu^{3+}) при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм, в то время как для β' -модификаций преобладает другой механизм, основанный на возбуждении люминесцентных центров через перенос заряда от O^{2-} в MoO_4^{2-} группах к люминесцентным центрам (катионам Eu^{3+}) через связи $\text{Mo}-\text{O}$.

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

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

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

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

Положения, выносимые на защиту.

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

Публикации и апробация работы. Основное содержание работы изложено в 5 печатных работах (из них 2 статьи и тезисы 3 докладов). Материалы диссертации были представлены на 21-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014), 18-th International Symposium on Reactivity of Solids (ISRS) (Санкт-Петербург, 2014) и

международной конференции European Materials Research Society (EMRS) (Лилль, Франция, 2014).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или в соавторстве с другими исследователями в период 2010-2014 гг., включающие в себя: синтез всех исследованных образцов, их идентификацию (рентгенофазовый анализ), уточнение структур α - и β '- $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$) методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) и изучение физико-химических свойств (проводимости и люминесцентных свойств). Все результаты рентгеноструктурного анализа фаз с несоразмерно модулированной структурой и результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии были обработаны, обсуждены и интерпретированы при непосредственном участии автора.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы, списка сокращений и приложений. Диссертация изложена на 137 страницах печатного текста, содержит 79 рисунков и 14 таблиц, список цитируемой литературы включает 142 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Введение. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований. Кратко сформулированы положения, выносимые на защиту, научная новизна работы и ее практическая значимость, также указаны основные публикации по теме работы и методы исследований, использованные в ходе выполнения работы.

2. Обзор литературы. В обзоре литературы проведен анализ современного состояния исследований в области катион-дефицитных соединений со структурой шеелита, рассмотрены основные применения данных соединений, в частности, в качестве красных люминофоров для светодиодов, излучающих белый свет, описаны структурное многообразие соединений семейства шеелита ABO_4 (как стехиометрического состава $A:B = 1$, так и нестехиометрического - $A:B < 1$) и основные методы получения шеелитоподобных соединений (твердофазный синтез,

метод кристаллизации из собственного расплава (метод Чохральского) и др.). В данной главе подробно рассмотрены основные свойства соединений со структурой шеелита: оптические (лазерные и люминесцентные) свойства и ионная проводимость, а также описаны существующие предположения о влиянии катионных вакансий, образующихся в структуре шеелитоподобных соединений, катионного и анионного составов на их свойства. По результатам литературного обзора обоснованы актуальность работы и выбор объектов исследования.

3. Экспериментальная часть. Экспериментальная часть посвящена описанию методик выращивания монокристалла и синтеза твердых растворов, а также описанию условий проведенных исследований. Составы синтезированных образцов перечислены ниже:

1. Монокристалл $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ (для изучения свойств ионной проводимости было сделано 2 среза монокристалла с ориентациями (100) и (001), соответственно),
2. $\text{CaNd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0, 0.02, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$),
3. $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}, \text{W}$), ($x = 0, 0.02, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$),
4. $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($y = 0, 1, 2, 3, 4$),
5. $\alpha\text{-R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$), ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$),
6. $\beta'\text{-R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$), ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2$).

4. Результаты и их обсуждение

$\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$. В данном разделе представлены результаты изучения структуры и свойств монокристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$. Элементный состав выращенного монокристалла был подтвержден методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС). Исследования, проведенные методом электронной дифракции (ЭД), показали, что рефлексы, наблюдаемые на изображениях ЭД (рисунок 1) не могут быть проиндексированы в рамках стандартной 3D-кристаллографии, и для корректного индексирования рефлексов необходимо использовать 5 индексов Миллера $hklmn$, задаваемых дифракционным вектором $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$, с векторами модуляции $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.81\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{q}_2 \approx -0.81\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$. Так как компоненты векторов модуляции значительно отличались от рациональных значений, то структуру $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$

рассматривали как несомерно модулированную с $(3+2)D$ суперпространственной группой $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$.

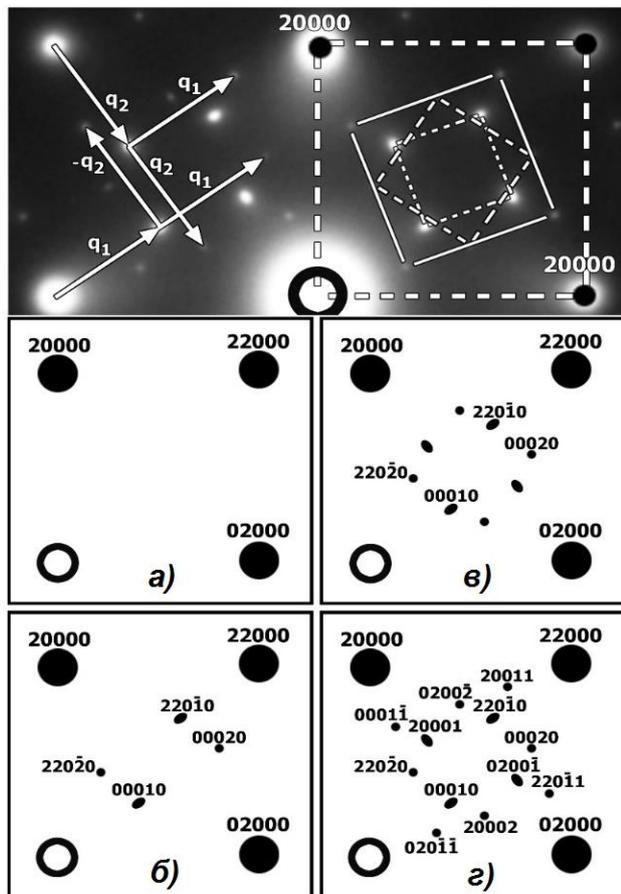


Рисунок 1 - $[001]^*$ изображения электронной дифракции для $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ и схемы индцирования $[001]^*$ изображений электронной дифракции:

(а) шеелита $CaWO_4$ ($I4_1/a$);

(б) несомерно модулированной $(3+1)D$ моноклинной структуры $I2/b(\alpha\beta 0)00$, известной для соединений $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ и $KNd(MoO_4)_2$;

(в) несомерно модулированной $(3+1)D$ моноклинной структуры $I2/b(\alpha\beta 0)00$ при дифракции двойников, повернутых на 90° ;

(г) несомерно модулированной структуры $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ с $(3+2)D$ тетрагональной суперпространственной группой $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$.

Расшифровка структуры $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ в суперпространственной группе $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$ была проведена по массиву данных, полученных при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Gemini R ($MoK\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, ω - θ сканирование). Координаты атомов в структуре $CaWO_4$ (пр. гр. $I4_1/a$) были использованы для расшифровки «средней» структуры $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ в пр. гр. $I\bar{4}$ в предположении, что позиции катионов Ca^{2+} в A -подрешетке статистически заняты катионами Na^+ и Gd^{3+} , а позиции катионов W^{6+} в B -подрешетке заняты катионами Mo^{6+} . В результате изменения пространственной группы с $I4_1/a$ на $I\bar{4}$, каждая атомная позиция в пр. гр. $I4_1/a$ разделилась на две позиции в пр. гр. $I\bar{4}$. Таким образом, «средняя» модель в структуре $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ осталась содержать в себе 2 позиции для катионов A ($M1$ и $M2$), статистически заселенными катионами $Na1$, $Gd1$, $Na2$ и $Gd2$, соответственно. При расшифровке структуры было использовано суммарное отношение $Na(Na1 + Na2):Gd(Gd1 + Gd2) = 1:2$, определенное по

результатам элементного анализа. Определение (3+2)D структуры $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ показало, что распределение катионов Na^+ и Gd^{3+} в *A*-подрешетке носит не статистический, как это считалось ранее, а частично упорядоченный характер, в то время как распределение катионных вакансий полностью упорядочено. На рисунке 2 представлена схема упорядочения катионов Gd^{3+} и Na^+ и катионных вакансий в (3+2)D структуре $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, полученная в программе DIAMOND. Расстояния в тетраэдрах MoO_4 , полученные в результате уточнения структуры, для связей Mo1 - O варьируются в диапазоне от 1.749(6) до 1.792(6) Å со средним значением 1.772(6) Å; для связей Mo2 - O в диапазоне 1.748(6)-1.802(6) Å со средним значением 1.772(6) Å; а углы O - Mo - O в диапазоне 104.9(3)-119.6(3)° со средними значениями 106.8 - 114.7°. Обе позиции M1 и M2 окружены 8 атомами кислорода. Интервал M-O расстояний для полиэдров M2 (от 2.373 до 2.565 Å) больше, чем для полиэдров M1 (от 2.379 до 2.563 Å), что связано с наличием вакансий в M1 позиции.

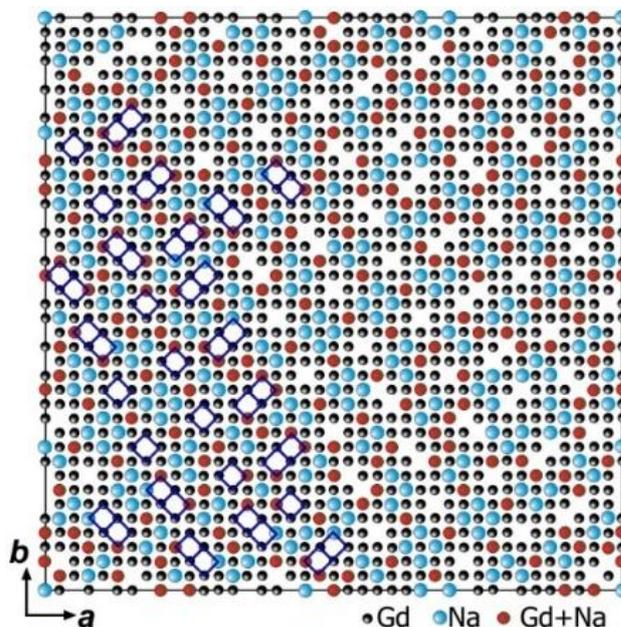


Рисунок 2 - Схема упорядочения катионов Gd^{3+} и Na^+ и вакансий в (3+2)D несоразмерно модулированной структуре $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$.

Калориметрические и дилатометрические исследования монокристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ показали, что при температуре ~855 К происходит фазовый переход I-ого рода типа смещения, при этом незначительная величина теплового эффекта свидетельствует о его близости к фазовому переходу II-ого рода. На рисунках 3-4 представлены соответствующие зависимости теплоемкости и относительного удлинения $\Delta L/L_0$ для монокристалла $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ от температуры.

Методом импедансной спектроскопии были исследованы проводящие характеристики образцов $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ вдоль различных направлений в кристалле (100) и (001).

Значения энергии активации проводимости были определены по тангенсу угла наклона прямой, полученной из графической зависимости $\ln\sigma T$ от $1000/T$, в соответствии с уравнением Аррениуса $E_a = d(\ln\sigma T)/dT \cdot k_B$ (k_B – константа Больцмана). При высоких температурах $T > 800$ К проводимость вдоль обоих направлений (001) и (100) практически одинаковая, причем при температуре ~ 855 К, близкой к температуре $T_{ф.п.}$, наблюдается излом, который, соответственно, также следует отнести к наличию именно этого фазового перехода. Рассчитанные энергии активации составили ~ 1.40 эВ после фазового перехода и ~ 1.64 эВ в диапазоне температур 800–850 К. При более низких температурах $T < 800$ К свойства проводимости для кристаллов с разной ориентацией немного отличаются, т.е. проявляется слабая анизотропия проводимости вдоль различных направлений в кристалле: $\sigma(001)/\sigma(100) \approx 1.5-2.5$ (в зависимости от температуры).

$CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ ($R = Gd, Nd; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$). В данном разделе представлены результаты изучения структуры и свойств твердых растворов $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$. Элементный состав $CaR_2(BO_4)_4$ ($R = Gd, Eu; B = Mo, W$) был подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX). Согласно данным РФА на рентгенограммах для всех твердых растворов $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ в малоугловой области наблюдались слабые сверхструктурные рефлексы, не описываемые в пространственной симметрии шеелита $I4_1/a$. Кроме того, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА)

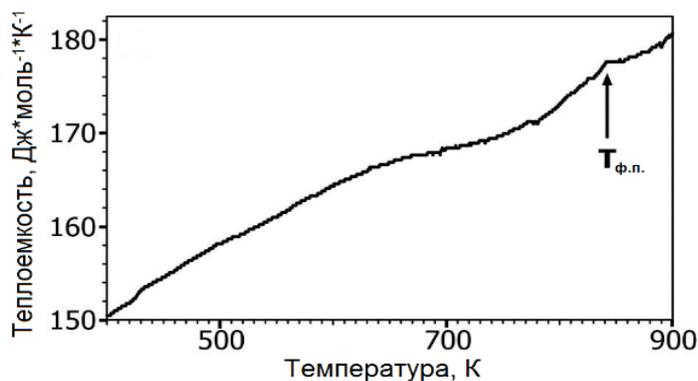


Рисунок 3 – Температурная зависимость теплоемкости $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$.

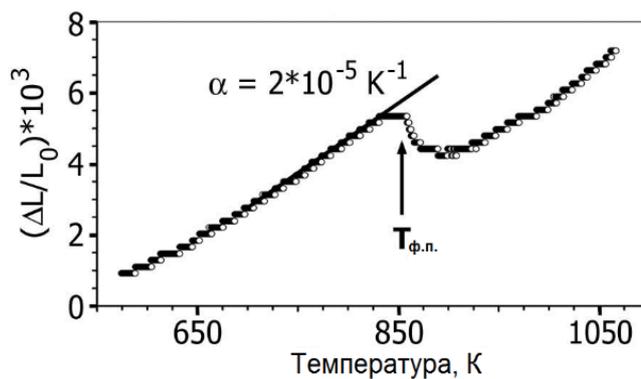


Рисунок 4 – Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta L/L_0$ ($L_0 = 0.531$ мм) $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$.

(рисунок 5) для $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ с $y > 2$ наблюдается моноклинное искажение исходной структуры шеелита и изменение пр. гр. с тетрагональной $I4_1/a$ на моноклинную $I2/b$.

Согласно данным электронной дифракции при замещении анионов MoO_4^{2-} на WO_4^{2-} в $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ происходит изменение структуры с (3+2)D тетрагональной на (3+1)D моноклинную. На рисунке 6 представлены $[001]^*$ и $[100]^*$ изображения ЭД для $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}, \text{W}$). Наличие

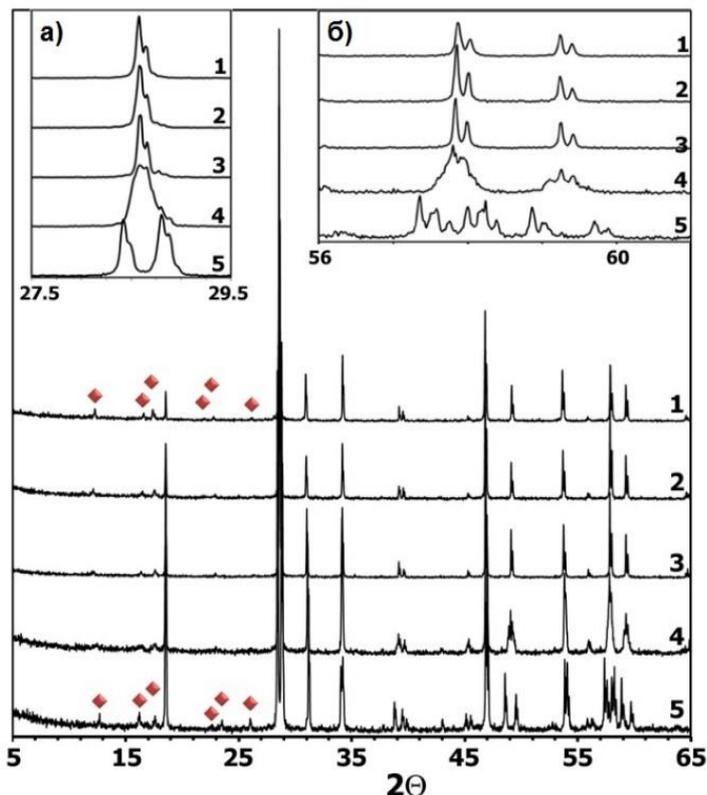


Рисунок 5 - Фрагменты рентгенограмм твердых растворов

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

сверхструктурных рефлексов, как и в случае соединения $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, свидетельствует о существовании дополнительной периодичности. Как можно увидеть, $[001]^*$ изображение ЭД для $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$

близко к аналогичному $[001]^*$ для $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ (рисунок 1). Однако, в отличие от $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, вращение вокруг направления $[00l]$ привело к исчезновению четных рефлексов $00l$: $l \neq 4n$, запрещенных условиями погасания для пр.гр. $I4_1/a$, но наблюдаемых на $[100]^*$ изображении ЭД. Появление данных рефлексов на $[100]^*$ изображении ЭД для $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ обусловлено явлением двойной дифракции, и, таким образом, (3+2)D суперпространственные группы отличны для структур $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$. Тем не менее, индцирование изображений электронной дифракции $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$, также как в случае $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, может быть сделано только с использованием индексов $hklmn$, задаваемых дифракционным вектором $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$ с векторами модуляции $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.82\mathbf{b}^*$ и $\mathbf{q}_2 \approx -0.82\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$, т.е. структура

$\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ является также несоразмерно-модулированной. Условия погасания $hklmn$: $h + k + l = 2n$ и $hk0mn$: $h, k = 2n$ соответствуют 3D пространственной группе $I4_1/a$ для основной структуры.

Отсутствие погасаний для сателлитных рефлексов $hklmn$ вместе с наблюдением условий погасания для основных рефлексов $hkl00$ (пр. гр. $I4_1/a$) определяет соответствие (3+2)D суперпространственной группе $I4_1/a$ $(\alpha, \beta, 0)00(-\beta, \alpha, 0)00$. В отличие от $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ на изображениях электронной дифракции для $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$

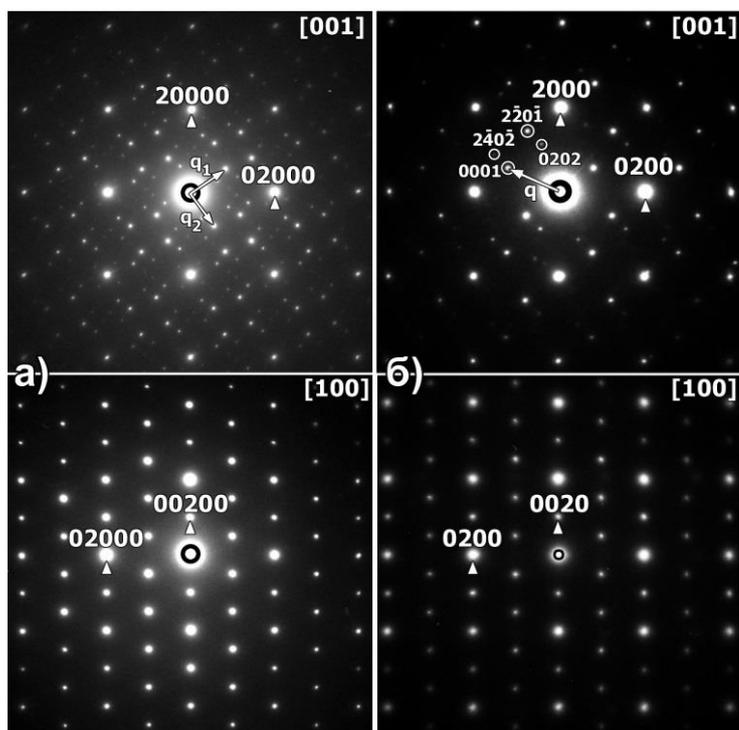


Рисунок 6 - $[001]^*$ и $[100]^*$ изображения электронной дифракции для $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}$ (а), W (б)).

наблюдается значительно меньшее количество сверхструктурных рефлексов (рисунок 6б). Индексирование изображений электронной дифракции $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ было сделано с использованием только 4 индексов $hklm$, задаваемых дифракционным вектором $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ с вектором модуляции $\mathbf{q} = 0.58(2)\mathbf{a}^* - 1.221(8)\mathbf{b}^*$. Условия погасания $hklm$: $h + k + l = 2n$ и $hk0m$: $h, k = 2n$ соответствуют (3+1)D суперпространственной группе $I2/b(\alpha, \beta, 0)00$.

Кристаллическая структура $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ была определена по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED). Результаты определения структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ представлены в Таблице 1. На рисунке 7 приведены ab проекция структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ и схема упорядочения катионов и катионных вакансий. Как можно увидеть, катионы и катионные вакансии в

Таблица 1 – Результаты определения структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ методом PED.

Пр.гр.	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
$a, \text{\AA}$	5.2365(2)
$b, \text{\AA}$	5.2629(2)
$c, \text{\AA}$	11.4547(4)
$\gamma, ^\circ$	91.152(2)
\mathbf{q}	$0.5615(3)\mathbf{a}^* - 1.2291(4)\mathbf{b}^*$

несоразмерно-модулированной (3+1)D структуре $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ полностью упорядочены, при этом колонки, содержащие катионные вакансии, образуют «димеры» и «тримеры» (на рисунке 7б отмечены красным и желтым цветом, соответственно).

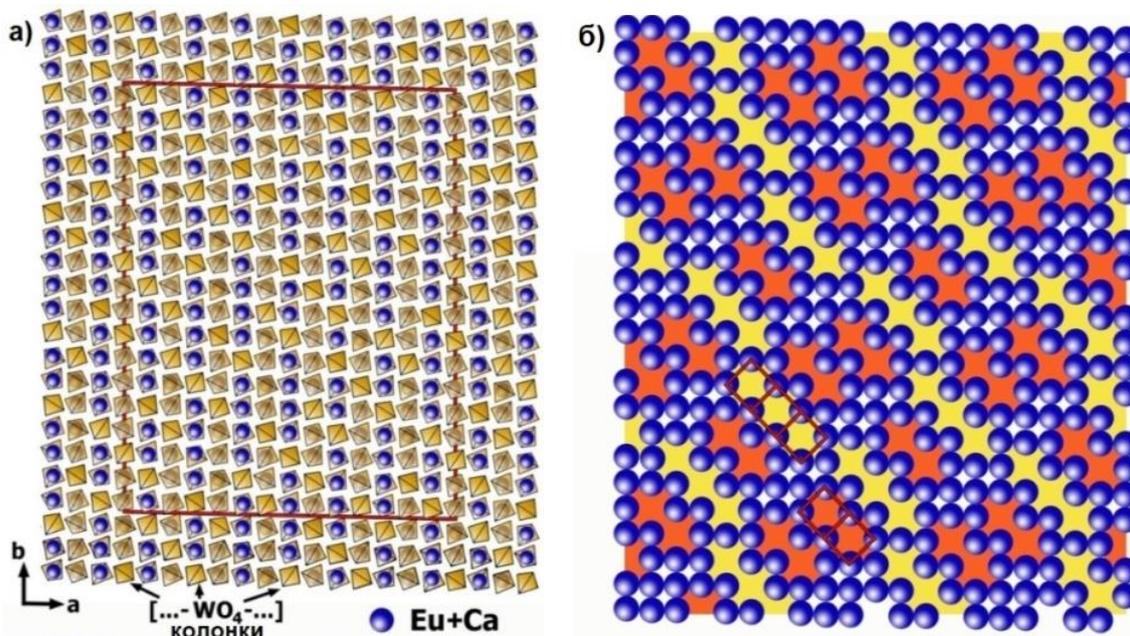


Рисунок 7 – ab проекция несоразмерно-модулированной (3+1)D структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ (а) и схема упорядочения катионов и вакансий в структуре (б).

Правильность определения структуры по методу PED была подтверждена методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM). На рисунке 8 приведено экспериментальное изображение HAADF-STEM для соединения $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ со вставкой соответствующего теоретического изображения HAADF-STEM, рассчитанного по данным структурного анализа. Как можно увидеть, контрастность пятен между этими двумя изображениями полностью совпадает.

В целом, следует отметить, что изучение структур катион-дефицитных твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ выявило тенденции в изменении характера структур при замещении Gd^{3+} на Eu^{3+} и Mo^{6+} на W^{6+} . Согласно полученным данным эти твердые растворы можно рассматривать как модельные системы, в которых можно контролировать характер несоразмерной модуляции структуры в зависимости от размера катиона, не изменяя при этом количество

катионных вакансий и средний заряд катионных подрешеток *A* и *B* в структуре шеелита. Замена меньшего по размеру катиона Gd^{3+} ($r = 1.053\text{\AA}$) на катион Eu^{3+} с большим радиусом ($r = 1.066\text{\AA}$) в катионной подрешетке *A* совершенно не влияет на характер модуляции структуры, тогда как, замещение Mo^{6+} на W^{6+} приводит к изменению характера модулированной структуры – с (3+2)D на (3+1)D. При этом радиусы катионов Mo^{6+} и W^{6+} практически не отличаются ($r(Mo^{6+}) = 0.41\text{\AA}$, $r(W^{6+}) = 0.42\text{\AA}$). Таким образом, можно сделать вывод, что ни размер катионов, ни заряд не являются единственной движущей силой для изменения характера модуляции. На основании проведенных исследований по изучению строения твердых растворов $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ можно сделать предположение, что различное поведение катионов Mo^{6+} и W^{6+} обусловлено различной электроотрицательностью и, соответственно, различной склонностью к образованию ковалентных связей с кислородом. Увеличение ковалентности некоторых связей Mo-O и W-O может компенсировать потерю вклада валентной связи (от соседней вакантной позиции в подрешетке *A*) в общей сумме валентных связей с атомами кислорода. Данные предположения были подтверждены в 2014 г. при уточнении структур катион-дефицитных соединений $CaEu_2(BO_4)_4$ ($B = Mo, W$) по массивам данных синхротронных рентгеновских экспериментов [12]. Согласно этой работе жесткость связей Mo-O или W-O в тетраэдрических группах MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} варьируется в зависимости от типа структуры и катионного упорядочения в подрешетке *A* структуры шеелита, и таким образом меняющаяся геометрия тетраэдрических групп BO_4 компенсирует взаимодействия между различными упорядочениями в *A*-подрешетке и изменение характера модуляции.

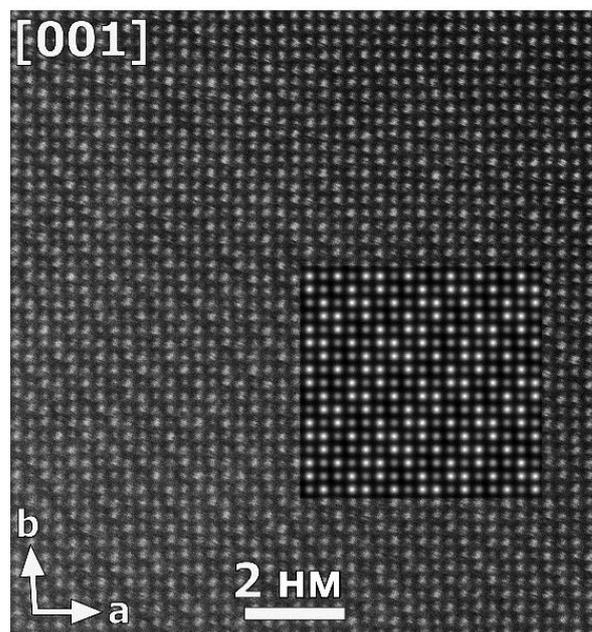


Рисунок 8 – [001] изображение HAADF-STEM для $CaEu_2(WO_4)_4$ со вставкой теоретического изображения HAADF-STEM, рассчитанного по данным определения структуры (размер фрагмента $7a \times 9b \times 1c$).

Исследование люминесцентных характеристик $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4(\text{WO}_4)_y$ показало, что свечение связано с переходами с ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) катионов Eu^{3+} , при этом наибольшей интенсивностью обладает переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, определяющий характерное красное свечение образцов ($\lambda_{\text{max}} \sim 616 \text{ нм}$). Отличие структур спектров люминесценции в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ для $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$, а именно только одного максимума для молибдатов и нескольких - для вольфраматов, позволило предположить существование нескольких вариаций кислородного окружения Eu^{3+} катионов (по-разному искаженных EuO_8 полиэдров) для структур твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$, что обусловлено различным упорядочением катионов и катионных вакансий в их структурах. В целом, изучение люминесцентных свойств твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}$) позволило выявить следующие закономерности влияния на них катионного и анионного состава (рисунок 9):

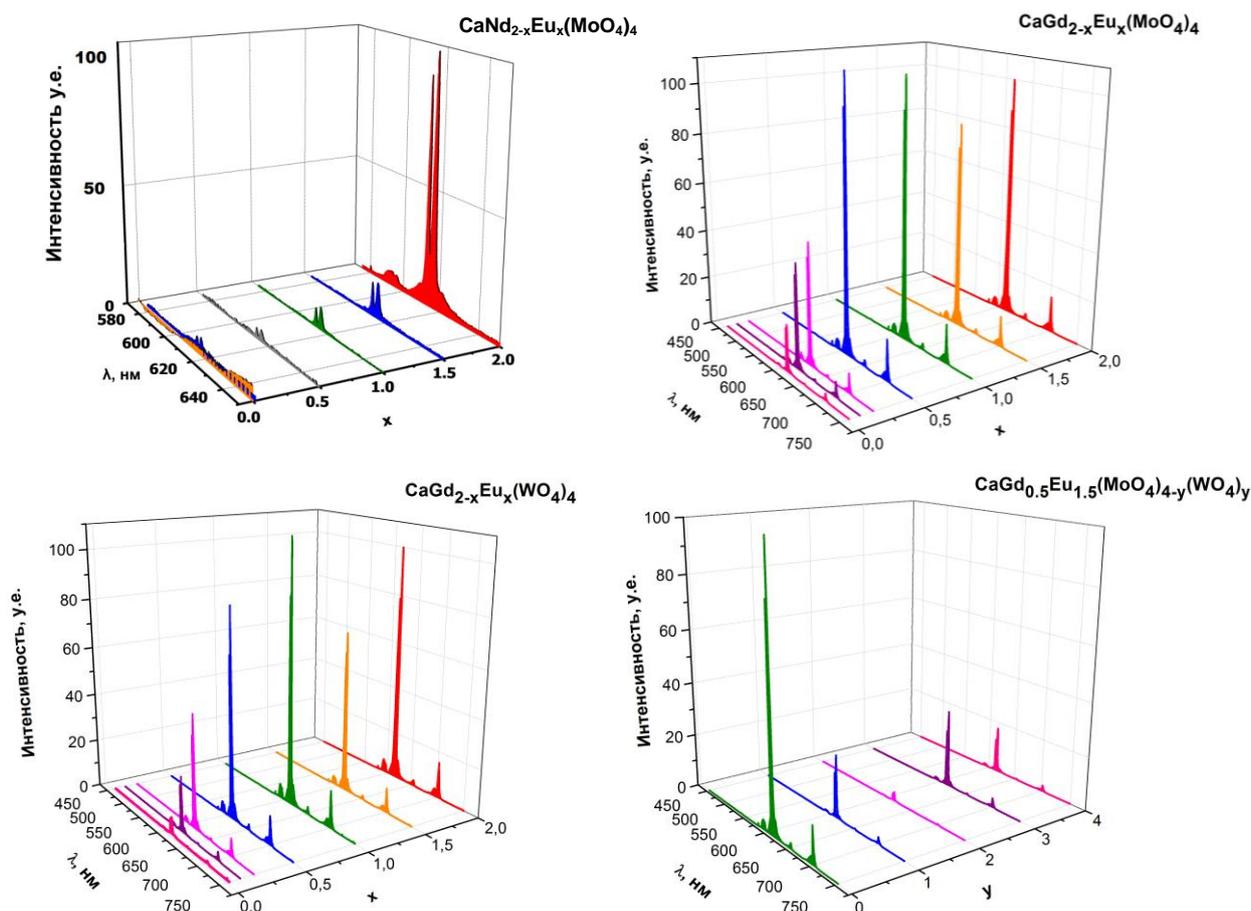


Рисунок 9. Спектры люминесценции твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4(\text{WO}_4)_y$ ($0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 4$, $R = \text{Nd}, \text{Gd}$).

1) увеличение концентрации Eu^{3+} при замещении катионов Nd^{3+} на катионы Eu^{3+} в твердых растворах $\text{CaNd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$ приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, что связано, по-видимому, с конкурентным поглощением энергии возбуждения люминесценции катионами Nd^{3+} .

2) максимумы интенсивности люминесценции в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ для твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}, \text{W}$) находятся при $x = 0.5$ и $x = 1$ для $B = \text{Mo}$ и $B = \text{W}$, соответственно. При этом замещение анионов MoO_4^{2-} на анионы WO_4^{2-} приводит к значительному снижению интенсивности люминесценции.

Таким образом, соединение $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_4$ является оптимальным составом среди твердых растворов $\text{CaR}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ($R = \text{Gd}, \text{Nd}; 0 \leq x \leq 2; 0 \leq y \leq 4$) для использования его в качестве красного люминофора в WLED.

$R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$). В данном разделе представлены результаты выявления условий образования твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$) в двух различных модификациях (моноклинной α - и орторомбической β'), уточнения их структуры и изучения их люминесцентных свойств. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta'(\beta)$ в соединениях $R_2(\text{MoO}_4)_3$ для $R = \text{Gd}$ является необратимым, тогда как для $R = \text{Eu}, \text{Sm}$ фазовый переход носит обратимый характер. По этой причине β' -модификации твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$) могут быть получены только резким охлаждением (закаливанием) из температуры синтеза (1293 К) в комнатную температуру. На рисунке 10 приведены фрагменты рентгенограмм для образцов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, полученных в различных условиях.

Рентгенографические исследования твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}, 0 \leq x \leq 2$), полученных при температуре 1023 К и 1293 К с последующим закаливанием, показали их изоструктурность моноклинной α - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (пр.гр. $C2/c$) и орторомбической β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $Pba2$), соответственно. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}$) увеличиваются с увеличением содержания большего по размеру редкоземельного катиона. Кроме того, для всех изученных твердых

растворов $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$, независимо от значения x , при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta'$ происходит значительное увеличение объема элементарной ячейки (~24%). Все полученные зависимости находятся в соответствии с эмпирическим правилом Вегарда.

Методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) было проведено исследование молибдатов α - и β' - $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Gd, Eu, Sm$) для подтверждения правильности выбора пространственных групп для уточнения их структур. Отсутствие заметного сигнала ГВГ (<0.02) для моноклинных α -фаз свидетельствует о наличии centrosymmetric пространственной группы и подтверждает выбор пр.гр. $C2/c$. Для аналогичных орторомбических модификаций сигнал ГВГ был отличным от нуля и соответствовал $I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2) \sim 53$ (Sm), ~ 70 (Eu), ~ 68 (Gd), что свидетельствовало о правильности выбора полярной пространственной группы $Pba2$.

Структуры α - $Gd_2(MoO_4)_3$ и β' - $Eu_2(MoO_4)_3$ были уточнены по массивам данных, полученным на синхротронной линии ID31 (г. Гренобль, Франция). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа структура α - $Gd_2(MoO_4)_3$ (рисунок 11а) мало отличается от структур других моноклинных шеелитоподобных соединений α - $R_2(MoO_4)_3$, и замещение трех катионов Ca^{2+} двумя катионами Gd^{3+} в структуре $CaMoO_4$ приводит к образованию катион-дефицитного соединения α - $Gd_2\Box(MoO_4)_3$ (\Box - катионная вакансия), в котором 1/3 катионных позиций в структуре свободны. Образующиеся катионные вакансии упорядочены вдоль направления $[110]$ в шеелитоподобной ячейке, так же как в других α - $R_2(MoO_4)_3$ фаз со структурой типа $Eu_2(WO_4)_3$. В свою очередь,

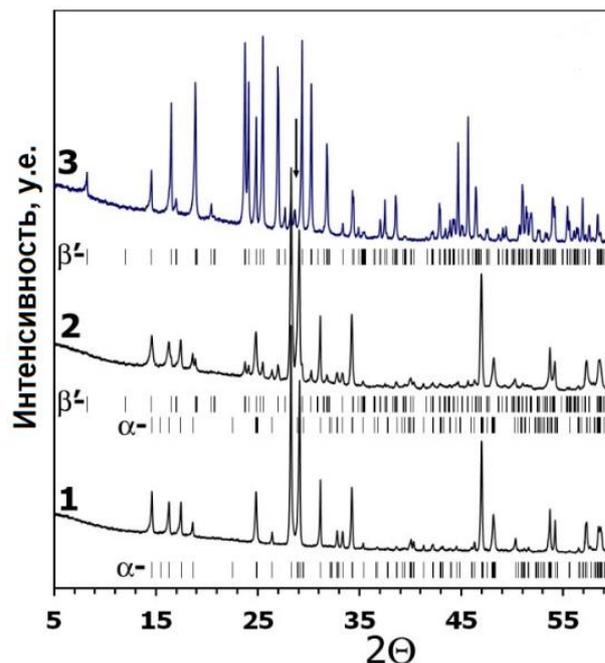


Рисунок 10. Фрагменты рентгенограмм α - (1, 2) и β' (3) - $Eu_2(MoO_4)_3$, полученных при 1023 K (1), 1293 K (2) и 1293 K с последующим закаливанием (3).

орторомбическая нешеелитоподобная структура β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рисунок 11б) также мало отличается от структур других орторомбических модификаций $R_2(\text{MoO}_4)_3$. При фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta'$ происходит изменение координационного полиэдра от RO_8 к RO_7 , и в отличие от α -модификации структура β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеет две позиции для Eu^{3+} (Eu1 и Eu2) и три позиции для Mo (Mo1, Mo2 и Mo3). Формулу орторомбической нешеелитоподобной β' -модификации также корректнее записывать как катион-дефицитную β' - $R_2\Box_2(\text{MoO}_4)_3$, поскольку в структуре также наблюдаются полости (\Box_1 и \Box_2). Эти полости образуются в слоях, перпендикулярных c -направлению, состоящих только из тетраэдров Mo_3O_4 . Каждый слой Mo_3O_4 чередуется с блоком $[\text{Eu}_2\text{Mo}_2\text{O}_8]_n$, образованным двумя слоями тетраэдров MoO_4 и Eu^{3+} в позициях Eu1 и Eu2. На рисунке 12 представлены [010] изображения HAADF-STEM для образца β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Яркость точек соответствует среднему заряду Z атомных колонок. Яркие линии соответствуют слоям Eu/Mo, при этом яркость слоев Mo меньше ($Z_{\text{Eu}} = 63$, $Z_{\text{Mo}} = 42$). Как можно увидеть, вдоль оси c в структуре наблюдается упорядоченное чередование двух неэквивалентных слоев, содержащих катионы Eu и Mo, и одного слоя, содержащего только катионы молибдена, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

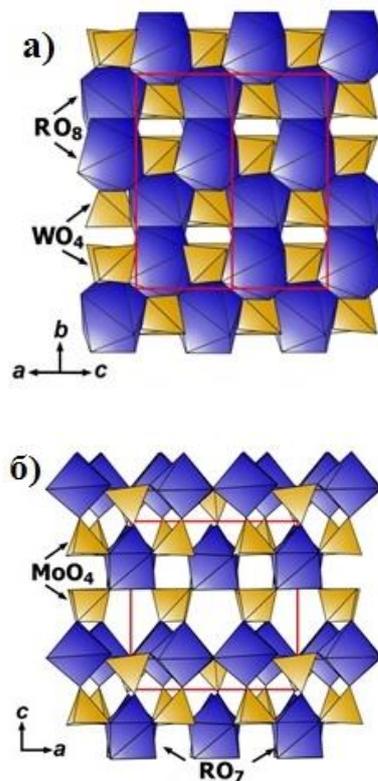


Рисунок 11.
Структуры α (а)- и β' (б)- $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Анализ спектров люминесценции твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}, 0 \leq x \leq 2$) показал, что люминесценция, также как и в случае твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$, связана с переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) катиона Eu^{3+} , причем наибольшей интенсивностью также обладает переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, определяющий характерное красное свечение образцов ($\lambda_{\text{max}} \sim 616 \text{ nm}$). Установлено, что увеличение концентрации Eu^{3+} при замещении катионов Sm^{3+} на Eu^{3+} в твердых растворах $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Максимум интенсивности

люминесценции независимо от структурного типа наблюдается в диапазоне концентраций $1.75 \leq x \leq 2$. Уменьшение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации катионов Eu^{3+} в твердых растворах $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ с $x = 1.75$ до $x = 2$, по-видимому, связано с эффектом концентрационного тушения. Для твердых растворов $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ максимум интенсивности люминесценции находится в диапазоне $0.5 < x < 1.75$, в то время как для орторомбических β' -модификаций такого эффекта не возникает: увеличение концентрации катионов Eu^{3+} приводит, в целом, к монотонному увеличению интенсивности люминесценции. Оптимальным составом среди твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Gd}, \text{Sm}, 0 \leq x \leq 2$) для использования его в качестве красного люминофора в WLED является соединение $\alpha\text{-Gd}_{0.75}\text{Eu}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$.

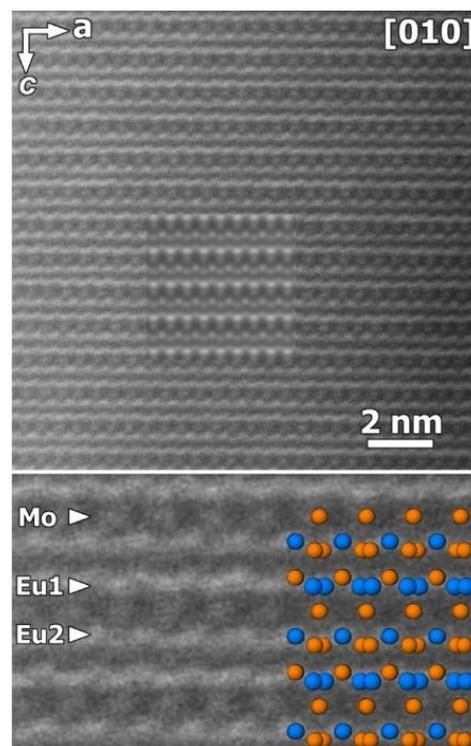


Рисунок 12. Изображения HAADF-STEM образца β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Оранжевым цветом отмечены атомы Mo, голубым – Eu.

На рисунке 13 представлены спектры возбуждения люминесценции α - и β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$, снятых при $\lambda_{\text{em}} = 616$ нм. Как можно увидеть, для $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ наибольшая интенсивность возбуждения люминесценции наблюдается в области перехода ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ($\lambda_{\text{max}} \sim 395$ нм), в то время как для β' -модификации максимум интенсивности люминесценции приходится на широкую полосу поглощения с максимумом в области $\lambda_{\text{max}} \sim 270$ нм. Согласно литературным

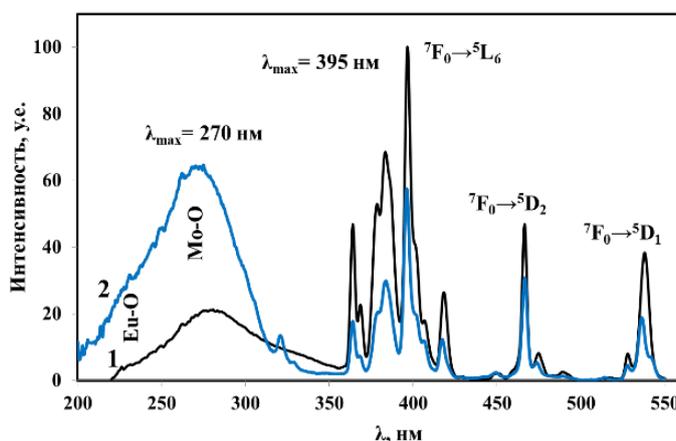


Рисунок 13. Спектры возбуждения люминесценции α -(1) и β' - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\lambda_{\text{em}} = 616$ нм.

данным эта полоса соответствует полосам поглощения, характеризующим перенос

заряда через связи $O^{2-} - Eu^{3+}$ и перенос заряда от O^{2-} в MoO_4^{2-} к люминесцентным центрам через связи $Mo-O$. Таким образом, на основании сравнения спектров возбуждения люминесценции был сделан вывод о наличии и разном вкладе для α - и β' - $Eu_2(MoO_4)_3$ двух принципиально разных механизмов возбуждения люминесценции: 1) непосредственное возбуждение люминесцентных центров (катионов Eu^{3+}) и 2) через перенос заряда от O^{2-} в MoO_4^{2-} группах к люминесцентным центрам по связям $Mo-O$. В связи с этим для твердых растворов β' - $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ также были сняты спектры люминесценции при $\lambda_{ex} = 270$ нм. Согласно прилученным данным максимум интенсивности люминесценции так же, как и при $\lambda_{ex} = 395$ нм, наблюдается в диапазоне концентраций $1.75 \leq x \leq 2$, однако, свечение люминофоров при $\lambda_{ex} = 270$ нм происходит значительно интенсивнее (~ 1.5 раза). Таким образом, перенос заряда от O^{2-} в MoO_4^{2-} группах к люминесцентным центрам через связи $Mo-O$ играет значительную роль в улучшении люминесцентных характеристик в молибдатных системах с орторомбической структурой.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на примере монокристалла $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$, выращенного методом Чохральского, среди шеелитоподобных соединений **обнаружено** формирование $(3+2)D$ несоразмерно модулированной структуры. **Выявлены** особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в $(3+2)D$ структуре $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$.
2. **Выявлено** наличие у $Na_2Gd_4(MoO_4)_7$ фазового перехода I-ого рода типа смещения, близкого к фазовому переходу II-ого рода, и методом импедансной спектроскопии **установлено** существование анизотропии проводимости по направлениям векторов c и a элементарной ячейки кристалла.
3. **Выявлено** влияние катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов $CaR_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ ($R = Gd, Nd$) ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 4$). Впервые, на примере $CaEu_2(WO_4)_4$, несоразмерно модулированная структура **расшифрована** по методу дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

4. **Выявлены** условия образования твердых растворов $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = Sm, Gd$) в двух различных модификациях: моноклинной α -модификации со структурой искаженного шеелита и орторомбической β' -модификации с нешеелитоподобной структурой, и **выявлено** влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.
5. **Выявлен** характер фазовых переходов I-ого рода из моноклинной α - в орторомбическую β' -модификацию для $R_2(MoO_4)_3$ ($R = Eu, Gd, Sm$): для $Eu_2(MoO_4)_3$ и $Sm_2(MoO_4)_3$ $\alpha \leftrightarrow \beta'$ переход является обратимым, для $Gd_2(MoO_4)_3$ $\alpha \rightarrow \beta'$ переход носит необратимый характер.
6. **Установлен** различный вклад двух принципиально разных механизмов возбуждения люминесценции $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ($R = Sm, Gd$) в зависимости от типа структуры:
 - непосредственное возбуждение люминесцентных центров (Eu^{3+}), предпочтительное для моноклинных α -модификаций ($\lambda_{ex} = 395$ нм);
 - возбуждение через перенос заряда от O^{2-} в MoO_4^{2-} к катионам Eu^{3+} по связям Mo-O, предпочтительное для β' -модификаций ($\lambda_{ex} = 270$ нм).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный – Ленинград: Наука, 1986.
2. Neeraj S. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $NaM(WO_4)_{2-x}(MoO_4)_x:Eu^{3+}$ ($M = Gd, Y, Bi$) / S. Neeraj, N. Kijima, A. Cheetham // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Т. 387 – № 1-3 – 2–6с.
3. Li L. Synthesis and luminescent properties of high brightness $MRE(MoO_4)_2:Eu^{3+}$ ($M = Li, Na, K; RE = Gd, Y, Lu$) red phosphors for white LEDs / L. Li, J. Zhang, W. Zi, S. Gan, G. Jia, H. Zou, X. Xu // Solid State Sci. – 2014. – Т. 29 – 58–65с.
4. He X. Luminescent properties and application of Eu^{3+} -activated $Gd_2(MoO_4)_3$ red-emitting phosphor with pseudo-pompon shape for solid-state lighting / X. He, M. Guan, Z. Li, T. Shang, N. Lian, Q. Zhou // J. Rare Earths – 2010. – Т. 28 – № 6 – 878–882с.

5. Shao Q. Photoluminescence studies of red-emitting $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ as a near-UV or blue convertible phosphor / Q. Shao, H. Li, K. Wu, Y. Dong, J. Jiang // *J. Lumin.* – 2009. – T. 129 – № 8 – 879–883c.
6. Yi L. $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ as a promising red phosphor for light-emitting diode application / L. Yi, L. Zhou, Z. Wang, J. Sun, F. Gong, W. Wan, W. Wang // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – T. 10 – № 1 – 208–213c.
7. Haque M.M. Luminescent properties of Eu^{3+} activated $M\text{La}_2(\text{MoO}_4)_4$ based ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$ and Ca) novel red-emitting phosphors / M. M. Haque, D.-K. Kim // *Mater. Lett.* – 2009. – T. 63 – № 9-10 – 793–796c.
8. Cao F.B. Investigation of red-emission phosphors $(\text{Ca},\text{Sr})(\text{Mo},\text{W})\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ crystal structure, luminous characteristics and calculation of $\text{Eu}^{3+} {}_5\text{D}^0$ quantum efficiency / F.B. Cao, L.S. Li, Y.W. Tian, Y.J. Chen, X.R. Wu // *Thin Solid Films* – 2011. – T. 519 – 7971–7976c.
9. Morozov V.A. Influence of the Structure on the Properties of $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$ Red Phosphors / V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, O.I. Lebedev, N. Gauquelin, J. Verbeeck, J. Hadermann, G. Van Tendeloo // *Chem. Mat.* – 2014. – T. 26 – 3238 – 3248c.
10. Wang Z. Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ crystal / Z. Wang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2011. – T. 509 – № 6 – 2815–2818c.
11. Zhu H. Polarized spectral characterization and laser demonstration of $\text{Nd}^{3+}:\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ crystal / H. Zhu, Y. Lin, Y. Chen, X. Gong, Q. Tan, L. Zundu, Y. Huang // *J. Appl. Phys.* – 2007. – T. 102 – № 6 – 063104c.
12. Abakumov A.M. Cation Ordering and Flexibility of the BO_4^{2-} Tetrahedra in Incommensurately Modulated $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ($B = \text{Mo}, \text{W}$) Scheelites / A.M. Abakumov, V.A. Morozov, A.A. Tsirlin, J. Verbeeck, J. Hadermann // *Inorg. Chem.* – 2014. – T. 53 – 9407–9415c.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin B., Sinitsyn V., Khasanov S., Kudrenko E., Raskina M., Lebedev O., Van Tendeloo G. « $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties» // *Inorganic Chemistry* – 2012. – T.51 – № 9 – 5313–5324c.

2. Morozov Vladimir A., Anne Bertha, Katrien Meert, Senne Van Rompaey, Dmitry Batuk, Martinez Gerardo T., Sandra Van Aert, Smet Philippe F., Raskina Maria V., Dirk Poelman, Abakumov Artem M., Joke Hadermann «Incommensurate Modulation and Luminescence in the $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{4(1-y)}(\text{WO}_4)_{4y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) Red Phosphors» // Chemistry of Materials – 2013. – Т.25 – 4387–4395с.
3. Maria V. Raskina, Anastasiya Pavlenko, Vladimir A. Morozov, Artem M. Abakumov, Joke Hadermann «Crystal structure and luminescent properties of $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$) ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$) Red Phosphors» // International Symposium on the Reactivity in Solids ISRS-18, 9-13 June 2014, Saint-Petersburg, Russia. P. 181-182.
4. Раскина М.В., Морозов В.А., Абакумов А.М. «Влияние структуры и катионного состава на люминесцентные характеристики $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Gd}$)» // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2014», 7-11 апреля 2014 г., Москва, Россия. С. 23
5. Maria V. Raskina, Vladimir A. Morozov, Katrien Meert, Artem Abakumov, Joke Hadermann «Incommensurate Modulation and Luminescence in the $\text{CaGd}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}(\text{MoO}_4)_{4(1-y)}(\text{WO}_4)_{4y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) Red Phosphors» // European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting, 26-30 May 2014, Lille, France. P. J-30.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Тираж 150 экземпляров
Отпечатано в типографии
Москва, 2014 год