

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

**На правах рукописи**

**МОРОЗОВ ВЛАДИМИР АНАТОЛЬЕВИЧ**

**СТРУКТУРНЫЕ МОДУЛЯЦИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА В  
ГРУППАХ ШЕЕЛИТА И ПАЛЬМЕРИТА**

Специальность 02.00.21 –химия твердого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	19
1.1. Двойные молибдаты со структурами пальмиерита и шеелита	
1.1.1. Структурные типы шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ) и пальмиерита ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ )	19
1.1.2. Двойные молибдаты редкоземельных элементов со структурами пальмиерита и шеелита	22
1.1.2.1. Фазообразование в системах $M_2\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $M = \text{Li, Na, Ag, K; R} = \text{PЗЭ}$ )	23
1.1.3. Особенности строения двойных молибдатов одновалентных и PЗЭ катионов без катионных вакансий	25
1.1.3.1. Молибдаты $M_5R(\text{MoO}_4)_4$ ( $M = \text{Na, K; R}=\text{PЗЭ, Bi, Y}$ )	25
1.1.3.2. Молибдаты $\text{Li}_7R_3(\text{MoO}_4)_8$ ( $R=\text{PЗЭ, Bi, Y}$ )	30
1.1.3.3. Молибдаты $MR(\text{MoO}_4)_2$ ( $M = \text{Li, Na, Ag, K; R}=\text{PЗЭ, Bi, Y}$ )	31
1.1.4. Катион-дефицитные молибдаты $(A',A'')_n[(B',B'')\text{O}_4]_m$ (отношение $(A'+A''):(B'+B'')<1$ )	36
1.1.4.1 Простые молибдаты $R_2(\text{MoO}_4)_3$	36
1.1.4.2 Катион-дефицитные шеелиты $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $M = \text{Na, K; R}=\text{PЗЭ}$ )	40
1.1.4.3 Катион-дефицитные шеелиты $A^{2+}_{1-1.5x}R^{3+}_x\square_{0.5x}\text{MoO}_4$ ( $A^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}; R=\text{PЗЭ}$ )	41
1.2. Оптические свойства соединений со структурой пальмиерита и шеелита	44
1.2.1. Лазерные свойства	44
1.2.2. Люминесцентные свойства Eu-содержащих молибдатов, со структурами пальмиерита и шеелита.	45
1.2.2.1. Люминесцентные свойства составов без катионных вакансий	46
1.2.2.2. Люминесцентные свойства катион-дефицитных составов $(A',A'')_n[(B',B'')\text{O}_4]_m$	53

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ	59
2.1. Характеристика исходных веществ	59
2.2. Методы получения	59
2.2.1. Получение поликристаллических образцов	59
2.2.2. Получение монокристаллов	61
2.3. Методы исследования	62
2.3.1. Дифракционные методы.	62
2.3.1.1. Рентгенофазовый анализ	62
2.3.1.2. Рентгеноструктурный анализ	63
2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия (электронная дифракция (ЭД), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), электронная дифракция и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF STEM)).	64
2.3.3. Методы элементного анализа	65
2.3.4. Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ)	65
2.3.5. Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования (ДСК)	66
2.3.6. Спектроскопические методы	66
2.3.6.1. Люминесцентная спектроскопия	66
2.3.6.2. Спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения (EELS-спектроскопия)	68
2.3.6.3. Спектроскопия развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (EXAFS-спектроскопия)	68
ГЛАВА 3. ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА $K_5Yb(MoO_4)_4$ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА	69
3.1. Генерация второй гармоники (ГВГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	69
3.2. Рентгеновская и электронная дифракции	70
3.3. Рентгеноструктурный анализ $\alpha$ - и $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$	75

3.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и модель структуры несоразмерно-модулированной $\beta$ -фазы	81
3.5. Определение структуры $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$	86
3.6. Особенности несоразмерно-модулированной структуры $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .	88
Глава 4. ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $KR(MoO_4)_4$ ( $R = Nd, Sm, Eu$ ) СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА	91
4.1. Двойные молибдаты $KR(MoO_4)_4$ ( $R = Nd, Sm$ )	91
4.1.1. Электронная дифракция	91
4.1.2. Уточнение кристаллической структуры $KNd(MoO_4)_2$	93
4.1.3. Особенности несоразмерно-модулированной структуры $KNd(MoO_4)_2$ и причины ее модуляции	95
4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	103
4.1.5. Уточнение кристаллической структуры $KSm(MoO_4)_2$	105
4.1.6. Сравнение структур $KR(MoO_4)_2$ ( $R = Nd, Sm$ )	114
4.2. Полиморфные модификации $KEu(MoO_4)_4$	116
4.2.1. Рентгеновская и электронная дифракции	116
4.2.2. Уточнение кристаллических структур полиморфных модификаций $KEu(MoO_4)_2$	121
4.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия	128
4.2.4. Особенности строения полиморфных модификаций $KEu(MoO_4)_2$	129
4.2.5. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для полиморфных модификаций $KEu(MoO_4)_2$	134
Глава 5. КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА	137
5.1. Семейство фаз $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ с (3+1)-мерной несоразмерно модулированной структурой	137
5.2. (3+2)-мерная несоразмерно-модулированная структура $Na_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$	148
5.2.1. Электронная дифракция для $Na_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$	148
5.2.2. Определение кристаллической структуры $Na_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$	151
5.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	157

для $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$	
5.3. Строение фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )	159
5.3.1. Определение кристаллических структур фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )	159
5.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )	164
5.3.3. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )	173
5.4. Твердые растворы $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ )	177
5.4.1. Рентгеновская дифракция	177
5.4.2. Электронная дифракция	179
5.4.3. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ по данным электронной дифракции с прецессией электронного пучка (PED)	181
5.4.4. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) по данным синхротронных экспериментов	185
5.4.5. Просвечивающая электронная микроскопия (HAADF-STEM) для $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ )	189
5.4.6. Влияние замещения анионов и катионов на строение твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ ) и соединений $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ )	190
5.5. Твердые растворы $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )	197
5.5.1. Температурные и нелинейно-оптические свойства $R_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd},$ $\text{Eu}, \text{Sm}$ )	197
5.5.2. Рентгеновская дифракция	199
5.5.3. Электронная дифракция	201
5.5.4. Уточнение структуры $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в соразмерно-модулированном представлении	205
5.5.5. Уточнение кристаллических структур $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$	210
5.5.6. Просвечивающая электронная микроскопия (HRTEM и HAADF-STEM)	214

5.5.7. EXAFS-спектроскопия	216
5.5.8. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для $R_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}$ )	217
Глава 6. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ	221
6.1. Люминесцентные свойства полиморфных модификаций $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_4$	222
6.2. Люминесцентные свойства $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$	228
6.3. Люминесцентные свойства твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ )	236
6.4. Люминесцентные свойства твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )	247
Глава 7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	255
7.1. (3+n)-мерная кристаллография для соединений со структурой пальмиерита	257
7.2. (3+n)-мерная кристаллография для соединений со структурой шеелита	259
ВЫВОДЫ	264
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	266
ПРИЛОЖЕНИЯ	296

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

<b>pc-WLED (<i>phosphor-converted WLED</i>)</b>	светодиод, излучающий белый свет, на основе люминофоров, преобразующих энергию излучения полупроводника
<b>РЗЭ</b>	редкоземельные элементы
<b>EDX (<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)</b>	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
<b>ЭД</b>	электронная дифракция
<b>TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)</b>	просвечивающая электронная микроскопия
<b>HRTEM (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)</b>	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
<b>HAAFD-STEM (<i>High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)</b>	сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах
<b>PED (<i>precession electron diffraction</i>)</b>	дифракция электронов с прецессией электронного пучка
<b>EELS (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)</b>	Спектроскопия потерь энергии электронов
<b>RGB (<i>red-green-blue</i>)</b>	красный, зеленый и синий люминофоры
<b>WLED (<i>white light emitted diode</i>)</b>	светодиод, излучающий белый свет
<b>ГВГ</b>	генерация второй оптической гармоники
<b>ДСК</b>	дифференциальная сканирующая калориметрия
<b>СЭМ</b>	сканирующая электронная микроскопия
<b>WDXRF (<i>wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy</i>)</b>	рентгеновская флуоресцентная спектроскопия с волновым детектором
<b>ТГ</b>	термогравиметрия

<b>УФ</b>	<i>ультрафиолет</i>
<b>Спектры ВЛ</b>	<i>спектры возбуждения люминесценции</i>
<b>Спектры ФЛ</b>	<i>спектры фотолюминесценции</i>
<b>ICP-OES (<i>optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP plasma) excitation sources</i>)</b>	<i>оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой</i>
<b>EXAFS-спектроскопия</b>	<i>Спектроскопия развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей</i>
<b>PDF (<i>Powder Diffraction File</i>) JCPDS ICDD (<i>International Center Diffraction Data</i>)</b>	<i>Рентгеновская База данных для поликристаллических образцов Международного Центра Дифракционных Данных</i>
<b>ICSD (<i>Inorganic Crystal Structure Data Base</i>)</b>	<i>База данных структур неорганических соединений</i>
<b>CT (<i>charge transfer</i>)</b>	<i>перенос заряда</i>
<b>CIE (<i>International Commission on Illumination</i>)</b>	<i>Международная комиссия по освещению</i>



## ВВЕДЕНИЕ

### Состояние проблемы и актуальность темы

В настоящее время особый интерес академической и прикладной науки вызывают так называемые твердотельные активные материалы, обладающие полифункциональными свойствами и/или допускающие изготовление из них изделий с применением ионного обмена, кристаллизации из стеклообразного состояния и других высокотехнологичных методов. В частности, к веществам, являющихся основной для получения таких материалов, можно отнести сложнооксидные соединения молибдена и вольфрама, которые благодаря возможности варьирования их составов, физико-химических, электрофизических и оптических характеристик в широком диапазоне находят применение в современной технике.

Так, большое количество работ посвящено изучению сложных оксидов молибдена и вольфрама с общей формулой  $A_xB_y(XO_4)_z$  со структурами шеелита ( $CaWO_4$  [1] и пальмиерита ( $K_2Pb(SO_4)_2$  [2]). Среди соединений указанных структурных типов найдены лазерные материалы, люминофоры, пьезо- и сегнетоэлектрики [3]. Например, для детекторов Большого Адронного Коллайдера в России выращено около 80000 кристаллов  $PbWO_4$  общей массой около 93 тонн. Кроме практического использования, значительные возможности варьирования элементного и количественного состава (отношения  $x:y:z$ ) делают молибдаты и вольфраматы  $A_xB_y(XO_4)_z$  удобными модельными объектами для решения принципиальных задач химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, а именно, выявления взаимосвязи состав-структура-свойства.

Особое внимание исследователей к молибдатам и вольфраматам, содержащим люминесцентные элементы (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), обусловлено возможностью их использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)), обладающих, наряду с исключительной стабильностью, люминесценцией в широком интервале длин волн. WLED представляет собой компактную люминесцентную лампу, отличающуюся от других источников света: 1) высокой надежностью, длительным

сроком службы (от 3 до 100 тыс. часов); 2) высоким КПД (расходует на 80% меньше электроэнергии, чем обычная лампа накаливания), 3) нечувствительностью к перепадам напряжения; 4) практически не нагревается при работе.

В 1923 году советский физик Олег Лосев обнаружил электролюминесценцию полупроводникового перехода. Первые светодиоды, использующие этот принцип, так и называли — «Losev Light» (свет Лосева). Первый синий светодиод был создан в 1971 Яковом Панчечниковым. Сочетание диода на основе GaN (излучение в «голубой» области видимого спектра) и YAG:Ce люминофора (испускание в «желтой» области видимого спектра), впервые предложенное Нобелевским лауреатом по физике 2014 г. Суджи Накамурай [4-6] для создания «белого» света, в настоящее время является основным, широко используемым методом для производства светодиодов. Однако ввиду отсутствия испускания в «красной» области спектра свет таких диодов некомфортен для восприятия человеком, что существенно затрудняет их широкое применение.

Другой тип светодиодов может быть создан при использовании трехцветных люминофоров, излучающих синий, зеленый и красный свет (RGB матрица) после возбуждения излучением в ближней УФ области (360–410 нм) люминофора на основе InGaN. Современные трехцветные люминофоры для InGaN-LED чипов представляют собой сочетание  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  для красного,  $ZnS:(Cu^+, Al^{3+})$  для зеленого и  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  для синего света [7]. К сожалению, красный люминофор  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  не может эффективно поглощать ближнее УФ излучение, и яркость его свечения в 8 раз меньше, чем синего и зеленого люминофоров. Поэтому для создания эффективного WLED необходимо использовать смесь, содержащую 80 % красного, 10 % зеленого и 10 % синего люминофора. Увеличение интенсивности свечения люминофора, испускающего излучение в «красной» области спектра видимого света, позволит существенно увеличить светоотдачу WLED в целом. По этой причине в настоящее время в мире ведется активный поиск эффективных красных люминофоров для создания WLED, характеризующихся высокой стабильностью, компактностью, высокой эффективностью люминесценции при возбуждении ближним УФ, большим временем жизни и низкой стоимостью.

В последнее десятилетие мировой рынок светодиодов быстро расширяется. Темпы роста рынка светодиодов по оптимистическим прогнозам развития мировой экономики в данный момент оцениваются на уровне 20–25% в год, по пессимистичным прогнозам – на уровне 5–6%. Похожая ситуация ожидается и на российском рынке. Основными движущими силами рынка WLED являются: популяризация применения светодиодов в осветительных приборах и устройствах; развитие рынка мобильных устройств (телефоны, ноутбуки и т.п.); снижение цен на продукцию при улучшении потребительских свойств самих светодиодов. С развитием светодиодных технологий, способных в перспективе превзойти ряд других технологий отображения информации, также связывают будущее рынков электронно-бытовых устройств. Светодиоды, предоставляющие возможности создания прозрачных и гибких дисплейных панелей, а также разработки гибридных устройств, использующих органические электронные компоненты, концентрируют на себе внимание крупнейших компаний отрасли, в том числе General Electric, Philips, Osram.

Большое количество люминесцентных материалов, содержащих редкоземельные катионы, предлагаются как альтернатива сульфидным и оксосульфидным люминофорам. Соединения, содержащие катионы  $\text{Eu}^{3+}$  со структурами шеелита и пальмиерита, в настоящее время рассматриваются как перспективные красные люминофоры для трехцветных WLED. Например, интенсивность максимального пика излучения ( $\sim 626$  нм) у  $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$  в 8.5 раз больше, чем у  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  [8], при исключительно высокой термической стабильности вольфрамата. Похожие результаты получены для других «красных» люминофоров:  $\text{KGd}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_{4.5}\text{Li}_{0.5}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{NaMY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  и др.

Другим фактором, определяющим актуальность данной работы, являются кристаллографические особенности строения соединений со структурой шеелита и пальмиерита, делающих их перспективными материалами для использования в качестве красных люминофоров трехцветных WLED. Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором контроля свойств данных соединений и позволяет создавать новые

функциональные материалы на их основе. 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 [9-10]. Замещение  $3Ca^{2+}$  на  $2R^{3+}$  ( $R$  = редкоземельные катионы) в структуре  $CaBO_4$  ( $B = W, Mo$ ) также приводит к образованию катионных вакансий в кристаллической решетке. Изучение люминесцентных свойств  $CaLa_{0.6}Eu_{1.4}(MoO_4)_4$ , где вакантны 25% катионных позиций, показало, что интенсивность красной люминесценции близка к интенсивности люминесценции коммерческого люминофора  $CaS:Eu^{2+}$  [11].

Очень часто на рентгенограммах соединений структурных типов шеелита и пальмиерита наблюдаются слабые сверхструктурные рефлексы, природа возникновения которых неясна: например, на рентгенограммах  $K_5Nd(MoO_4)_4$  [12] и  $LiEu_{1-x}Bi_x(WO_4)_2$  ( $x = 0.05-0.25$ ) [13] со структурами пальмиерита и шеелита, соответственно. Таким образом, соединения данных структурных типов требуют изучения строения на более глубоком уровне с использованием не только дифракционных методов, но и методов просвечивающей электронной микроскопии. Однако, несмотря на то, что распределение катионов и анионов оказывает решающее влияние на многие функциональные характеристики соединений, и знание этого необходимо для установления взаимосвязи «состав – структура – свойства», до настоящей работы реальное строение многих представителей указанных структурных типов не было установлено. В то же время очевидно, что главным фактором для решения проблемы взаимосвязи является чрезвычайная сложность строения данных объектов, и, прежде всего, установление особенностей реального распределения катионов и анионов в структуре.

### **Цели и задачи работы**

Цель данной работы заключалась в выявлении влияния катионного и анионного состава молибдатов и вольфраматов со структурами шеелита и пальмиерита на их строение и физико-химические свойства; определении «реальной» структуры полученных соединений и распределения катионов и

анионов по позициям структуры; развитию метода  $(3+n)$ -мерного формализма, то есть применению подходов  $(3+n)$ -мерной кристаллографии для определения «реальной» структуры.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- определение особенностей упорядочения катионов в двойных молибдатах  $KR(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) со структурой шеелита; влияния условий получения полиморфных модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)$  и характера упорядочения катионов  $\text{K}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в их структурах на люминесцентные свойства;
- выявление особенностей упорядочения катионов и катионных вакансий в катион-дефицитных фазах с шеелитоподобной структурой и влияния катионного и анионного состава на их люминесцентные характеристики; выявление корреляции параметров, характеризующих люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$ , с отдельными структурными элементами;
- выявление особенностей упорядочения катионов в пальмиеритоподобных структурах полиморфных модификаций двойного молибдата калия и иттербия  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  со структурой пальмиерита.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с планами научных исследований, проводимых на химическом факультете МГУ, и на отдельных этапах была поддержана грантами РФФИ (08-03-00593 и 12-03-00124, 15-03-07741).

### **Научная новизна**

- 1) Впервые установлены «реальные» структуры 19 соединений с пальмиеритной и шеелитной структурой. Показано формирование  $(3+1)$ - и  $(3+2)$ -мерных несоразмерно модулированных структур в семействах пальмиерита и шеелита. Расшифрован ряд  $(3+1)$ - и  $(3+2)$ -мерных несоразмерно модулированных структур, выявлены особенности упорядочения катионов или катионов/катионных вакансий в зависимости от катион-анионного состава.
- 2) Установлен несоразмерно-модулированный характер  $\beta$ -модификации  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  и определены особенности распределения катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в пальмиеритоподобных структурах полиморфных модификаций  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , выявлены причины структурной модуляции в  $\beta$ - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ .

- 3) Показано влияние условий получения фаз  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) на особенности распределения катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  в структуре, в том числе на люминесцентные свойства Eu-содержащих полиморфных модификаций.
- 4) Определено влияние замещения  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в катионной *A*-подрешетке и замещения  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{W}^{6+}$  в анионной *B*-подрешетке шеелитоподобной структуры ( $\text{ABO}_4$ ) на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ). Впервые несоразмерно модулированная структура  $\text{CaEu}_2\text{□}(\text{WO}_4)_4$  определена на основании данных, полученных методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка. Определены особенности распределения катионов и катионных вакансий в структурах  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) по синхротронным рентгеновским данным.
- 5) Выявлено две движущих силы структурной модуляции: 1) упорядочение катионов в структурах пальмиерита и шеелита и 2) количество и упорядочение катионных вакансий в шеелитах.
- 6) Предложен ряд составов на основе молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита для использования его в качестве «красного» люминофора в WLED.
- 7) На примере  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  установлено, что шеелиты являются новым классом неорганических соединений, которые можно применять в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.

#### **Практическая значимость результатов**

Полученные экспериментальные данные, представления о закономерностях фазообразования и выявленные особенности кристаллохимии сложных молибдатов со структурами пальмиерита и шеелита вносят теоретический и практический вклад в неорганическую химию и химию твердого тела. Рентгенографические данные по 25 (всего более 300) молибдатам и вольфраматам включены в базу данных ICDD PDF-2 и найдут применение при изучении фазовых равновесий в сложнооксидных системах. Кристаллографические данные для 19 структур (всего 103) включены в Базу Данных Структур Неорганических Кристаллов (ICSD).

Полученные результаты определения структур несоразмерно-модулированных фаз в структурных семействах пальмиерита и шеелита с использованием (3+1)- и (3+2)-мерных суперпространственных групп существенно дополняют знания о кристаллическом состоянии вещества и развивают теоретические основы (3+n)-мерного формализма для определения кристаллических структур. Методика систематического уточнения структуры  $KSm(MoO_4)_2$  используется в качестве примера в руководстве по уточнению структур аперриодических кристаллов в международных комплексах программ JANA2000 и JANA2006.

Расшифровка несоразмерно модулированных структур указанных соединений с использованием (3+n)-мерного формализма позволила выявить особенности упорядочения катионов и катионных вакансий в структурах. Формирование и упорядочение катионных вакансий являются новыми факторами для контроля структуры и свойств соединений с шеелитоподобной структурой.

Найденные зависимости интенсивности люминесценции Eu-содержащих соединений с шеелитоподобной структурой в области, соответствующей переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  катиона  $Eu^{3+}$  ( $\lambda_{max} \sim 616$  нм), от их катионного и анионного состава показали перспективность использования данных соединений в качестве красных люминофоров. Показано, что шеелиты являются новым классом неорганических соединений, которые могут быть использованы в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе можно рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.

### **Методы исследований**

В данной работе для характеристики и исследования физико-химических свойств использованы методы рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа (по монокристалльным данным и синхротронным данным для поликристаллических образцов), рентгенофлуоресцентной спектроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), методы просвечивающей электронной микроскопии (сканирующей просвечивающей

электронной микроскопии (STEM), микроскопии высокого разрешения (HRTEM), электронной дифракции (ЭД), спектроскопии потерь энергии электронов (EELS)), метод дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED), люминесцентной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, метод генерации второй оптической гармоники и др.

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

1. Данные по определению и уточнению структур трех полиморфных модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  со структурой пальмиерита, в том числе несоразмерно модулированной структуры  $\beta$ -фазы; установление роли второй координационной сферы для катионов  $K^{1+}$  и  $Yb^{3+}$  в образовании несоразмерно-модулированных пальмиеритоподобных структур.
2. Результаты определения несоразмерно модулированных структур стехиометрических двойных молибдатов  $KR(MoO_4)_4$  ( $R = Nd, Sm, Eu$ ), особенности распределения катионов  $K^+$  и  $R^{3+}$  в структурах; результаты влияния условий получения, типа структуры и упорядочения  $K^+$  и  $Eu^{3+}$  в полиморфных модификациях  $KEu(MoO_4)_4$  на их люминесцентные характеристики;
3. Влияние катионного состава (концентрации вакансий и катионов  $Eu^{3+}$ ) на структуру и люминесцентные свойства фаз переменного состава  $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}MoO_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ ), корреляция между количеством  $Eu^{3+}$ -димеров в структуре и параметрами, характеризующими люминесценцию  $Eu^{3+}$  ( $Q_{L}^{Eu}$ ,  $Q_{Eu}^{Eu}$ ,  $\tau_{obs}$ ).
4. Результаты влияния катионного и анионного составов на люминесцентные характеристики твердых растворов  $CaGd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) с катион-дефицитной шеелитоподобной структурой; результаты расшифровки несоразмерно модулированных шеелитоподобных структур  $CaEu_2(BO_4)_4$  ( $B = Mo, W$ ) с использованием  $(3+n)D$  формализма;
5. Результаты влияния катионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях: катион-дефицитной  $\alpha$ -фазы со структурой искаженного шеелита и нешеелитоподобной  $\beta'$ -фазы.



б. Новый класс неорганических соединений, который может быть использован в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.

Совокупность выполненных в работе исследований, сформулированных и обоснованных научных положений может быть классифицирована как существенный **вклад в развитие нового научного направления** – установление взаимосвязи «состав – структура – свойства» для соединений с аperiодическими (несоразмерно модулированными) структурами через развитие метода  $(3+n)$ -мерного формализма и подходов  $(3+n)$ -мерной кристаллографии для определения «реальной» структуры материалов.

#### **Личный вклад соискателя**

В цикле исследований, составляющих диссертационную работу, автору принадлежит выбор направлений, разработка и реализация экспериментальных подходов, интерпретация и обобщение результатов. Основная экспериментальная часть работы выполнена лично автором. Часть экспериментальных исследований выполнялась при участии сотрудника кафедры химической технологии и новых материалов Раскиной М.В., защитившей под руководством автора кандидатскую диссертацию, а также при участии студентов, выполнявших дипломные работы. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или в соавторстве с другими исследователями в период 2003-2015 гг.

Часть экспериментальных исследований выполнена с сотрудниками института физики твердого тела РАН г. Черноголовка, Байкальского института природопользования СО РАН г. Улан-Удэ, ИМЕТ РАН, Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Университета г. Антверпен (Бельгия), Университета г. Гент (Бельгия), университета г. Кан (Франция), Федеральной политехнической школы г. Лозанна (Швейцария), Института физики Чешской академии наук.

#### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на 9 международных и национальных симпозиумах и конференциях, в том числе

Всероссийских научных чтениях с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения чл.-к. АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007), 12-ом Международном симпозиуме “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (Сочи, 2009), VI национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2011), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2012, 2015), 18-th International Symposium on Reactivity of Solids (ISRS) (Санкт-Петербург, 2014), международной конференции “European Materials Research Society (EMRS)” (Лилль, Франция, 2014), 23-ем Конгрессе и Генеральной Ассамблее международного союза кристаллографов (IUCr 2014) (Монреаль, 2014), 17-ом Международном симпозиуме “Порядок, беспорядок и свойства оксидов” (Сочи, 2014) и 5-ом Международном семинаре по фотолюминесценции в редких землях: фотонных материалов и устройств (PRE’14) (Сан Себастьян, 2014).

### **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность и глубокую признательность своим коллегам с кафедры химической технологии и новых материалов, и прежде всего из лаборатории технологии функциональных материалов, а также соавторам из других научно-исследовательских институтов и университетов: д.ф.-м.н. В.В. Синицыну, к.ф.-м.н. С.С. Хасанову, д.ф.-м.н. С.З. Шмураку и к.т.н. Б.С. Редькину (Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН)); д.х.н. Е.Г. Хайкиной, О.М. Басович (Байкальский институт природопользования СО РАН), д.ф.-м.н. В.В. Михайлину, к.ф.-м.н. А.Ю. Романенко (Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова), к.х.н. Абакумову А.М., проф. С. Амелинксу, проф. Й. Хадерманн, М.Д. Россел, проф. Г. Ван Тенделоо, проф. Й. Вербеку (лаборатория EMAT, Университет г. Антверпен (Бельгия)); К.В. Меерт, проф. Д. Поелману, проф. П. Ф. Смету (Университет г. Гент); к.ф.-м.н. И.О. Лебедеву (Университет г. Кан); д.ф.-м.н. Аракчееву А.В., Ф. Паттисону, проф. Г. Шапьюи (Федеральная политехническая школа г. Лозанна); проф. В. Петричеку (Институт физики Чешской академии наук).

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Двойные молибдаты со структурами пальмиерита и шеелита

#### 1.1.1. Структурные типы шеелита $\text{CaWO}_4$ и пальмиерита $(\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2)$

Природный минерал шеелит (англ. *Scheelite*) – вольфрамат кальция ( $\text{CaWO}_4$ ), один из немногих природных вольфраматов. Шеелит не признавался как новый минерал до 1821 года, пока это не доказал немецкий минералог *Карл Ц. фон Леонгард* и дал ему название в честь шведского химика *К. В. Шееле*, первым показавшего, что этот минерал содержит новый химический элемент. Включения шеелита достаточно часто встречали шведские углекопы, и так как минерал обладает достаточно большой плотностью ( $5.9\text{-}6.12 \text{ г/см}^3$ ), они называли его «tung sten», т.е. «тяжелый камень» [14], что собственно и дало название химическому элементу - вольфраму (англ. *Tungsten*).

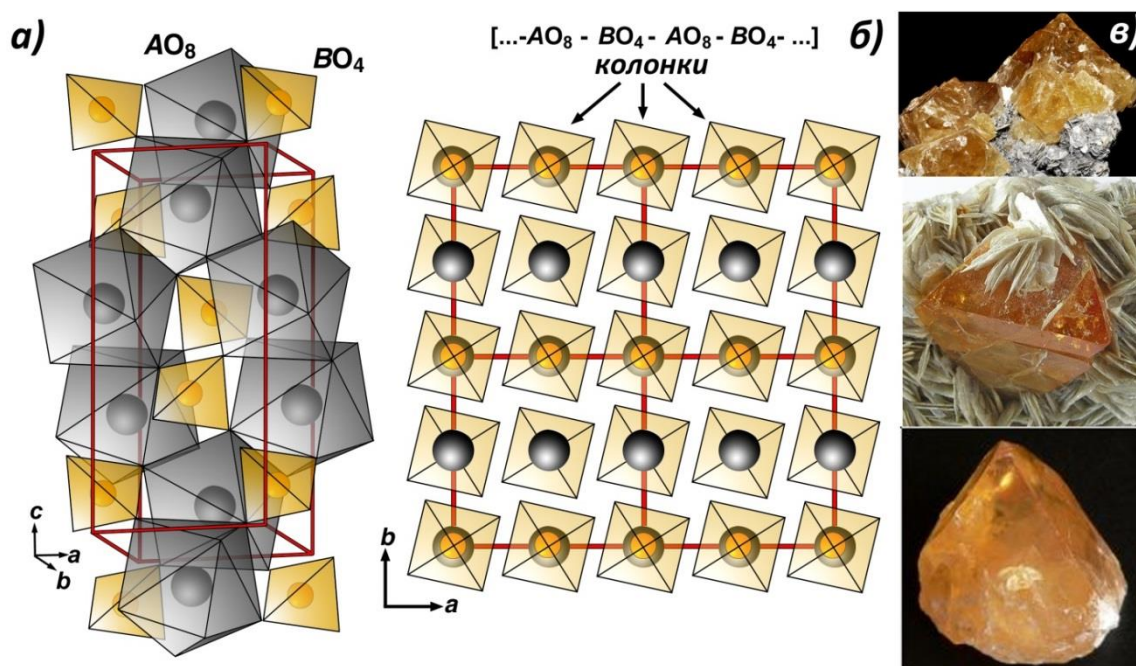


Рисунок 1 – Полиэдрическое представление (а) и  $ab$  проекция (б) структуры шеелита, изображения природных кристаллов шеелита (в)

Шеелит кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4_1/a$ ) [1]. В структурном типе шеелита кристаллизуется большое количество соединений общей формулой  $\text{ABO}_4$ , где  $A$  и  $B$  – катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру. Например,  $\text{KReO}_4$  [15] и  $\text{AgIO}_4$  [16] ( $A^+$  и  $B^{7+}$ ),  $\text{CdMoO}_4$  [17] и  $\text{CaMoO}_4$  ( $A^{2+}$  и  $B^{6+}$ ),  $\text{BiVO}_4$  [18] и  $\text{LaNbO}_4$  [19] ( $A^{3+}$  и  $B^{5+}$ ),  $\text{ZrGeO}_4$  [20] ( $A^{4+}$  и  $B^{4+}$ ).

Структура шеелита построена из полиэдров  $AO_8$  и тетраэдров  $BO_4$  соединенных через общие вершины, при этом вдоль оси  $c$  формируются анион-катионные колонки [...- $AO_8$ - $BO_4$ -...] (рисунок 1а,б).

Структура  $CaWO_4$  – каркасная. Восьмивершинники  $CaO_8$  связываются между собой по ребрам, причем каждый полиэдр оказывается сопряженным с четверкой соседних  $CaO_8$ . Для структуры характерен специфический закон чередования катионов: в плоскостях, параллельных квадратным граням катионного кубооктаэдра, наблюдается упорядочение атомов  $Ca$  и  $W$ . Каждый катион окружен четырьмя такими же катионами по тетраэдру и восемью катионами другого элемента по остальным вершинам кубооктаэдра. В результате такого взаимного размещения компактных кислородных сеток возникает дифференциация катионного окружения [3]. В плоскостях, параллельных квадратным граням катионного кубооктаэдра, наблюдается шахматное упорядочение атомов кальция и вольфрама (рисунок 1б).

Природный минерал пальмиерит (англ. *Palmierite*) – сульфат калия и свинца ( $K_2Pb(SO_4)_2$ ), открытый в 1907 г., назван в честь итальянского физика *Luigi Palmeri*.

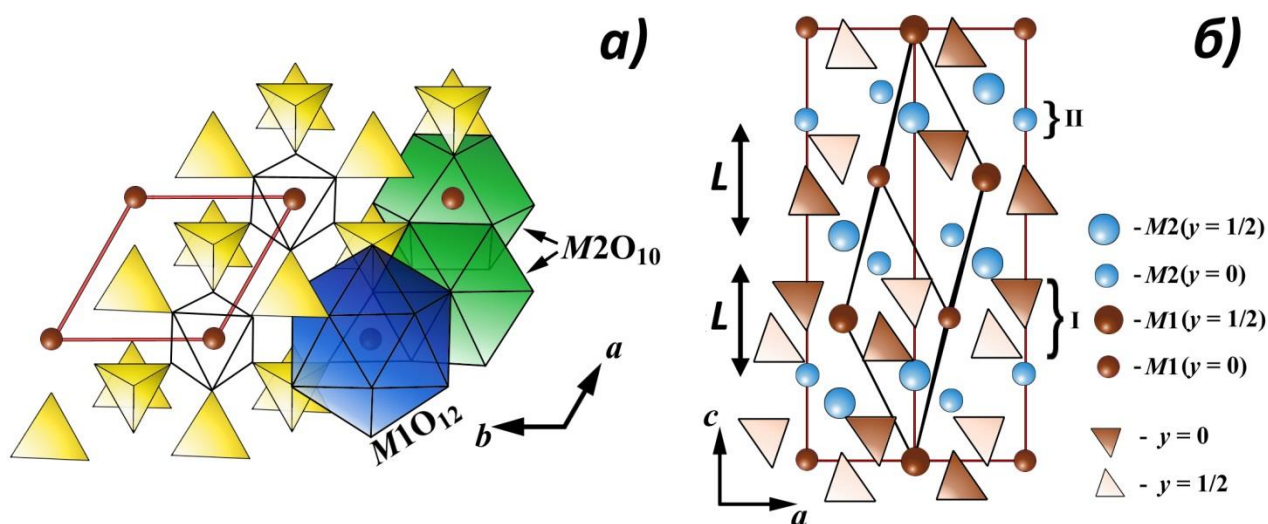


Рисунок 2 –  $ab$  (а) для  $0.10 \leq z \leq 0.44$  и  $ac$  (б) проекции структуры пальмиерита.

Структура идеального пальмиерита  $K_2Pb(SO_4)_2$  – слоистая [2]. Два типа слоев формируются перпендикулярно оси  $c$ : **слой I** типа из полиэдров  $PbO_{12}$  и тетраэдров  $SO_4$ , объединенных общей вершиной, **слой II** типа – только из полиэдров  $K_2O_{10}$ . Комбинация слоя I и двух слоев II приводит к формированию блоков  $L$ , повторение

которых приводит к формированию слоистой структуры пальмиерита. Структура построена из колонок  $[-K_2O_{10}-PbO_{12}-K_2O_{10}-SO_4-SO_4-]$  вдоль оси  $c$  (рисунок 3.2а). Кристаллохимическую формулу соединений с пальмиеритоподобной структурой можно представить в виде  $M1^{[6+6]}M2_2^{[9+1]}(\Sigma O_4)_2$ , ( $\Sigma = P, V, Mo, S$  и др.) [21-22]. Положения  $M1$  и  $M2$  могут быть как катионами, разными по размеру и заряду, как в случае  $K_2Pb(SO_4)_2$  и  $Rb_2Ba(MO_4)_2$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) [23-24], так и одного типа, например,  $M_3(PO_4)_2$  ( $M = Sr, Pb, Ba$  [25-26]). Кроме того, в случае гетеровалентных замещений возможно образование катион-дефицитных фаз [27-28].

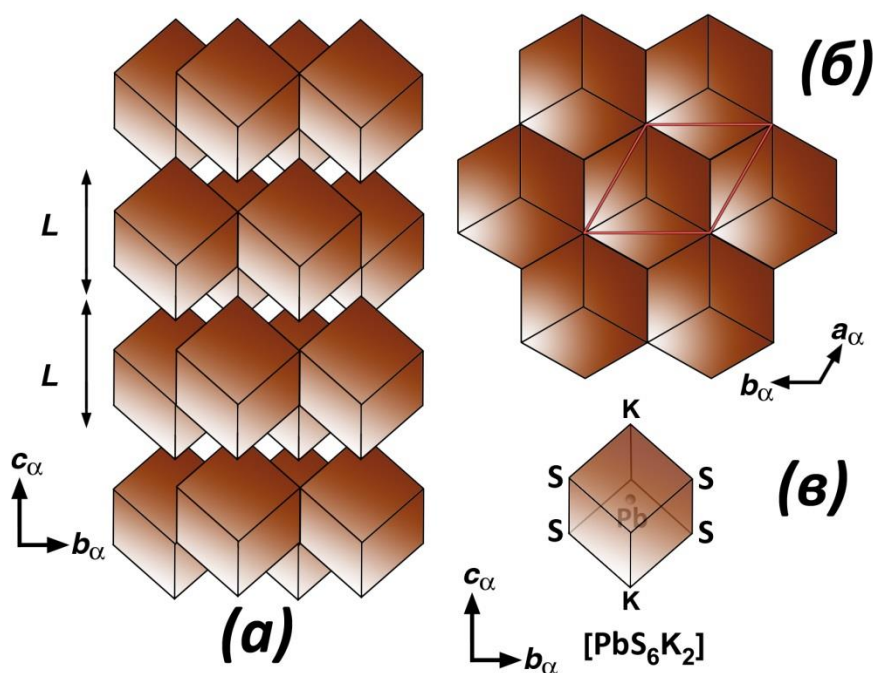


Рисунок 3 – Представление структуры  $K_2Pb(SO_4)_2$ , как комбинации кубических кластеров  $[PbS_6K_2]$ . Показаны  $bc$  (а) и  $ab$  (б) проекции структуры и одиночный  $[PbS_6K_2]$  (в).

Другое представление слоистой структуры пальмиерита предложено на основании рассмотрения только второй координационной сферы позиции  $M1$ , характеризующей только катион-катионные взаимодействия в структуре [29-30]. В этом случае блок  $L$  в  $K_2Pb(SO_4)_2$  может быть представлен в виде соединенных по ребрам кубических кластеров  $[PbS_6K_2]$  (рисунок 3).

### 1.1.2. Двойные молибдаты редкоземельных элементов со структурами пальмиерита и шеелита

Систематические и комплексные исследования по изучению строения молибдатов одновалентных и редкоземельных (РЗЭ) катионов начались примерно в 1960-х годах и в дальнейшем активно велись в научными группами: д.х.н. Л.М. Ковбы (Москва), д.х.н. В.К. Трунова (Москва), д.х.н. А.А. Майера (Москва), чл.-корр. АН СССР М.В. Мохосоева и д.х.н. Е. Г. Хайкиной (Улан-Удэ), к.ф.-м.н. П.В. Клевцова и к.ф.-м.н. Р.Ф. Клевцовой (Новосибирск), д.х.н. С.Ф. Солодовникова (Новосибирск) и др.

Результаты исследования соединений, образующихся в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li-Cs$ ;  $R = РЗЭ$ ), широко представлены не только в многочисленных публикациях, но и обобщены в обзорных статьях [22, 31-33], диссертациях [34-40], монографиях и справочниках [3, 41].

Мощным толчком к выполнению подобных исследований явилось, наряду с очевидной фундаментальностью получаемых результатов, обнаружение перспективных функциональных свойств у соединений рассматриваемого класса. Особый интерес к исследователям к молибдатам и вольфраматам, содержащим люминесцентные элементы (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), возник после исследований С. Накамуры и др. [4-6]. Во множестве публикаций о структурах и свойствах данных соединений, в том числе оптических, показано, что благодаря возможности допирования данных структур другими катионами лантаноидов и хорошим спектральным характеристикам они являются перспективными материалами для WLED. Соединения, содержащие катионы  $Tm^{3+}$ , используются в качестве синих люминофоров, соединения на основе  $Eu^{2+}$  и  $Tb^{3+}$  - в качестве зеленых,  $Pr^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  - красных,  $Ce^{3+}$  - желтых люминофоров для флуоресцентных ламп, светодиодов, а также в качестве биохимических зондов. В результате к моменту начала выполнения настоящей работы (2003 г.) двойные молибдаты однозарядных катионов и катионов РЗЭ представляли собой одно из наиболее обширных семейств сложнооксидных неорганических соединений.

### 1.1.2.1. Фазообразование в системах $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ( $M = Li, Na, Ag, K; R = PЗЭ$ )

Изучение характера фазовых равновесий в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li, Na$ ) [42-45] позволило установить, что во всех этих системах независимо от природы РЗЭ образуются соединения состава  $MR(MoO_4)_2$  (соотношение  $M:R=1:1$ ) со структурой шеелита. В случае, если  $R$  образует соединения  $R_2(MoO_4)_3$  с шеелитоподобной структурой ( $R=La-Tb$ ), в рассматриваемых системах между ними и  $MR(MoO_4)_2$ , как правило, наблюдается формирование промежуточных фаз примерного состава: 1) фазы  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  (или  $M_{0.125}R_{0.625}\square_{0.25}MoO_4$ ; соотношения  $M:R=1:5$  и  $(M+R):MoO_4 = 3:4$ ) с моноклинно-искаженной структурой шеелита [43-44]; 2) фазы  $M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$  (или  $M_{0.286}R_{0.571}\square_{0.1428}MoO_4$ , соотношения  $M:R=1:2$  и  $(M+R):MoO_4 = 6:7$ ) [9-10, 46-48]. В случае  $R=Dy-Lu$  фаз аналогичного состава независимо от  $M$  не образуется.

Различие в размерах катионов  $Li^+$  ( $r_{IV} = 0.59 \text{ \AA}$ ,  $r_{VI} = 0.76 \text{ \AA}$ ,  $r_{VIII} = 0.92 \text{ \AA}$  [49]) и  $Na^+$  ( $r_{IV} = 0.99 \text{ \AA}$ ,  $r_{VI} = 1.02 \text{ \AA}$ ,  $r_{VIII} = 1.18 \text{ \AA}$  [49]) приводит к тому, что в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li, Na$ ) в областях, «богатых» молибдатами  $M_2MoO_4$ , образуются соединения с различным соотношением  $M:R$ . В отличие от систем с  $M=Li$ , характеризующихся образованием молибдатов  $Li_7R_3(MoO_4)_8$  [50-52], для систем  $Na_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  фазы  $Na_5R(MoO_4)_4$  получены для всего ряда РЗЭ [42, 44, 53-57].

Фазовые соотношения в системах  $Na_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  и  $K_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  практически не отличаются, и образование двойных молибдатов составов  $K_5R(MoO_4)_4$  и  $KR(MoO_4)_2$  наблюдается со всеми РЗЭ [12, 22, 42, 58-78]. Кроме фаз с соотношениями 1:1 и 5:1, как и в случае аналогичных Li и Na-содержащих систем, образуются фазы ориентировочного состава 1:5 с шеелитоподобной структурой, что экспериментально подтверждено на примере систем  $K_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Nd, Eu$ ). Согласно [58], формирование  $K_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  должно наблюдаться и для других РЗЭ, образующих средние и двойные молибдаты состава 1:1 со структурами, производными от структуры шеелита, то есть, как и в случае других фаз аналогичной стехиометрии, для  $R=La-Tb$ . Кроме того, по аналогии с

$M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$  ( $M = Li, Na$ ) возможно образование аналогичных K-содержащих фаз  $K_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$ , структура которых может отличаться от составов 1:1 и 1:5.

Изучение систем  $Ag_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Pr, Sm, Er, Yb$ ) позволило проследить за изменением характера фазовых соотношений в системах данного типа по ряду РЗЭ [37, 40]. Наиболее простой тип фазовой диаграммы наблюдался для систем  $Ag_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Er, Yb$ ), в которых обнаружили существование единственного двойного молибдата  $AgR(MoO_4)_2$ , который, так же как его изоформульные литиевый и натриевый аналоги, плавится инконгруэнтно [37, 40]. Для других систем  $Ag_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = PЗЭ$ ) также наблюдается образование молибдатов с соотношением  $Ag:R=1:1$ , неоднократно найденных ранее [79-88].

Таблица 1 – Особенности фазообразования двойных молибдатов  $M_xR_y(MoO_4)_z$  однозарядных и редкоземельных катионов в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li, Na, Ag, K; R = PЗЭ$ )

M	Соотношение M:R:Mo (x:y:z)				
	5:1:4	7:3:8	1:1:2	2:4:7	1:5:8
Li	—	CaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)
Na	CaWO <sub>4</sub>	—	CaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)
Ag	—	—	CaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)
K	K <sub>2</sub> Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)	CaWO <sub>4</sub> (R=La-Tb)

В результате исследования систем  $Ag_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Pr, Sm$ ) выявлено образование молибдатов состава  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  (или  $Ag_{0.125}R_{0.625}\square_{0.25}MoO_4$ ;  $Ag:R=1:5$ ;  $(Ag+R):MoO_4 = 3:4$ ), так же как в случае аналогичных Li- и Na-содержащих фаз, построенных на основе структуры шеелита [37, 40]. Причем, так же как для катионов Li и Na, молибдаты  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  образуются только для  $R=La-Tb$ , так



как для данных РЗЭ характерно образование простых молибдатов  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  также с шеелитоподобной структурой. Кроме того, по аналогии с  $M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) возможно образование аналогичных Ag-содержащих фаз. Главное отличие систем  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{РЗЭ}$ ) от систем с другими одновалентными катионами заключается в отсутствии фаз  $\text{Ag}_5R(\text{MoO}_4)_4$  в областях, «богатых» молибдатом  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Причина отсутствия данных фаз в системах  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  заключается как в особенностях структур  $M_5R(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ), так и в размере  $\text{Ag}^+$  ( $r_{\text{IV}} = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{VI}} = 1.15 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{VIII}} = 1.28 \text{ \AA}$  [49]), промежуточном между размерами  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{IV}} = 0.99 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{VI}} = 1.02 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{VIII}} = 1.18 \text{ \AA}$  [49]) и  $\text{K}^+$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.51 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{XII}} = 1.64 \text{ \AA}$  [49]).

В таблице 1 обобщены данные по особенностям фазообразования двойных молибдатов  $M_xR_y(\text{MoO}_4)_z$  однозарядных и редкоземельных катионов в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}; R = \text{РЗЭ}$ ).

### 1.1.3. Особенности строения двойных молибдатов однозарядных катионов и катионов РЗЭ без катионных вакансий

#### 1.1.3.1. Молибдаты $M_5R(\text{MoO}_4)_4$ ( $M = \text{Na}, \text{K}; R = \text{РЗЭ}, \text{Bi}, \text{Y}$ )

Как видно из Таблицы 1, несмотря на многочисленность семейства молибдатов  $M_5R(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}; R = \text{р.з.э.}$ ), оно не отличается большим структурным многообразием, все представители кристаллизуются в структурном типе шеелита ( $M = \text{Na}$ ) или со структурой пальмиерита ( $M = \text{K}$ ).

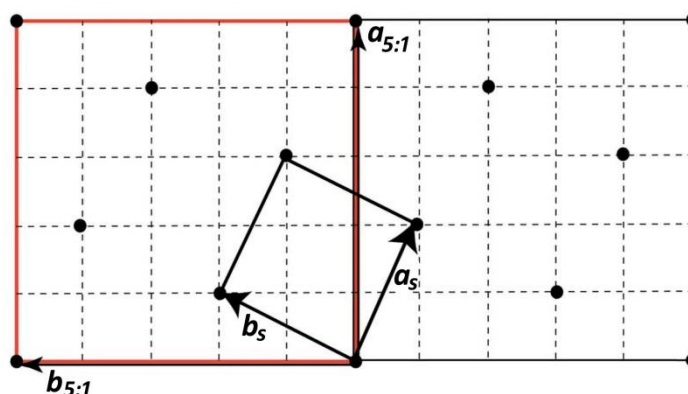


Рисунок 4 – Связь сверхструктурной ячейки  $\text{Na}_5R(\text{MoO}_4)_4$  ( $a_{5:1}$  и  $b_{5:1}$ ) с субъячейкой шеелита ( $a_s$  и  $b_s$ ).

Двойные молибдаты  $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{R}=\text{PЗЭ}, \text{Bi}, \text{Y}$ ) составляют изоструктурный ряд и построены на основе структуры шеелита (тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $Z = 4$ ) [53-57, 89]. Параметры элементарных ячеек фаз связаны с параметрами шеелита ( $s$ ) как  $a_{5:1} \approx 2a_s + b_s$ ,  $b_{5:1} \approx -a_s + 2b_s$  и  $c_{5:1} \approx c_s$  (рисунок 4), при этом объем элементарной ячейки увеличивается в  $\approx 5$  раз по сравнению с  $\text{CaWO}_4$ . Катионы  $\text{Na}^+$  занимают две кристаллографические позиции (16-кратную (симметрия  $16f$ ) и 4-кратную (симметрия  $4b$ )) [56], в то время как катионы РЗЭ занимают позицию с симметрией  $4a$ . Тетраэдры  $\text{MoO}_4$ , соединенные двумя вершинами с полиэдрами  $\text{RO}_8$ , образуют вместе с ними единый трехмерный каркас структур  $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ .

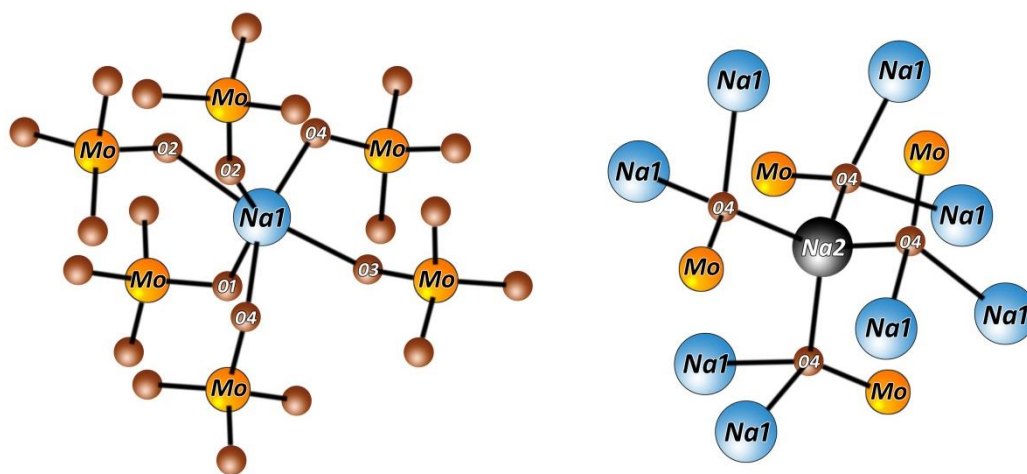


Рисунок 5 – Геометрия кислородного окружения позиций Na1 (симметрия  $16f$ ) и Na2 (симметрия  $4b$ ) в структурах  $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ .

С формальной стороны, без рассмотрения особенностей кристаллического строения соединений  $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ , соотношение между катионами в  $A$ -подрешетке шеелита ( $\text{Na}, \text{R}$ ) и анионами в  $B$ -подрешетке равно 6:4, то есть отличается от общей формулы шеелитов  $\text{ABO}_4$ . Катионы  $\text{Na}^+$  координируются атомами кислорода либо по мотиву тригональной призмы (позиции  $16f$ ) либо расположены в сложной по форме полости с четырьмя атомами кислорода в ближайшем окружении (рисунок 5). Таким образом, катионы в позиции Na2 находятся в  $B$ -подрешетке шеелита, и правильнее данные молибдаты представлять как  $\text{Na}_4\text{R}[\text{Na}'(\text{MoO}_4)_4]$  [90], и тогда соотношение  $A(\text{Na}, \text{R}):B(\text{Na}, \text{Mo})=1:1$ . Кроме того, структуры могут быть представлены в соразмерно-модулированном представлении в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  с параметрами

элементарной ячейки  $a_{5:1} \approx a_s$ ,  $b_{5:1} \approx b_s$ ,  $c_{5:1} \approx c_s$  и вектором модуляции  $q = 2/5a^* + 4/5b^* [90]$ .

Расстояния Na-O в полиэдрах  $Na_1O_6$  изменяются незначительно с изменением природы РЗЭ, в то время как изменение размера катиона РЗЭ приводит к значительным изменениям в расстояниях Na2-O4 в тетраэдрах  $Na_2(O_4)_4$ . Например, замена  $Gd^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.053 \text{ \AA}$  [49]) на  $Er^{3+}$  ( $r_{VIII} = 1.004 \text{ \AA}$  [49]) в  $Na_4R[Na'(MoO_4)_4]$  приводит к изменению расстояний Na1-O в полиэдре  $Na_1O_6$  с 2.321-2.525  $\text{\AA}$  ( $\langle d_{Na1-O} \rangle = 2.42 \text{ \AA}$ ) до 2.323-2.484  $\text{\AA}$  ( $\langle d_{Na1-O} \rangle = 2.41 \text{ \AA}$ ), в то время как расстояния Na2-O4 в тетраэдрах  $Na_2(O_4)_4$  меняются с 2.475  $\text{\AA}$  ( $R = Gd$ ) до 2.460  $\text{\AA}$  ( $R = Er$ ) [56]. Как отмечалось выше (часть 1.2.1), структурные данные для молибдатов  $Li_5R(MoO_4)_4$  в системах  $Li_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  в базе данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Data) и литературе отсутствуют, тем не менее, в литературе встречаются сообщения об их образовании [55, 57]. Согласно данным рентгеновской дифракции, твердые растворы  $Na_{5-x}Li_xEu(MoO_4)_4$ , изоструктурные  $Na_5Eu(MoO_4)_4$ , образуются при замещении  $Na^+$  на  $Li^+$  до  $x=1$  [57]. Кроме того, следует отметить, что аналогичная шеелитоподобная структура для соединений  $Na_5Eu(BO_4)_4$ , сохраняется при замещении Mo на W [55, 91-92].

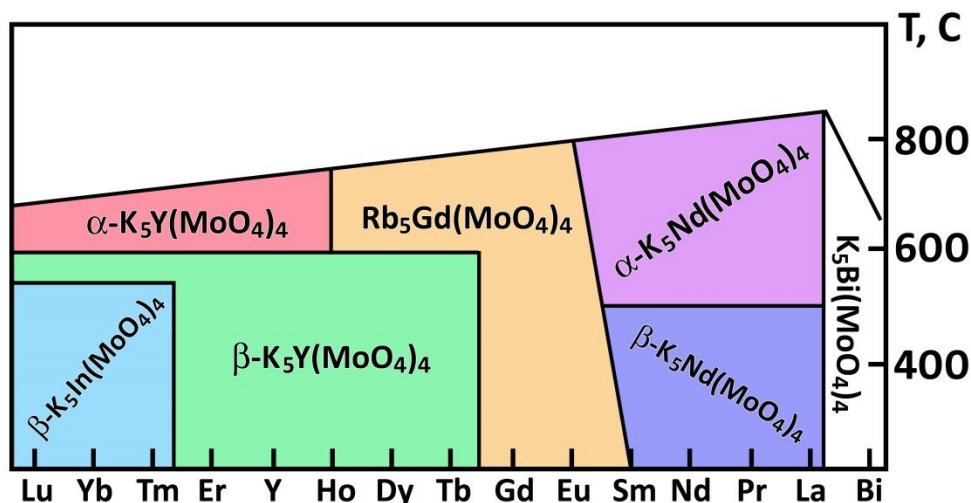


Рисунок 6 – Диаграмма распределения структурных типов в  $K_5R(MoO_4)_4$  [69].

Двойные молибдаты  $K_5R(MoO_4)_4$  ( $R=РЗЭ, Bi, Y$ ) составляют изоструктурный ряд и построены на основе структуры пальмиерита. Кристаллохимическую формулу соединений  $K_5R(MoO_4)_4$  можно представить как  $(K_{0.5}R_{0.5})^{[6+6]}K_2^{[9+1]}(MoO_4)_2$ .

Возможность вращения тетраэдров  $\text{MoO}_4$  в пальмиеритоподобных структурах, лабильность атомов кислорода и возможность как статистического, так и упорядоченного заселения позиции  $M1$  пальмиерита катионами  $\text{K}^+$  и  $R^{3+}$  приводят к тому, что большинство молибдатов  $\text{K}_5R(\text{MoO}_4)_4$  характеризуются наличием нескольких полиморфных модификаций (рисунок 6, Таблица 2) [12, 22, 38, 66–78]. В зависимости от природы входящих в состав этих фаз катионов и условий получения вещества они кристаллизуются в тригональной, моноклинной или триклинной сингонии.

Таблица 2 – Характеристика структурных типов  $\text{K}_5R(\text{MoO}_4)_4$ .

Тип	Соединение	пр.рр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Z
	$\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$	$R\bar{3}m$	5.500	5.500	20.863	90	90	120	3
$I_1$	$\beta\text{-K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$	$P2/m$	10.360	17.943	14.301	90	103.98	90	6
		Субъяч ( $R\bar{3}m$ )	5.982(1)		20.82(1)	90	90	120	1.5
$I_2$	$\alpha\text{-K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$	$C2/m$	Не определены						
$I_3$	$\text{Rb}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$	$P\bar{1}$	10.604	18.349	14.725	90.11	104.41	89.99	6
		Субъяч ( $R\bar{3}m$ )	6.120(2)		21.46(2)	90	90	120	1.5
$I_4$	$\alpha\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$	$P\bar{3}1m$	10.453	10.453	41.04	90	90	120	9
		Субъяч ( $R\bar{3}m$ )	6.035(1)		20.52(1)	90	90	120	1.5
II	$\beta\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$	$C2/m$	10.478	6.034	7.736	90	118.01	90	1
III	$\beta\text{-K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$	$Aa$	10.460	12.092	14.625	90	114.02	90	4
VII	$\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$	$P\bar{3}m1$	6.018	6.018	41.56	90	90	120	3
		Субъяч ( $R\bar{3}m$ )	6.019(2)		20.85(2)	90	90	120	1.5

Разделение пальмиеритоподобных молибдатов  $\text{K}_5R(\text{MoO}_4)_4$  по типам кристаллизации сделано на основании величин координационных чисел РЗЭ и симметрии их полиэдров, а также по распределению катионов  $\text{K}^+$  и  $R^{3+}$  по кристаллографическим позициям [22, 68]. Уменьшение радиуса РЗЭ приводит к последовательному понижению координационных чисел  $R^{3+}$ . Распределение  $M^+$  и  $R^{3+}$  по  $M1$ -позициям в структуре типа  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$  может носить статистический характер, но возможно и упорядочение катионов.

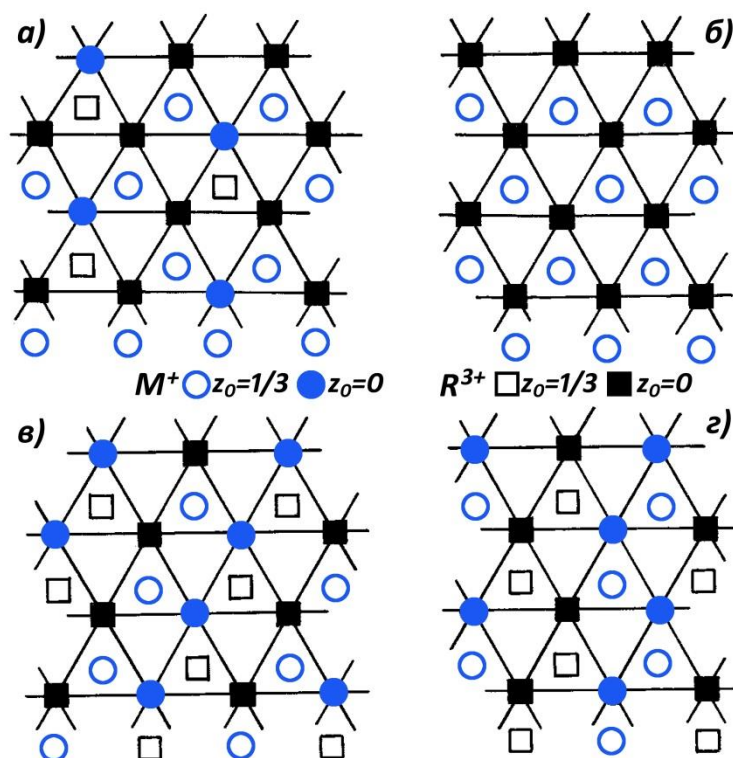


Рисунок 7 – Схемы упорядочения катионов по M1-позициям пальмиерита (проекция на (001)) в структурах  $\alpha$ - $K_5Y(MoO_4)_4$  (а),  $K_5Bi(MoO_4)_4$  (б),  $\beta$ - $Rb_5Er(MoO_4)_4$  (в) и  $\beta$ - $K_5In(MoO_4)_4$  (г) [3].

Для большинства типов кристаллизации характерен «тригонально-шахматный» способ чередования [3]. Схемы упорядочения катионов по позициям M1 одно- и трехзарядными катионами в структурах пальмиеритоподобных  $M_5R(MoO_4)_4$  показаны на рис. 7. Согласно [69], двойные молибдаты  $K_5R(MoO_4)_4$  отчетливо разделяются на четыре группы: Bi, La-Nd, Sm-Ho и Er-Lu, внутри которых все свойства изменяются плавно, а на границах скачкообразно. Причины этих явлений заключаются в специфичной координации катионов в позиции M1 структуры пальмиерита. Меньшие по размеру катионы приобретают в результате деформации анионной подрешетки свойственное им кислородное окружение:  $RO_6$ - $RO_8$  [3]. Для  $R^{3+}$  начала ряда РЗЭ наблюдается обратный эффект, более удаленные атомы кислорода приближаются к большим щелочным катионам, увеличивая кислородную координацию  $K^+$  от 6+6 до 9+3 и даже до 12.

Однако из-за небольшого количества наблюдаемых на рентгенограммах сверхструктурных отражений координаты атомов в структурах  $I_1$ ,  $I_3$ ,  $I_4$  и VII определены в приближении  $R\bar{3}m$  субъячеек. Например, для  $\beta$ - $K_5Nd(MoO_4)_4$

количество слабых сверхструктурных рефлексов с интенсивностью от  $1\sigma$  до  $3\sigma$  (3132 рефлекса) составляет чуть больше 42% от независимых рефлексов субъячейки (7422 рефлекса) [12]. Таким образом, реальное распределение атомов в сверхструктурных ячейках определено с некоторой долей предположения и приближения, а реальное искажение полиэдров  $K^+/R^{3+}$  и тетраэдров  $MoO_4$  в сверхструктурной ячейке не определено.

### 1.1.3.2. Молибдаты $Li_7R_3(MoO_4)_8$ ( $R=PЗЭ, Bi, Y$ )

Двойные молибдаты  $Li_7R_3(MoO_4)_8$  ( $R= Eu-Lu, Y$ ) составляют изоструктурный ряд, и структуры (пр. гр.  $P-1, Z = 1$ ) их родственны структуре шеелита [50-52]. Для РЗЭ начала ряда соединений аналогичной стехиометрии пока не получено. Родственность структуры  $Li_7Eu_3(MoO_4)_8$  с субъячейкой шеелита отчетливо видна при сравнении  $ac$  и  $bc$  проекций (рисунок 8). Параметры элементарных ячеек  $Li_7R_3(MoO_4)_8$  связаны с параметрами шеелита ( $s$ ) как  $a_{7:3} \approx b_s, b_{7:3} \approx -(a_s + c_s)/2$  и  $c_{5:1} \approx 2a_s - 1/8c_s$ . Катионы  $Li^+$  занимают три кристаллографические позиции, причем одну совместно с катионами  $R^{3+}$  ( $M1=0.75R^{3+}+0.25Li^+$ ) и кислородным полиэдром  $M1O_8$ . Катионы  $Li^+$  в позициях Li2 и Li3 координируются атомами кислорода по мотиву тригональной призмы (Li2) или квадрата (Li3). Для структуры  $Li_7Eu_3(MoO_4)_8$  расстояния Li3-O в квадрате  $Li3O_4$  изменяются в интервале 1.968-2.045 Å, в то время как расстояния Li2-O в  $Li2O_6$  варьируются в большем интервале 1.96-2.63 Å [52].

Упорядочение позиций M1 и Li2-Li3 приводит к образованию в структуре зигзагообразных M1- и Li- слоев, лежащих в плоскости (011) и чередующихся вдоль направления [010] ячейки шеелита (рисунок 8). Два соседних слоя M1 разделены зигзагообразным слоем  $Li^+$ . Расстояния между двумя ближайшими M1 в слое находятся в интервале от 3.80 Å до 3.89 Å. Шесть катионов M1 формируют шестичленные кольца (рисунок 9a), и M1-слой может быть построен целиком из таких колец. Таким образом, упорядочение M1 катионов в структуре  $Li_7Eu_3(MoO_4)_8$  носит двумерный характер, тогда как упорядочение катионов лития в позициях Li2 и Li3 приводит к трехмерной структуре, соединенных друг с другом практически квадратных сеток (рисунок 9a).

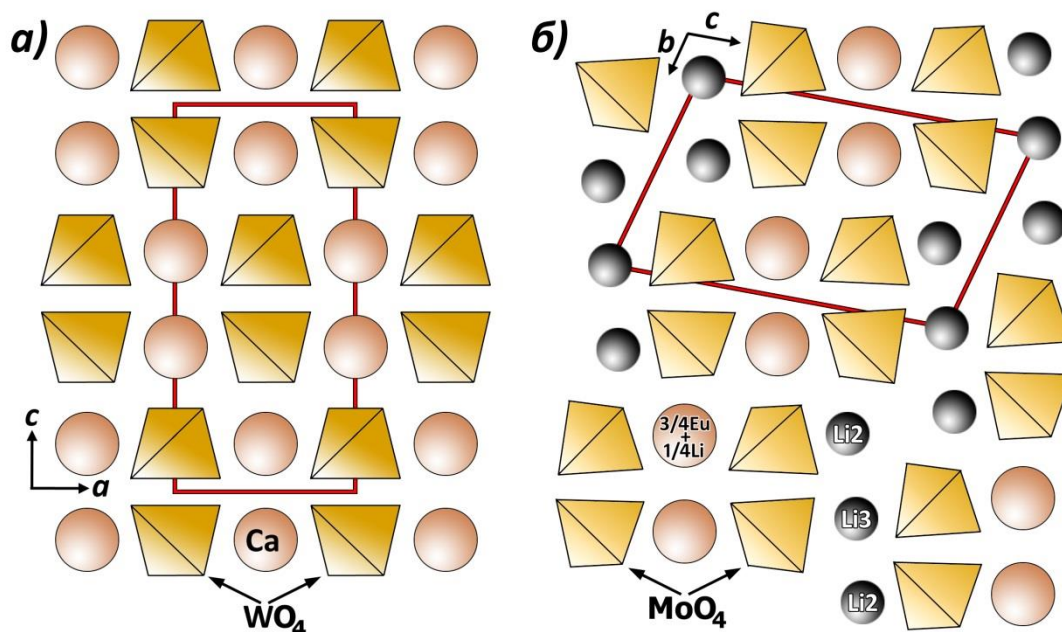


Рисунок 8 – *ac* проекция структуры  $\text{CaWO}_4$  (а) и *bc* проекция структуры  $\text{Li}_7\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$  (б).

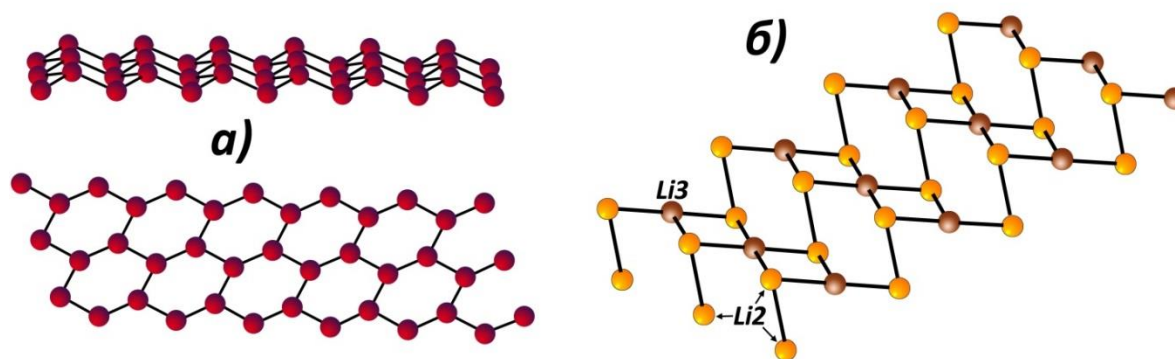


Рисунок 9 – *M1*-слои (а) и квадратные сетки  $\text{Li}_2$  и  $\text{Li}_3$  в структуре  $\text{Li}_7\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$ .

### 1.1.3.3. Молибдаты $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ; $R = \text{PЗЭ, Bi, Y}$ )

Соединения  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ;  $R = \text{PЗЭ, Bi, Y}$ ) образуют самую обширную и наиболее изученную группу двойных молибдатов щелочных и трехвалентных элементов.  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  выявлены практически во всех системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ;  $R = \text{PЗЭ}$ ). Возможность образования и количество полиморфных модификаций для  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$ , особенности каждой кристаллической структуры, взаимосвязь между ними и условия взаимопревращения подробно рассмотрены в отдельных публикациях, а также систематизированы и обобщены в обзорных работах [3, 32, 33, 41]. Проведен анализ роли внутренних (размер катиона, его электронная конфигурация) и

внешних (температура, давление) факторов в формировании типа кристаллической структуры  $MR(\text{MoO}_4)_2$  [3, 32]. Показано, что многообразие структур сводится в систему последовательных и закономерно связанных между собой структурных модификаций.

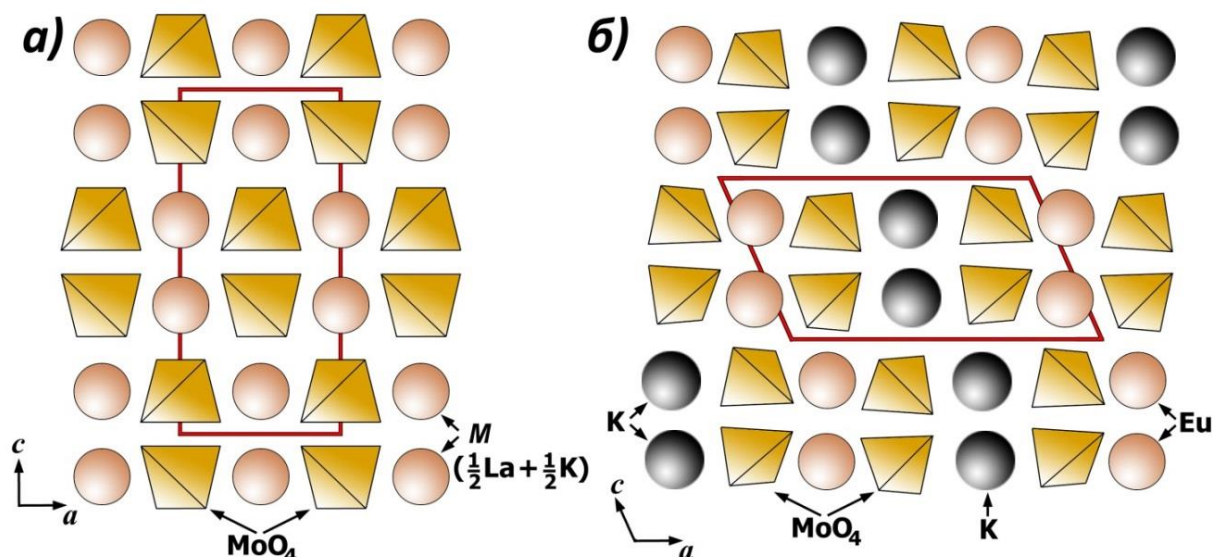


Рисунок 10 – (а) статистическое распределение  $K^+$  и  $R^{3+}$  в тетрагональной структуре  $KLa(\text{MoO}_4)_2$ ; (б) упорядоченное распределение  $K^+$  и  $Eu^{3+}$  в триклинной структуре  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

Детальная схема структурных типов для  $MR(\text{MoO}_4)_2$  в зависимости от температуры получения и размеров  $R^{3+}$  и  $M^+$  приведена в [37]. Согласно приведенным данным, для наибольшего количества соединений состава  $MR(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ;  $R = \text{PЗЭ, Bi, Y}$ ) характерна кристаллизация в структурном типе шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ). Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  на изовалентные и гетеровалентные катионы приводит к образованию целого ряда соединений с общей формулой  $(A', A'')_n[(B', B'')\text{O}_4]_m$ , где  $A', A''$  - катионы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных элементов. Замещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaWO}_4$  (или  $\text{CaMoO}_4$ ) на  $0.5R^{3+} + 0.5M^+$  позволяет получать различные соединения  $MR(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ;  $R = \text{PЗЭ, Bi, Y}$ ).



Таблица 3 – Обзор шеелитоподобных молибдатов  $(A', A'')_n(B', B'')O_4$ , структур с упорядоченным и статистическим распределением катионов в А-подрешетке.

$(A', A'')_{1-x}BO_4$	Пр. гр.	Упорядоче- ние в А	$r(A') - r(A''), \text{Å}^*$	Кол-во вакансий в А	Лит-ра
$Li_{0.3125}La_{0.5625}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.240	0.125	[46]
$Li_{0.5}La_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.240	0	[95]
$Li_{0.5}Ce_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.223	0	[96]
$Li_{0.5}Ce_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.223	0	[97]
$Li_{0.5}Ce_{0.25}Pr_{0.25}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.215	0	[97]
$Li_{0.5}Ce_{0.25}Sm_{0.25}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.191	0	[97]
$Li_{0.5}Nd_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.189	0	[98]
$Li_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$	$P\bar{1}$	100%.	-0.146	0	[99]
$Li_{0.5}Yb_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	10%	-0.065	0	[100]
$Na_{0.5}La_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.020	0	[101]
$Na_{0.5}La_{0.25}Gd_{0.25}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.073	0	[102]
$Na_{0.5}La_{0.295}Ce_{0.20}Er_{0.005}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.028	0	[103]
$Na_{0.5}Ce_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.037	0	[104]
$Na_{0.5}Nd_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.071	0	[105]
$Na_{0.50}Gd_{0.47}Yb_{0.03}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.131	0	[106]
$Na_{0.50}Gd_{0.40}Yb_{0.10}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.141	0	[106]
$Na_{0.50}Gd_{0.40}Yb_{0.10}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.141	0	[106]
$Na_{0.5}Y_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.161	0	[54]
$Ag_{0.5}La_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.120	0	[85, 86]
$Ag_{0.5}Ce_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.137	0	[86]
$Ag_{0.5}Pr_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.154	0	[86]
$Ag_{0.5}Nd_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.171	0	[86]
$Ag_{0.5}Sm_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.201	0	[83, 86]

Таблица 3 – Продолжение

$(A', A'')_{1-x}BO_4$	Пр. гр.	Упорядочение в А	$r(A') - r(A''), \text{Å}^*$	Кол-во вакансий в А	Лит-ра
$Ag_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.214	0	[86]
$Ag_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.227	0	[86]
$Ag_{0.5}Tb_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.240	0	[86]
$Ag_{0.5}Dy_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.253	0	[86]
$Ag_{0.5}Y_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.261	0	[86]
$Ag_{0.5}Ho_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.265	0	[86]
$Ag_{0.5}Er_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.276	0	[86]
$Ag_{0.5}Tm_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.286	0	[86]
$Ag_{0.5}Yb_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.295	0	[83, 86]
$Ag_{0.25}Li_{0.25}Yb_{0.495}Er_{0.005}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.115	0	[87]
$Ag_{0.5}Lu_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}$	Стат.	0.303	0	[86]
$(Ag_{0.5}Bi_{0.5})(Mo_{0.5}W_{0.5})O_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.110	0	[88]
$K_{0.5}La_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.350	0	[62]
$K_{0.5}Ce_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.367	0	[64]
$\alpha-K_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$	$P\bar{1}$	100%.	0.444	0	[62]
$K_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	$P\bar{1}$	100%.	0.457	0	[65]
$K_{0.5}Dy_{0.5}MoO_4$	$P\bar{1}$	100%.	0.483	0	[63]

$$*r(A'') = (n_1 * r(A_1'') + n_2 * r(A_2'')) / 0.5$$

При этом  $MR(MoO_4)_2$  ( $R=PЗЭ, Bi, Y$ ) с малыми щелочными катионами  $Li^+$  и  $Na^+$  ( $LiLa(MoO_4)_2$ ) не претерпевают полиморфных превращений. Низкотемпературная ромбическая  $\alpha$ -модификация  $LiLa(MoO_4)_2$  родства со структурой шеелита не проявляет [93, 94]. По мнению многих авторов, большинство  $MR(MoO_4)_2$  соединений кристаллизуется в тетрагональной структуре шеелита (пр. гр.  $I4_1/a$ ) со статистическим распределением катионов  $R^{3+}$  и  $M^+$  в А-подрешетке [7-8, 46, 54, 95-

106]. При этом для некоторых из них обнаружено изменение симметрии кристаллической ячейки с  $I4_1/a$  на  $I\bar{4}$  (Таблица 3).

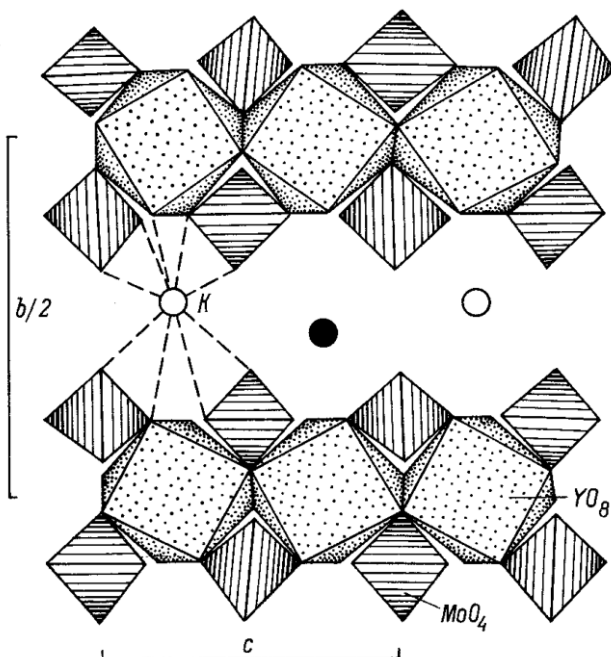


Рисунок 11 – Ромбическая структура  $KY(MoO_4)_2$  [107].

Увеличение разницы между радиусами  $M^+$  и  $R^{3+}$ , как в случае  $KR(MoO_4)_2$ , приводит к изменению структурного типа. Семейство молибдатов  $KR(MoO_4)_2$  отличается большим структурным разнообразием по сравнению с  $MR(MoO_4)_2$  ( $M = Li, Na, Ag$ ) [33]. В целом, эти соединения можно разделить на две больших группы: 1) шеелитоподобные модификации для  $R = La - Dy$  (в том числе со структурой  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  (пр.гр.  $P\bar{1}$ ) (рисунок 10); 2) нешеелитоподобные модификации со структурой  $KY(MoO_4)_2$  для  $R = Gd - Tm$  (пр. гр.  $Pbcn$ ) (рисунок 11) [107].

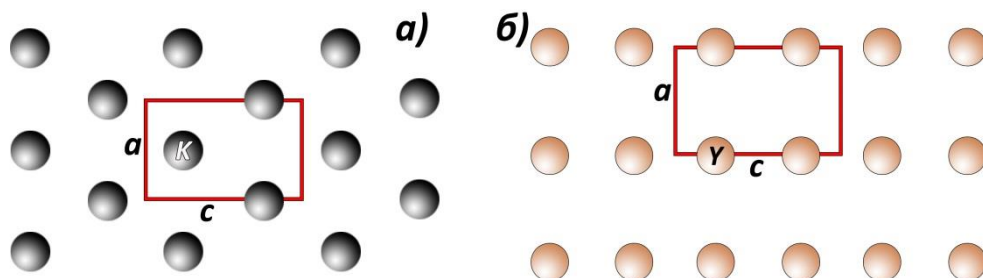


Рисунок 12 – К- (а) и Y-слои (б) в структуре  $KY(MoO_4)_2$ .

Структура  $KY(MoO_4)_2$  является слоистой, в отличие от каркасной структуры шеелита, и построена из слоев Y и K, перпендикулярных оси  $b$  и разделенных слоями тетраэдров  $MoO_4$ . Атомы K в слегка гофрированных относительно

плоскости (010) К-слоях с кислородным полиэдром  $\text{KO}_{10}$  окружены шестью соседними катионами К с расстояниями К-К  $\sim 5 \text{ \AA}$  (рисунок 12а). В отличие от К, катионы Y с кислородным полиэдром  $\text{YO}_8$ , расположенные в практически плоских слоях, в своем ближайшем окружении содержат четыре катиона Y с расстояниями Y-Y  $\sim 2 \times 4 \text{ \AA}$  и  $2 \times 5 \text{ \AA}$  (рисунок 12б). Формирование катионного каркаса в  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  по принципу псевдоквадратных (для Y) и тригональных (для К) сеток приводит к более рыхлому характеру структуры по сравнению со структурами шеелитового типа. Например, при переходе низкотемпературной модификации  $\text{KTb}(\text{MoO}_4)_2$  с триклинной структурой  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  к высокотемпературной фазе со структурой  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  приводит к увеличению объема элементарной ячейки на 8 % [3].

#### 1.1.4. Катион-дефицитные молибдаты $(A',A'')_x[(B',B'')O_4]_y$ (отношение $(A'+A''):(B'+B'') < 1$ )

##### 1.1.4.1 Простые молибдаты $R_2(\text{MoO}_4)_3$

*Nassau* и др. впервые рассмотрели структурное многообразие молибдатов  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{PЗЭ}, \text{Vi}, \text{Y}$ ) [108]. Позже структурные данные для полиморфных модификаций  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  уточнили и показали, что устойчивость их кристаллических структур зависит не только от размера РЗЭ, но и от условий получения. В общем виде структуры  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  можно разделить на два типа: шеелитоподобные и нешеелитоподобные.

Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре  $\text{CaBO}_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) на гетеровалентные катионы  $R^{3+}$  приводит к образованию катионных вакансий ( $\square$ ) в шеелитоподобном каркасе. По этой причине  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  со структурой шеелита правильнее писать как  $R_2\square(\text{MoO}_4)_3$ . Для шеелитоподобных соединений  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  известно пять вариантов кристаллических структур: 1) тетрагональная (пр. гр.  $I4_1/a$ ) [109-112] со статистическим распределением катионов и вакансий по позициям структуры; 2) моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) со структурой  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  [113]; 3) моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) со структурой  $\text{Vi}_2(\text{MoO}_4)_3$  [114]; 4) моноклинная (пр. гр.  $C2/c$ ) со структурой  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  (обычно обозначаемая как  $\alpha$ -модификация) [115-118]; 5) моноклинная с несоразмерно модулированной структурой  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ ) [119]. Упорядочение катионных вакансий в шеелитоподобных молибдатах зависит от

радиуса РЗЭ: вдоль направления [110] шеелитной субъячейки для соединений со структурой  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  (рисунок 13а) или вдоль направления [100] для соединений со структурой  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рисунок 13б).

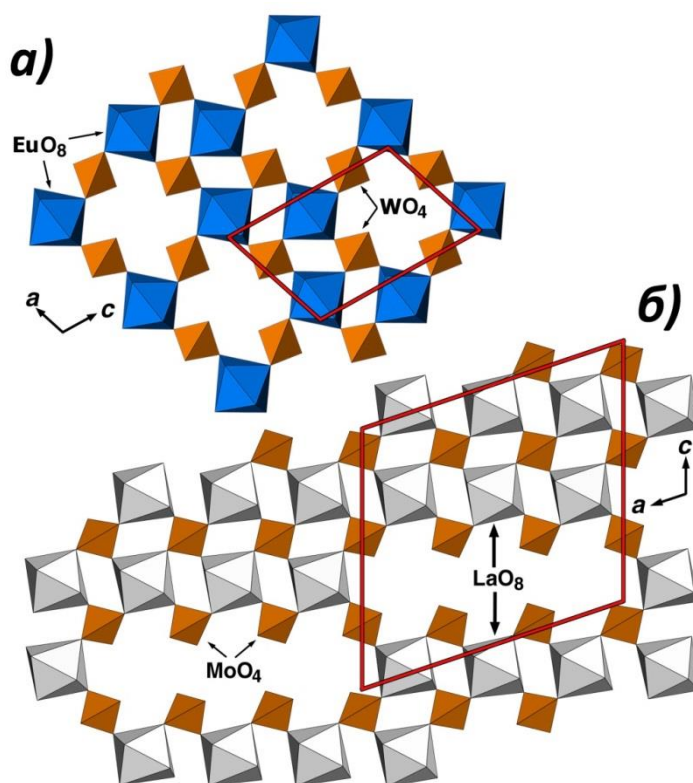


Рисунок 13 – Слой с полиэдрами  $\text{AO}_8$  и тетраэдрами  $\text{MO}_4$  в шеелитоподобных структурах:  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  (а) и  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  (б).

Среди нешеелитоподобных соединений  $R_2(\text{MO}_4)_3$  известны три варианта: 1) ромбическая  $\beta'$ -фаза со свойствами сегнетоэлектрика-сегнетоэластика (пр.гр.  $Pba2$ ) (рисунок 14б) [108, 120-121]; 2) тетрагональная  $\beta$ -фаза со свойствами параэлектрика-параэластика (пр.гр.  $P4_2m$ ) (рисунок 14в) [121]; 3) ромбическая (пр.гр.  $Pbcn$ ) со структурой  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  (рисунок 14г) [122-123]. В Таблице 4 приведены кристаллографические данные для соединений состава  $R_2(\text{MO}_4)_3$ .

Вследствие низкой диффузионной подвижности ионов и большого объёмного эффекта переход из тетрагональной  $\beta$ -фазы (пр. гр.  $C4m2_1$ ) в  $\alpha$ -фазу происходит крайне медленно. В области метастабильности  $\beta$ -фазы при температуре около  $180^\circ\text{C}$  наблюдается подгрупповой переход в очень близкую по параметрам сегнетоэлектрическую ромбическую  $\beta'$ -фазу с незначительными структурными

изменениями: при переходе от тетрагональной к ромбической ячейке происходит небольшое искажение тетраэдров и изменение их ориентации в пространстве [130]. В связи с этим в ромбической ячейке, в отличие от тетрагональной фазы, катионы  $R^{3+}$  занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции с координационным числом 7.

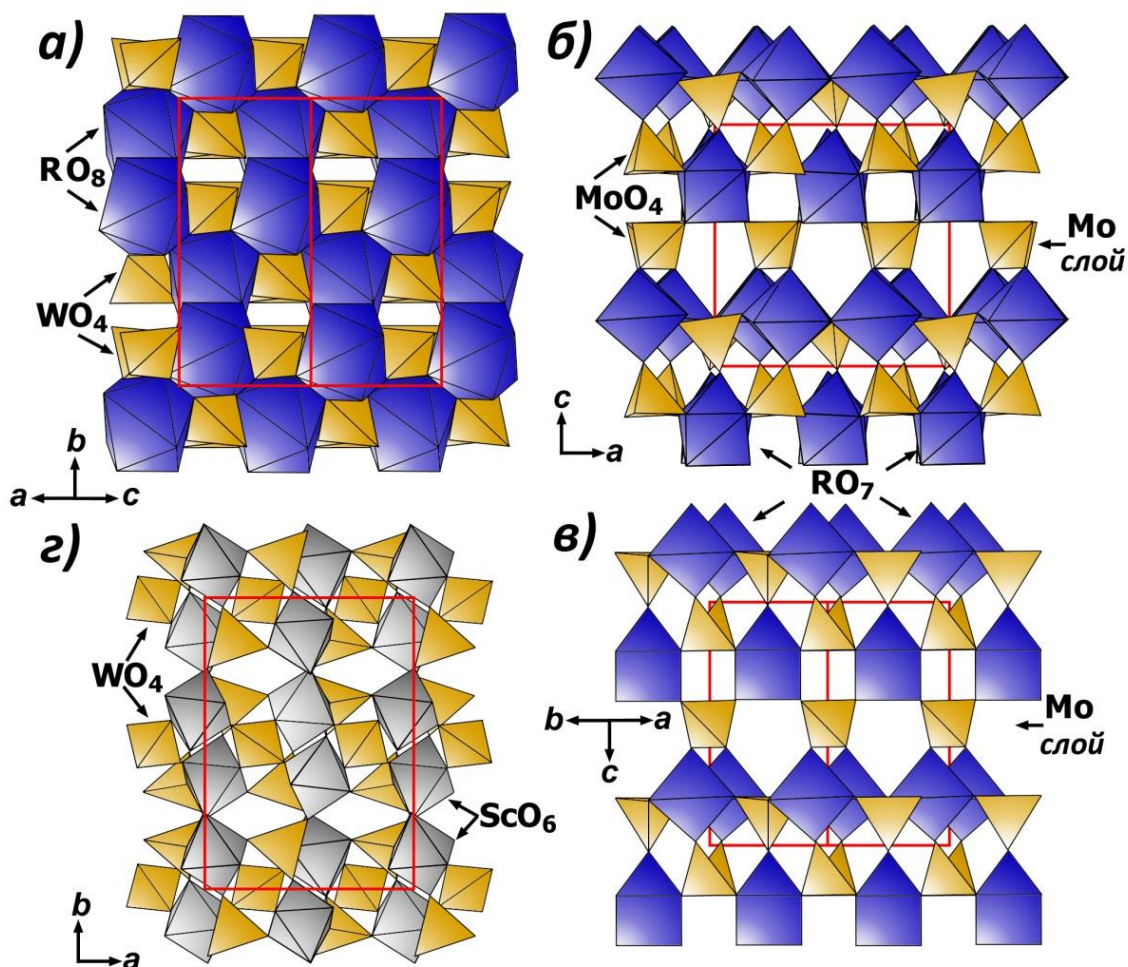


Рисунок 14 – Полиэдры  $RO_n$  и тетраэдры  $VO_4$  в моноклинной  $\alpha$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой искаженного шеелита (а), ромбической  $\beta'$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $Pba2$ ) (б), тетрагональной  $\beta$ - $R_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $P4_21m$ ) (в) и ромбической  $Sc_2(WO_4)_3$  (пр.гр.  $Pbcp$ ) (г) с нешеелитоподобными структурами.

Таблица 4 - Параметры элементарных ячеек  $R_2(\text{MoO}_4)_3$ .

R	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	Угол, °	Лит.
La	<i>C2/c</i>	17.006(4)	11.952(2)	16.093(3)	$\beta = 108.44(3)$	[113]
	<i>I2/b(\alpha\beta 0)00</i>	5.37	5.37	11.95	$\gamma \sim 90$	[90]
	$q=2/3a^*+8/9b^*$					
	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	5.368(1)	5.368(1)	11.945(1)		[110]
Ce	<i>C2/c</i>	16.902	11.842	15.984	$\beta = 108.58$	[124]
Pr	<i>C2/c</i>	16.849	11.778	15.914	$\beta = 108.50$	[124]
	<i>I2/b(\alpha\beta 0)00</i>	5.30284(4)	5.32699(3)	11.7935(1)	$\gamma = 90.163(1)$	[119]
	$q=2/3a^*+0.888b^*$					
	<i>Pba2</i>	10.526	10.578	10.901	-	[124]
Nd	<i>C2/c</i>	16.788	11.719	15.847	$\beta = 108.54$	[124]
	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	5.298(7)	5.298(7)	11.705(23)	-	[109]
	<i>Pba2</i>	10.497	10.543	10.854	-	[115]
Sm	<i>C2/c</i>	7.562	11.509	11.557	$\beta = 108.98$	[115]
	<i>Pba2</i>	10.435	10.472	10.769	-	[115]
Eu	<i>C2/c</i>	7.5613(3)	11.4685(5)	11.5055(5)	$\beta=109.309(3)$	[116]
	<i>Pba2</i>	10.388	10.419	10.701	-	[115]
Gd	<i>C2/c</i>	7.575	11.436	11.424	$\beta = 109.28$	[113]
	<i>C4m2<sub>1</sub></i>	10.4553	10.4553	10.670(4)	-	[121]
	<i>Pba2</i>	10.3881(3)	10.4194(4)	10.7007(6)	-	[121]
	<i>Pba2</i>	10.3858(1)	10.4186(1)	10.7004(1)	-	[120]
Tb	<i>C2/c</i>	7.529	11.379	11.401	$\beta = 109.31$	[113]
	<i>C4m2<sub>1</sub></i>	10.4037(16)	10.4037(16)	10.6326(10)	-	[125]
	<i>Pba2</i>	10.3443(1)	10.3862(1)	10.6549	-	[126]
	<i>Pba2</i>	10.3656(22)	10.3876(20)	10.6471(14)	-	[125]
Dy	<i>C2/c</i>	7.514	11.344	11.364	$\beta = 109.31$	[113]
	<i>Pba2</i>	10.327(5)	10.350(5)	10.612(5)	-	[113]

Таблица 4 – Продолжение

<i>R</i>	<i>Пр.гр.</i>	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>	<i>Угол, °</i>	<i>Лит.</i>
Ho	<i>Pba2</i>	10.304	10.324	10.578	-	[113]
Er	<i>Pbcn</i>	13.515	9.827	9.936	-	[113, 127]
Tm	<i>Pbcn</i>	13.445	9.782	9.909	-	[113, 127]
Yb	<i>Pbcn</i>	13.441	9.759	9.864	-	[113, 127]
Lu	<i>Pbcn</i>	13.689	9.834	9.928	-	[113]
Sc	<i>Pbcn</i>	13.242	9.544	9.637	-	[128]
Bi	<i>P21/c</i>	7.7104(3)	11.5313(4)	11.9720(5)	$\beta = 115.276(3)$	[129]
	<i>P21/c</i>	7.685(6)	11.491(16)	11.929(10)	$\beta = 115.40(2)$	[114]
	<i>I2/b(\alpha\beta 0)00</i>	5.44	5.44	11.92	$\gamma \sim 90$	[90]

$q=2/3a^*+1/3b^*$

#### 1.1.4.2 Катион-дефицитные шеелиты $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$ ( $0.125 \leq x < 0.5$ )

Как отмечалось в части 1.2.1, в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+$ ;  $R = PЗЭ, Y^{3+}, Bi^{3+}$ ) известно об образовании катион-дефицитных соединений  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  [43-44, 58] и  $M_{2/7}R_{4/7}\square_{1/7}MoO_4$  [10, 46-48] со структурой шеелита, являющихся, по-видимому, представителями фаз переменного состава общей формулой  $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$ . Тем не менее, данные по строению катион-дефицитных фаз, а, следовательно, и данных о реальном упорядочении катионов и катионных вакансий и влиянии его на физико-химические свойства отсутствовали до проведения наших исследований, что делало невозможным установление корреляций «состав-структура-свойства» для данного класса соединений.

Структура  $Li_{0.3125}La_{0.5625}MoO_4$  уточнена по данным нейтронной дифракции со статистическим распределением катионов  $Li^+/Gd^{3+}$  и вакансий по позициям структуры в стандартной шеелитной пр. гр.  $I4_1/a$  [45]. Тем не менее, на



нейтронограммах наблюдаются слабые сверхструктурные рефлексы, не описываемые в стандартной шеелитной  $I4_1/a$  установке. Строение других похожих катион-дефицитных шеелитов  $M_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4:Nd^{3+}$  ( $M = Li^+, Na^+$ ) [10, 47] и  $M_{2/7}Gd_{4/7}\square_{1/7}MoO_4:Eu^{3+}$  ( $M = Li^+, Na^+$ ) [48] не изучалось, но, по мнению авторов, отсутствие слабых сверхструктурных рефлексов на стандартной рентгенограмме для поликристаллических образцов свидетельствовало о тетрагональной пространственной группе  $I4_1/a$ .

Впервые существование катион-дефицитных соединений со структурой шеелита состава  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  было установлено при изучении фазообразования в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M = Li^+, Na^+$ ) [43-44]. Тем не менее, строение фаз данных составов до настоящего времени не изучено, и данные о «реальном» распределении катионов и вакансий в А-подрешетке шеелита отсутствуют.

#### 1.1.4.3 Катион-дефицитные шеелиты $A^{2+}_{1-1.5x}R^{3+}_x\square_{0.5x}MoO_4$ ( $A^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ ; $R = PЗЭ, Y^{3+}, Bi^{3+}$ )

Замещение  $A^{2+}$  в структурах  $MBO_4$  ( $A^{2+} = Ca^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$ ;  $B = Mo, W$ ) на гетеровалентные катионы  $R^{3+}$  теоретически может проходить по двум различным механизмам компенсации заряда [131]:

- 1) **механизм I** ( $3M^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + \square$ ), в котором общая зарядовая нейтральность достигается через возникновение катионных вакансий ( $\square$ ) в А-подрешетке с образованием фаз переменного состава  $A^{2+}_{1-1.5x}R^{3+}_x\square_{0.5x}BO_4$ ;
- 2) **механизм II** ( $2M^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + O^{2-}$ ), в котором общая зарядовая нейтральность достигается через внедрение дополнительных атомов кислорода с образованием фаз  $M^{2+}_{1-x}R^{3+}_xBO_{4+x/2}$ .

**Механизм II** компенсации заряда найден для  $Pb_{1-x}R_xBO_{4+\delta}$  ( $B = Mo, W$ ) и подтвержден их высокой проводимостью по ионам кислорода [132-134]. Изучение механизма компенсации заряда для Ca- и Sr-содержащих вольфраматов показало, что в них, в отличие от Pb-содержащих соединений, реализуется **механизм I** [131]. Так как образование найденных в системах  $ABO_4-R_2(BO_4)_3$  фаз  $AR_2(BO_4)_4$  также связано с образованием катионных вакансий в А-подрешетке шеелитоподобной

структуры, то корректнее их представлять как  $AR_2\Box(BO_4)_4$  или  $A_{1/4}R_{1/2}\Box_{1/4}BO_4$  ( $A = Ca^{2+}$  [11, 131, 135-138],  $Sr^{2+}$  [11, 131, 136-138],  $Cd^{2+}$  [139-146];  $R = PЗЭ$ ). Образование катионных вакансий и их возможное упорядочение с катионами в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором регулирования их физико-химических свойств.

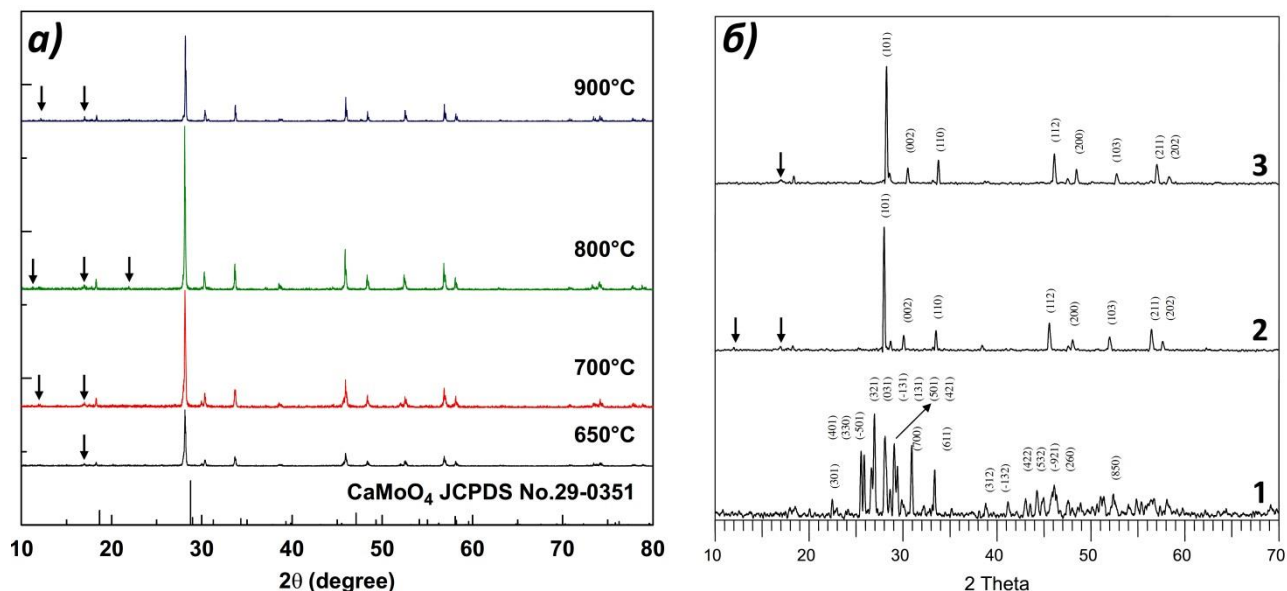


Рисунок 15 – Фрагменты рентгенограмм  $CaLa_2(MoO_4)_4:Eu^{3+}$  (а) [135], полученного золь-гель методом и отожженного при разных температурах, и  $ASe_2(MoO_4)_4$  ( $A=Ba$  (1),  $Sr$  (2),  $Ca$  (3)) (б) [138]. Стрелками показаны сверхструктурные по отношению к пространственной группе  $I4_1/a$ , рефлексы.

В большинстве работ утверждается, что катион-дефицитные  $A_{1/4}R_{1/2}\Box_{1/4}BO_4$  ( $A = Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ;  $R = PЗЭ$ ;  $B = Mo, W$ ) кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе  $I4_1/a$  [135-145], так же как упомянутые выше фазы  $M_{2/7}Gd_{4/7}\Box_{1/7}MoO_4$  ( $M = Li^+$ ,  $Na^+$ ). Однако, как и в случае  $Li_{0.3125}La_{0.5625}MoO_4$ , на рентгенограммах  $A_{1/4}R_{1/2}\Box_{1/4}BO_4$  в малоугловой области  $2\theta$  часто наблюдаются слабые сверхструктурные рефлексы, не описываемые в тетрагональной пространственной группе, например,  $CaLa_2(MoO_4)_4:Eu^{3+}$  (рисунки 15а, 16) и  $ASe_2(MoO_4)_4$  ( $A= Sr, Ca$ ) (рисунок 15б).

Появление сверхструктурных отражений в малоугловой области рентгенограмм соединений со структурой шеелита обычно игнорируется и не обсуждается авторами [135, 138] или приводит к предположению о моноклинном

искажении шеелитоподобной структуры [11] или присутствии примесной неизвестной фазы (рисунок 17).

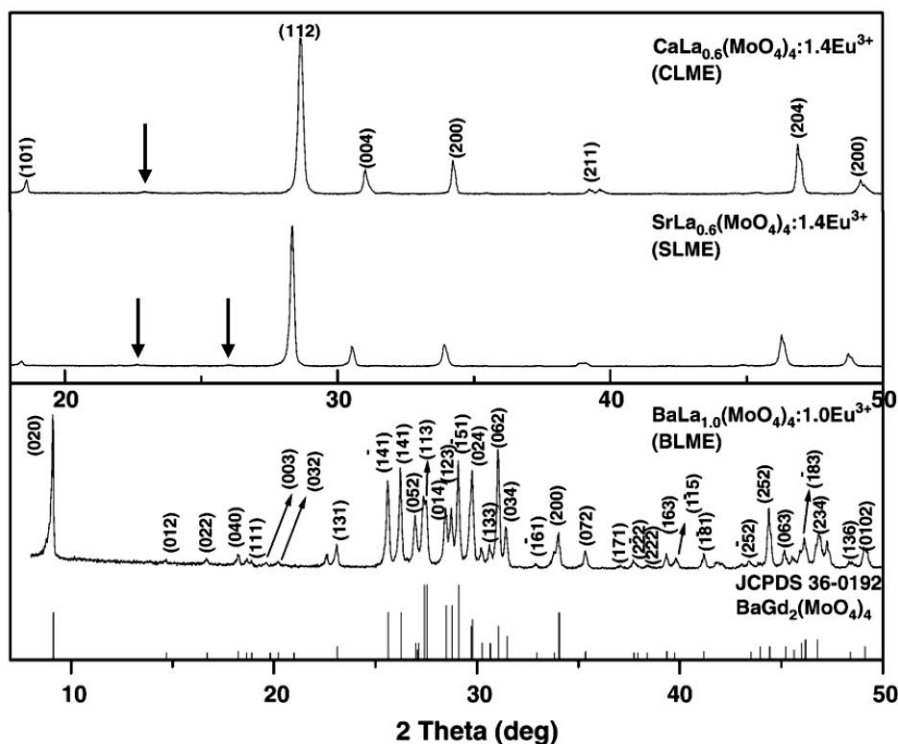


Рисунок 16 – Фрагменты рентгенограмм  $ALa_2(MoO_4)_4:Eu^{3+}$  ( $A = Ba$  (1),  $Sr$  (2),  $Ca$  (3)) [11]. Стрелками показаны сверхструктурные по отношению к пространственной группе  $I4_1/a$ , рефлексы.

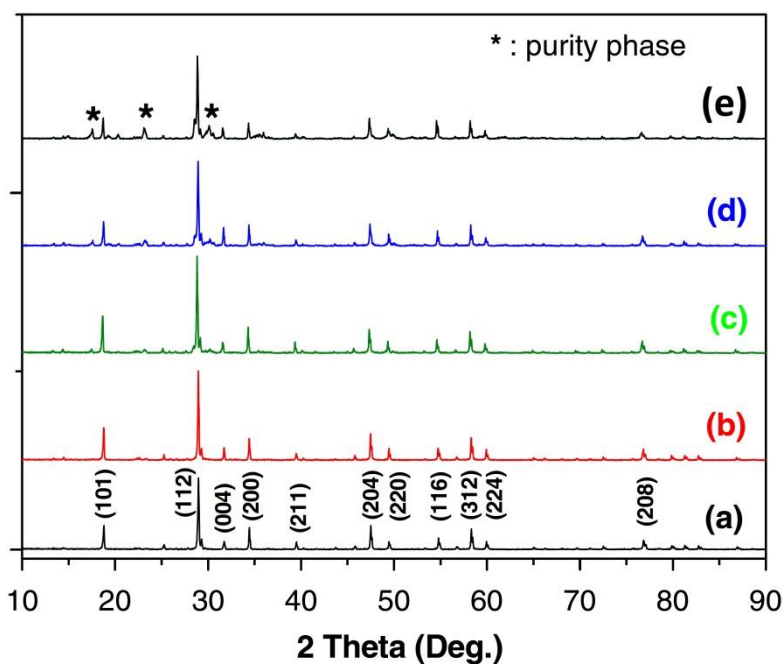


Рисунок 17 – Фрагменты рентгенограмм твердых растворов  $LiEu_{1-x}W_2O_8:xBi^{3+}$  с  $x = 0$  (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.20 (d), 0.30 (e) [13].

## 1.2. Оптические свойства соединений со структурой пальмиерита и шеелита

### 1.2.1. Лазерные свойства

Возможность выращивания достаточно больших монокристаллов молибдатов и вольфраматов со структурами пальмиерита [74-76, 147-148] и шеелита [100-101, 149-151] кристаллизацией из собственного расплава методом Чохральского позволила рассматривать соединений указанных структурных типов в качестве материалов для создания твердотельных лазеров [152-158]. Первым примером использования материалов со структурой шеелита в качестве материалов для твердофазных лазеров были кристаллы  $\text{CaWO}_4$ , активированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  [3]. В дальнейшем были получены лазерные материалы на основе других молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов.

Для большинства лазерных кристаллов и поликристаллических образцов в качестве активатора использовались ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , являющимися наиболее распространенными активаторами в лазерных кристаллах благодаря эффективному излучению в инфракрасной области (1047-1062 нм) [9-10, 74-76, 158-159]. Матрицей по приему катионов  $\text{Nd}^{3+}$  в качестве люминесцентного «гостя» обычно служит алюмо-иттриевый гранат  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ :YAG). Тем не менее, благодаря особенностям структуры соединения со структурами пальмиерита и шеелита также рассматриваются в качестве эффективных «гостевых» каркасов.

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

Другими активаторами для лазерных кристаллов, помимо ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , могут быть ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , поскольку они являются эффективными генераторами излучения в ближнем инфракрасном диапазоне (960-980 нм). Исследования оптических свойств допированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$  кристаллов  $\text{Li}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4:3.2\text{ат.}\%\text{Yb}^{3+}$  [47] и  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4:5\text{ат.}\%\text{Yb}^{3+}$  (5 ат. %) [160-161], выращенных методом Чохральского, показали, что  $\text{Yb}^{3+}$ -содержащие кристаллы катион-дефицитных шеелитов

$M_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$  ( $M= Li, Na$ ) являются перспективным материалом не только для твердотельных лазеров с перестраиваемой частотой, но и для лазеров, работающих в режиме генерации сверхкоротких лазерных импульсов. Аналогичный вывод ранее сделан для допированного  $Yb^{3+}$  кристалла  $K_5Bi(MoO_4)_4$  со структурой пальмиерита [162].

### 1.2.2. Люминесцентные свойства Eu-содержащих молибдатов, со структурами пальмиерита и шеелита

Благодаря возможности замещения катионов в пальмиеритоподобных структурах  $K_5R(MoO_4)_4$  и шеелитной структуре  $ABO_4$  на катионы лантаноидов, соединения со структурой шеелита и пальмиерита являются перспективными материалами для WLED. Свечение получаемых таким образом люминофоров зависит от природы элемента  $R$ , входящего в состав. Благодаря высокой интенсивности люминесценции и малой полуширине линий в спектре в качестве эффективных люминесцентных центров обычно используются ионы Ce, Pr, Eu, Tb, Tm.

Как уже говорилось в разделе «Введение», особый интерес представляют  $Eu^{3+}$ -содержащие соединения, так как они являются перспективными материалами для красных люминофоров трехцветных WLED. Согласно литературным данным, свечение соединений, содержащих катионы  $Eu^{3+}$ , обусловлено переходами  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $Eu^{3+}$ , причем наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5D_0 - {}^7F_2$ , определяющий характерное красное свечение образцов ( $\lambda_{max} \sim 616$  нм). На спектрах возбуждения люминесценции данных соединений наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области 200-350 нм (полоса поглощения, характеризующая перенос заряда (в английской литературе - charge transfer (CT)) и набор пиков, соответствующих внутриконтинуальным переходам  $4f^6 - 4f^6$  катионов  $Eu^{3+}$ , в области 350-550 нм. Наиболее интенсивные пики соответствуют переходам  ${}^7F_0 - {}^5L_6$  (394-396 нм),  ${}^7F_0 - {}^5D_2$  (465-467 нм) и  ${}^7F_0 - {}^5D_1$  (537-539 нм) [7-8, 11, 13, 48, 57, 74, 91-92, 99, 131, 135-137, 163-198]. Обзор результатов исследований люминесцентных характеристик Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов представлен в Таблице 5. Поиск составов для красных

люминофоров трехцветных WLED ведется варьированием концентрации активатора люминесценции для различных семейств, варьированием структуры фаз и катион-анионного состава.

### 1.2.2.1. Люминесцентные свойства составов без катионных вакансий

В работе [55] исследовано влияние структуры фаз  $M_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) и катион-анионного состава твердых растворов  $\text{Na}_5\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_{4-y}(\text{MoO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ) на их люминесцентные свойства. Как было показано в части 1.2.2.1, данные по строению молибдатов  $\text{Li}_5R(\text{MoO}_4)_4$  в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4-R_2(\text{MoO}_4)_3$  в базе данных ICSD и литературе отсутствуют. Тем не менее, при переходе от шеелитоподобного  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  к фазе  $\text{K}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  со структурой пальмиерита интенсивность люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  уменьшается практически в 3 раза (рисунок 18б). Максимум люминесценции перехода  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  при замещении  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{W}^{6+}$  в  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-y}(\text{MoO}_4)_y$  и  $\text{Y}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.019 \text{ \AA}$  [49]) на больший по размеру  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.066 \text{ \AA}$  [49]) в  $\text{Na}_5\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$  наблюдается при  $y=2$  и  $x=1$ , соответственно (рисунок 19). Таким образом, оптимальным составом для возможного применения в качестве красного люминофора является смешанный вольфрамато-молибдат  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$ , причем интенсивность свечения  ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$  для него в 2.5 раза выше, чем для  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ .

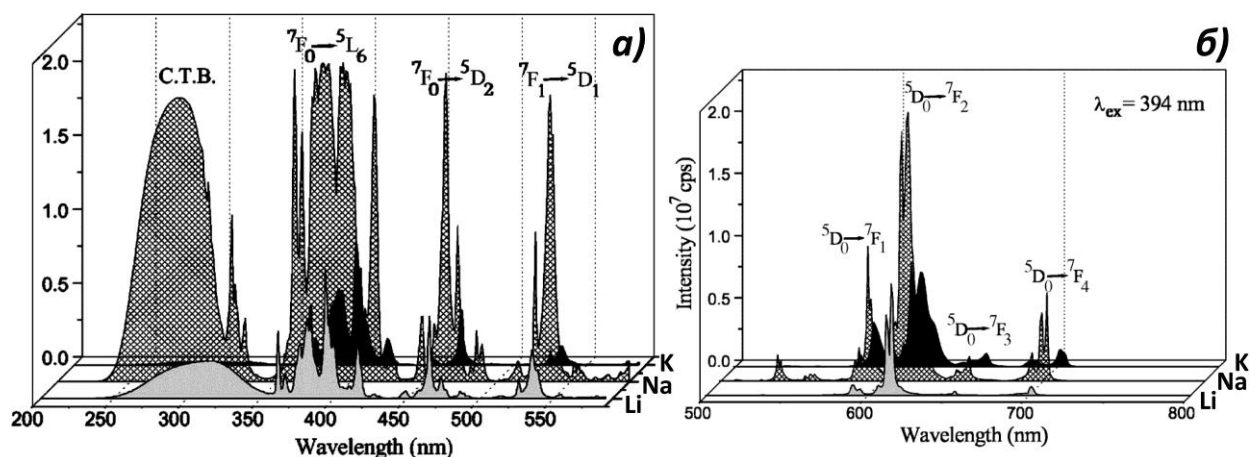


Рисунок 18 – Спектры возбуждения люминесценции (а) и фотолюминесценции (б) молибдатов  $M_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [55].

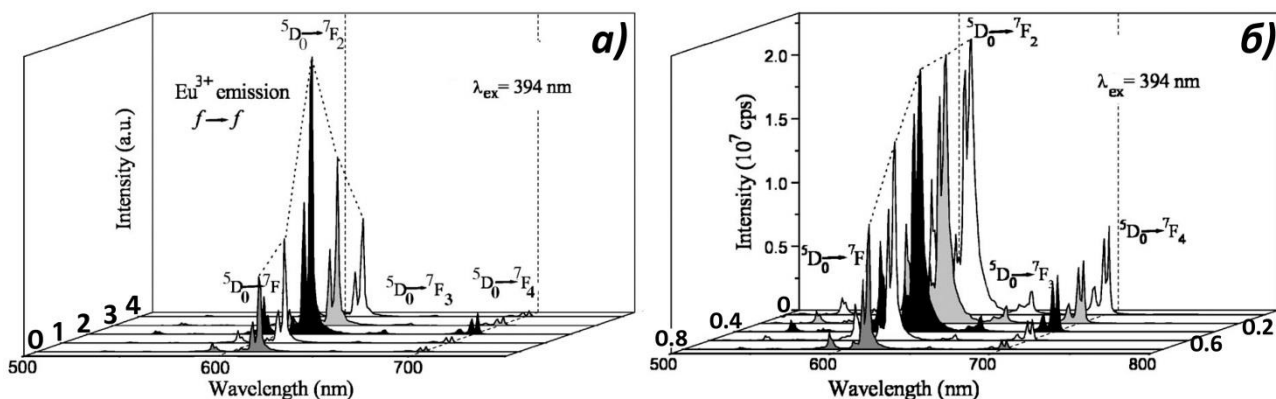


Рисунок 19 – Спектры фотолюминесценции твердых растворов  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-y}(\text{MoO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) [55] и  $\text{Na}_5\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) [55].

Аналогичное оптимальное значение для концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  найдено для твердых растворов  $\text{Na}_5\text{R}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$ ) [57], причем интенсивность излучения люминофоров  $\text{Na}_5\text{R}_{1-x}\text{Eu}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) увеличивается в ряду РЗЭ в порядке  $I_{\text{Gd}} < I_{\text{La}} < I_{\text{Y}}$ . Исследование влияния частичного замещения  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{K}^+$  показало, что интенсивность свечения перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  увеличивается до замещения  $\sim 10\%$   $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$  или  $\text{K}^+$ , дальнейшее увеличение степени замещения приводит к резкому уменьшению люминесценции перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ . Интенсивность свечения у люминофора  $\text{Na}_{4.5}\text{Li}_{0.5}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  выше, чем у люминофора  $\text{Na}_{4.5}\text{K}_{0.5}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , что доказывает, что введение  $\text{Li}^+$  является более эффективным, чем  $\text{K}^+$ .

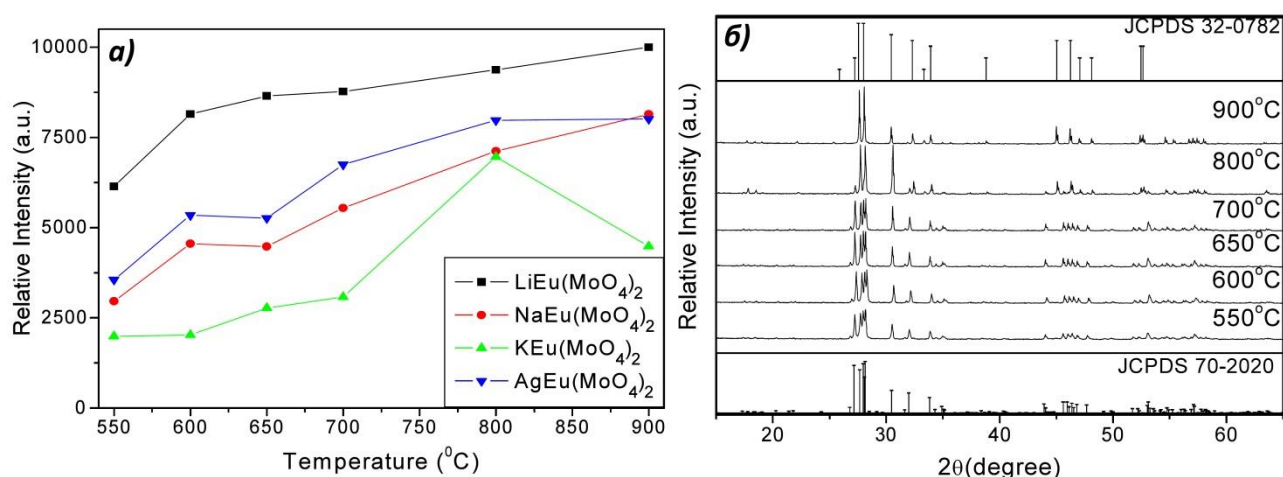


Рисунок 20 – Зависимости интенсивности люминесценции в области перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  в спектрах фотолюминесценции  $\text{MEu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  и  $\text{Ag}$ ) (а) и рентгенограмм  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (б) от температуры отжига [185].

На рисунке 20 приведены зависимости интенсивности люминесценции в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  в спектрах фотолюминесценции  $M\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$ ) (а) и рентгенограмм  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  от температуры отжига. Согласно приведенным данным, интенсивность люминесценции  $M\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  уменьшается в ряду  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$  с увеличением радиуса одновалентного катиона  $I_{\text{Li}} > I_{\text{Ag}} > I_{\text{Na}} > I_{\text{K}}$  до температуры отжига  $< 800$  °С [185], в то время как зависимость времени жизни люминесценции ( $\tau$ ) носит противоположный характер:  $\tau_{\text{Li}} < \tau_{\text{Na}} < \tau_{\text{K}}$  [163]. Следует отметить, что для  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$  наблюдается монотонное увеличение интенсивности от температуры отжига 550 до 900 °С (рисунок 20а).

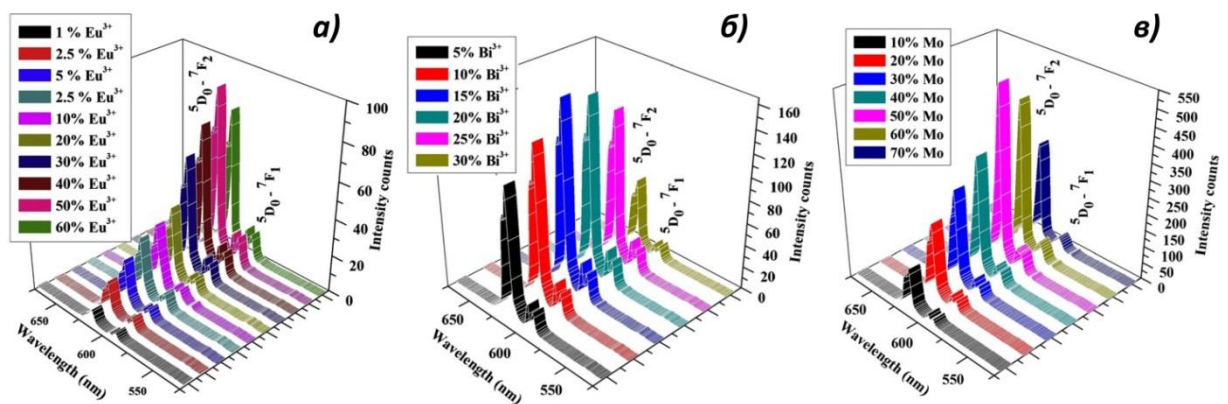


Рисунок 21 – Спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм) твердых растворов  $\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  (а),  $\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y(\text{W}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_4)_2$  (б) и  $\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y(\text{W}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_4)_2$  (в) [175].

Для  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  максимум свечения перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  наблюдается для температуры отжига 800 °С, а дальнейшее ее увеличение приводит к резкому уменьшению люминесценции. Согласно данным Таблицы 3, в отличие от  $M\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ), кристаллизующихся в тетрагональной  $I4_1/a$  структуре со статистическим распределением  $M^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , низкотемпературная  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  кристаллизуется в триклинной ячейке (пр.гр.  $P\bar{1}$ ) с упорядоченным распределением  $\text{K}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 10). По этой причине меньшая по сравнению с другими  $M\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ ) интенсивность для  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  до температуры отжига  $< 800$  °С может быть связана не только с разным характером структуры, но и с разным упорядочением  $M^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . С одной стороны, согласно данным рентгеновской дифракции (рисунок 20б), в интервале температуры 700-800 °С происходит переход из триклинной  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу с неизвестной



структурой, что и приводит к резкому увеличению свечения перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . С другой стороны, рентгенограммы  $KEu(MoO_4)_2$ , отожженных при температурах 800 и 900 °C, мало отличаются друг от друга, в то время как люминесценция уменьшается практически в 2 раза. Такой характер изменения люминесценции для  $KEu(MoO_4)_2$  не может быть объяснен только разницей в упорядочении катионов в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах.

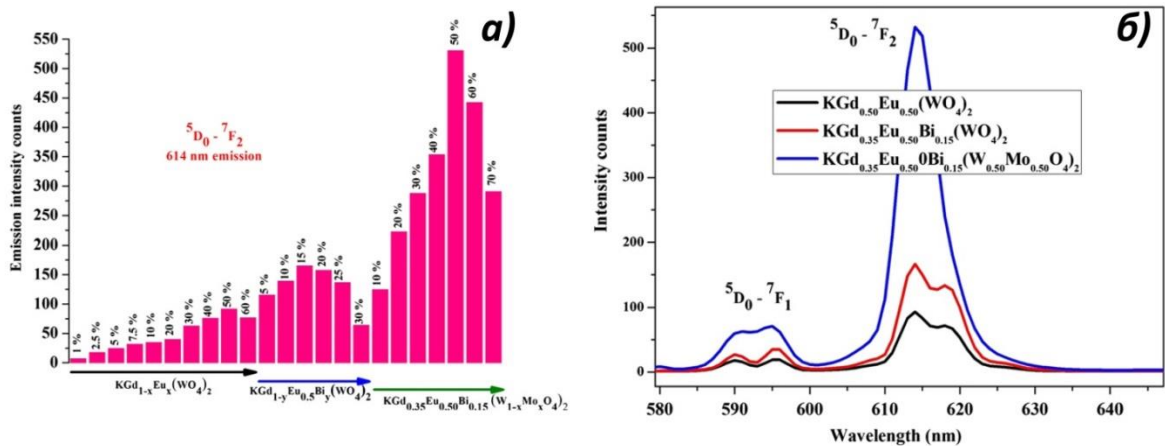


Рисунок 22 – Сравнительная интенсивность для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  в твердых растворах  $KGd_{1-(x+y)}Eu_xBi_y(W_{1-z}Mo_zO_4)_2$  (а), сравнительные спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм) для  $KGd_{0.5}Eu_{0.5}(WO_4)_2$ ,  $KGd_{0.35}Eu_{0.5}Bi_{0.15}(WO_4)_2$  и  $KGd_{0.35}Eu_{0.5}Bi_{0.15}(W_{0.5}Mo_{0.5}O_4)_2$  [175].

На рисунке 21 приведены спектры фотолюминесценции твердых растворов  $KGd_{1-(x+y)}Eu_x(WO_4)_2$  (а),  $KGd_{1-(x+y)}Eu_xBi_y(W_{1-z}Mo_zO_4)_2$  (б) и  $KGd_{1-(x+y)}Eu_xBi_y(W_{1-z}Mo_zO_4)_2$  (в), кристаллизующихся с триклинной структурой шеелита [175]. Детальная оптимизация состава через замещения  $Mo^{6+}$  на  $W^{6+}$ , а  $Gd^{3+}$  последовательно на  $Eu^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ , позволила определить состав  $KGd_{0.35}Eu_{0.5}Bi_{0.15}(W_{0.5}Mo_{0.5}O_4)_2$ , характеризующийся максимальной интенсивностью люминесценции среди твердых растворов  $KGd_{1-(x+y)}Eu_xBi_y(W_{1-z}Mo_zO_4)_2$  (рисунок 22). Исследование влияния замещения  $Gd^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$  ( $0.1 < x < 0.35$ ; пр. гр. Р I) на люминесцентные свойства показало, что максимум интенсивности спектра люминесценции соответствует составу  $KGd_{0.75}Eu_{0.25}(MoO_4)_2$ , причем интенсивность люминесценции данного соединения в красной области в  $\sim 3.5$  раза выше, чем для  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  [186].

Таблица 5 – Люминесцентные характеристики  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащих шеелитов

Формула	$\chi_{\text{макс.}}$ , $\lambda_{\text{макс.}}$	R/O	QE, (%)	$\tau$ , ( $\mu\text{s}$ )	Лит.
$\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1$ , 618 нм				[57]
$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-y}(\text{MoO}_4)_y$	$y=2$ , 616 нм				[55]
$\text{Na}_5\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2(\text{MoO}_4)_2$	$x=1$ , 616 нм				[55]
$\text{Na}_5\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$	$x=0.8$ , 616 нм		53 ( $x=0.8$ ) 48 ( $x=1$ )	691 ( $x=0.8$ ) 716 ( $x=1$ )	[91]
$\text{Na}_5\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$	$x=0.04$ , 616 нм		60 ( $x=0.04$ )	691 ( $x=0.8$ ) 716 ( $x=1$ )	[91]
$\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$	$x=0.7$ , 617 нм	$\sim 16$ ( $x=0.70$ )	19(396 нм) 23(466 нм)		[48]
$\text{Li}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$	$x=0.85$ , 617 нм	$\sim 16$ ( $x=0.85$ )	16(396 нм) 23(466 нм)		[48]
$\text{NaBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$ $x=0.06-0.15$ , $y=0-2$	$x=0.8$ , 615 $y=2$ , 615 нм				[13]
$\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	$x=1$ , 616			419 ( $x=1$ )	[163]
$\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$ $x=0.04-0.14$ , $y=0-2$	$x=0.1$ , 616 нм $y=1$ , 616 нм				[164]
$\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ $x=0.05-0.25$	$x=0.15$ , 616 нм			800 ( $x=0.05$ )	[165]
$\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	$x=0.35$ , 616 нм		35 ( $x=0.35$ )	405 ( $x=0.35$ )	[166]
$\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	$x=0.6$ , 616 нм		73 ( $x=0.6$ )	561 ( $x=0.6$ )	[167]
$\text{NaGd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$ $y=0-2$	$y=0.4$ , 616 нм				[168]
$\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	$x=1$ , 615 нм		2.26 l	397 ( $x=1$ )	[168]
$\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ $x=0.05-0.30$	$x=0.15$ , 613 нм				[169]
$\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$ $x=0.06-0.15$ , $y=0-2$	$x=0.13$ , 616 нм $y=0.8$ , 616 нм				[170]
$\text{NaY}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$	$y=1$ , 615 нм				[7]
$\text{Na}_{1-y}\text{Li}_y\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$	$x=0.5$ , 615 нм		3.10 l	436 ( $x=0.5$ )	[171]
$\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ $x=0.05-0.30$	$x=0.2$ , 615 нм			570-652	[172]
$\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	$x=0.6$ , 617 нм			540 ( $x=0.6$ )	[173]
$\text{NaCaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$	$x=0.8$ , 614 нм				[174]
$\text{NaSrY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$	$x=0.8$ , 614 нм				[174]
$\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$				411	[163]
$\text{LiGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ $x=0.10-0.35$	$x=0.3$ , 617 нм	$\sim 14$ ( $x=0.55$ )	68 ( $x=0.55$ )	378 ( $x=0.55$ )	[175]
$\text{LiGd}_{1.85}\text{Eu}_{0.15}(\text{MoO}_4)_2$			54.12	439	[169]
$\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	$x=0.55$ , 616 нм	$\sim 14$ ( $x=0.55$ )	68 ( $x=0.55$ )	378 ( $x=0.55$ )	[176]

Таблица 5 – Продолжение

Формула	$x_{\text{макс.}}, \lambda_{\text{макс.}}$	R/O	QE, (%)	$\tau$ , ( $\mu\text{s}$ )	Лит.
$\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$ fibers	$x=0.2$ , 618 нм			544 ( $x=0.005$ )	[177]
$\text{LiLu}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	$x=0.8$ , 618 нм		24 ( $x=1$ )	360	[178]
$\text{LiEu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{WO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$	$x=0.5$ , 615 нм				[179]
$\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y$	$y=2$ , 615 нм				[180]
$\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$	$y=2$ , 615 нм				[99]
$\text{Li}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)$	$x=0.25, 0.45$ ; 614 нм				[181]
$\text{Ca}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\text{□}_{0.5x}\text{WO}_4$ ( $x \leq 0.24$ )	$x=0.2$ , 617 нм	9.5			[131]
$\text{Ca}_{1-1.5y}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_y\text{□}_{0.12-0.5x}\text{WO}_4$ ( $y \leq 0.24$ )	$x=0.2$ , 617 нм	10			[131]
$\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм				[11]
$\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм			391 ( $x=0.1.4$ )	[135]
$\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм		24.5	420	[137]
$\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.8$ , 615 нм				[136]
$\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=2$ , 615 нм	11.5	47 ( $x=2$ ) 27 ( $x=1.8$ ) 35 ( $x=1.4$ )	270 320 320	[137]
$\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\text{□}_{0.5x}\text{WO}_4$ ( $x \leq 0.34$ )	$x=0.2$ , 617 нм	9.5			[131]
$\text{Sr}_{1-1.5y}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_y\text{□}_{0.12-0.5x}\text{WO}_4$ ( $y \leq 0.24$ )	$x=0.2$ , 617 нм	9.7-10			[131]
$\text{SrLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм				[11]
$\text{SrLa}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм		22.4	390	[137]
$\text{SrGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.2$ , 615 нм				[136]
$\text{SrY}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$	$x=1.4$ , 615 нм	11.5	40 ( $x=1.4$ ) 34 ( $x=1.2$ ) 17 ( $x=2$ )	370 460 100	[137]
$\text{Sr}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{MoO}_4$	$x=0.4$ , 617 нм			420 ( $x=0.02$ )	[182]
$\text{CdGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$	$x=0.5$ , 615 нм				[142]
$\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.43-1.5x}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.2}(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$ $x=0.01-0.14$	$x=0.08$ , 615 нм				[183]
$\text{KLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ , $x=0.05-0.30$	$x=0.15$ , 616 нм			253 ( $x=0.04$ )	[184]
$\text{KLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ , $x=0.05-0.30$	$x=0.15$ , 616 нм			253 ( $x=0.04$ )	[184]
$\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ , $x=0.10-0.35$	$x=0.25$ , 615 нм				[186]
$\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$				513	[163]

Таблица 5 – Продолжение

Формула	$x_{\text{макс.}}, \lambda_{\text{макс.}}$	R/O	QE (%)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	Лит.
$\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y(\text{W}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_4)_2$	$x=0.5, 614 \text{ нм}$ $y=0.15, 614 \text{ нм}$ $z=0.5, 614 \text{ нм}$				[187]
$\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$	$x=0.55, 614 \text{ нм}$				[188]
$\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y:\text{Eu}^{3+}$	$x=1, 615 \text{ нм}$ $y=1, 615 \text{ нм}$				[189]
$\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$	$x=0.5, 615 \text{ нм}$				[190]
$\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{1.8-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_3$	$x=1.5, 615 \text{ нм}$				[191]
$\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$	$x=0.5, 615 \text{ нм}$				[192]
$\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y$	$x=1, 617 \text{ нм}$ $y=2.5, 617 \text{ нм}$			471 ( $x=1; y=0.5$ )	[193]

$x_{\text{макс.}}$  – содержание, при котором наблюдается максимальная интенсивность для полосы с  $\lambda_{\text{макс.}}$  (нм) для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ;

$R/O$  - Отношение асимметричности  $R/O = I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1)$ ;

$QE$  (%) - Квантовая эффективность люминесценции;

$\tau$  ( $\mu\text{s}$ ) - Время жизни люминесценции для состава  $x$  и  $y$ .

Изучение люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  в интервале  $0.05 \leq x \leq 0.30$  показало, что максимум свечения перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  наблюдается для  $x = 0.15$  [169]. Последующее исследование влияния катионного состава фаз  $\text{MR}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}(\text{MoO}_4)_2$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) на интенсивность люминесценции выявило, что при одинаковой концентрации люминесцентного центра (катиона  $\text{Eu}^{3+}$ ) Gd-содержащие составы являются наиболее эффективными красными люминофорами по сравнению с другими  $R=\text{Y}, \text{Lu}$  [169], причем интенсивность свечения  $\text{LiGd}_{0.70}\text{Eu}_{0.30}(\text{MoO}_4)_2$  в области перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  в 2.5 раза выше, чем для  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  [175].

### 1.2.2.2. Люминесцентные свойства катион-дефицитных составов $(A',A'')_n[(B',B'')O_4]_m$

Несмотря на то, что данные по строению катион-дефицитных фаз, а именно, об упорядочении катионов и катионных вакансий в структурах фаз переменного состава  $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  и  $A^{2+}_{1-1.5x}R^{3+}_x\square_{0.5x}MoO_4$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+$ ;  $A^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ ;  $R = PЗЭ$ ) ограничиваются только предположением о кристаллизации в тетрагональной стандартной шеелитной пр. гр.  $I4_1/a$  (часть 1.2.3), люминесцентные свойства их изучены достаточно подробно (Таблица 5). Выявлено влияние элементного состава и количества катионных вакансий на интенсивность свечения некоторых фаз  $(A',A'')_n[(B',B'')O_4]_m$ .

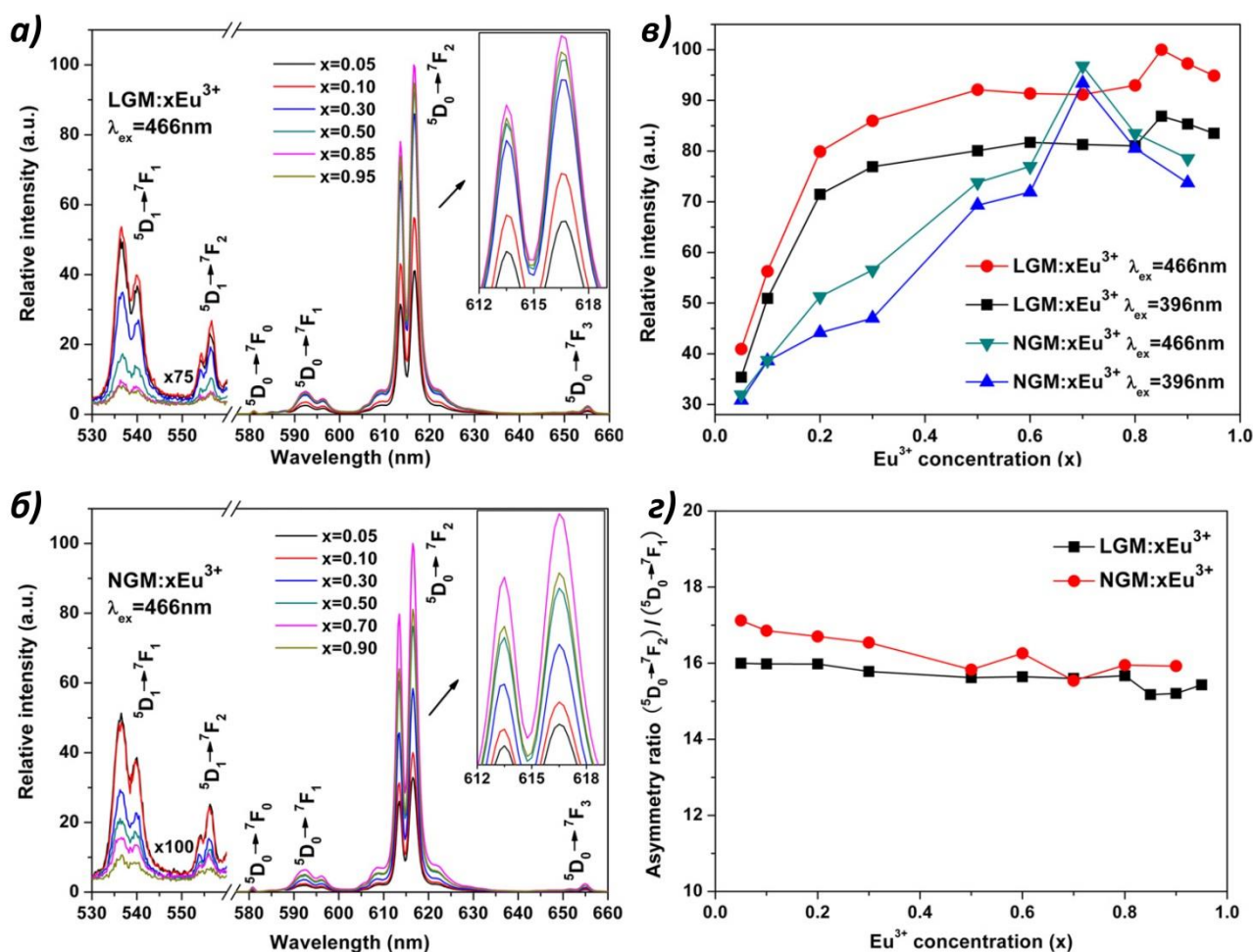


Рисунок 23– Спектры фотолюминесценции фаз переменного состава

$M_{2/7}(Gd_{1-x}Eu_x)_{4/7}MoO_4$  ( $M = Li$  (а),  $Na$  (б)). Зависимости интенсивностей свечения перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (в) и отношений асимметричности  $R/O$  ( $R/O = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ ) (з) от концентрации  $Eu^{3+}$  [49].

Исследование влияния концентрации люминесцентного центра ( $\text{Eu}^{3+}$ ) и размера щелочного катиона на люминесцентные свойства твердых растворов  $M_{2/7}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/7}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) показало, что максимум свечения перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  наблюдается для  $x=0.85$  ( $\text{Li}$ ) и  $x=0.70$  ( $\text{Na}$ ) (рисунок 23а, б). Положение максимума не зависит от использованной энергии возбуждения. Интенсивность свечения для  $M=\text{Li}$  выше, чем для  $M=\text{Na}$ , до  $x=0.6$ , тем не менее, интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  для  $\text{Li}_{2/7}(\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.85})_{4/7}\text{MoO}_4$  сравнима с аналогичной величиной для  $\text{Na}_{2/7}(\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.70})_{4/7}\text{MoO}_4$  (рисунок 23в). Значение отношения асимметричности  $R/O$  ( $R/O = I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1)$ ), связанное с симметрией окружения  $\text{Eu}^{3+}$ , практически постоянно и не зависит от концентрации люминесцентного центра (рисунок 23г). Квантовая эффективность  $\text{Li}_{2/7}(\text{Gd}_{0.15}\text{Eu}_{0.85})_{4/7}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_{2/7}(\text{Gd}_{0.30}\text{Eu}_{0.70})_{4/7}\text{MoO}_4$  сравнима с эффективностью промышленного красного люминофора  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ , и данные люминофоры являются потенциальными материалами для WLED.

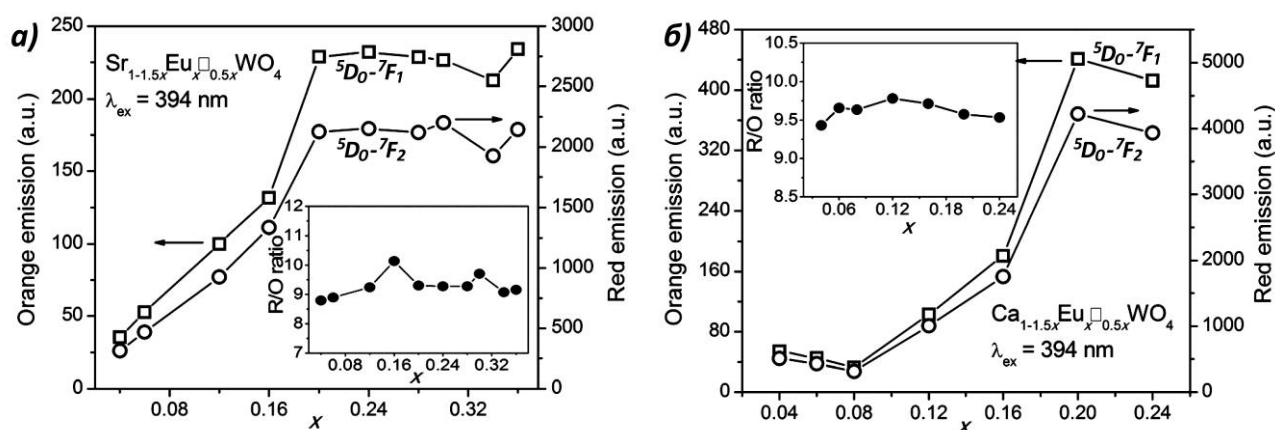


Рисунок 24 – Зависимости интенсивностей свечения  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  и  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$  переходов от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах фотолюминесценции фаз переменного состава  $M^{2+}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\text{WO}_{0.5x}$  ( $M^{2+}=\text{Sr}$  (а),  $\text{Ca}$  (б)). На вставках показаны зависимости отношения асимметричности  $R/O$  ( $R/O = I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1)$ ) от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  [131].

Увеличение интенсивностей люминесценции в области переходов  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  в процессе замещения  $A^{2+}$  ( $A^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) на  $\text{Eu}^{3+}$  с образованием катионных вакансий в А-подрешетке шеелита в фазах переменного состава  $A^{2+}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\text{WO}_{0.5x}$  ( $x \leq 0.24$ ) наблюдается до  $x=0.2$  ( $A^{2+}_{0.7}\text{Eu}_{0.2}\text{WO}_{0.1}$ ) (рисунок 24). При дальнейшем

увеличении концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  с  $x > 0.20$  интенсивность практически не меняется для  $\text{Sr}^{2+}$ -содержащих фаз и незначительно уменьшается в случае  $\text{Ca}^{2+}$ . Обратное уменьшение количества катионных вакансий через замещение  $A^{2+}$  ( $A^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ) на  $\text{Li}^+$  приводит к дальнейшему увеличению интенсивности свечения как для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , так и для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$ . Максимумы люминесценции в обоих случаях наблюдаются для фаз практически без вакансий  $A^{2+}_{0.54}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_{0.20}\square_{0.02}\text{WO}_4$  (рисунок 25) [131]. Отношения асимметричности  $R/O$  для фаз  $A^{2+}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\square_{0.5x}\text{WO}_4$  и  $A^{2+}_{0.64-1.5y}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_y\square_{0.12-0.5x}\text{WO}_4$  практически не отличаются, как и в случае  $M_{2/7}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/7}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) (рисунок 23з), и не зависят от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$ , соответственно. Следует отметить, что похожее оптимальное значение  $x=0.24$  для максимального свечения перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  найдено для молибдатов  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)$  при совместном замещении  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Li}^+$  [181]. Таким образом, как и в случае  $MR_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , введение  $\text{Li}^+$  в  $A^{2+}_{1-1.5x}\text{Eu}_x\square_{0.5x}\text{WO}_4$  является эффективным способом улучшения свойств люминофора через оптимизацию элементного состава.

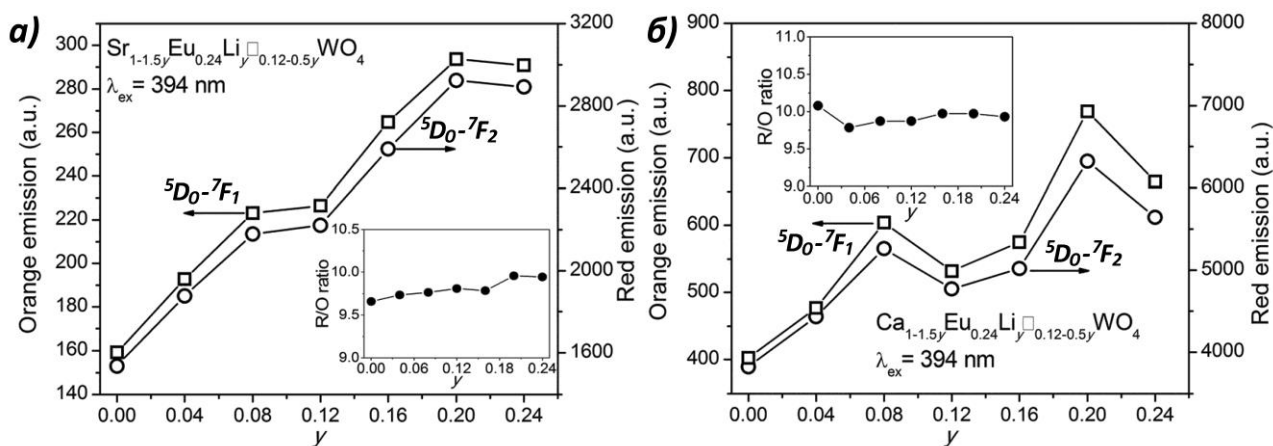


Рисунок 25 – Зависимости интенсивностей свечения  ${}^5D_0-{}^7F_2$  и  ${}^5D_0-{}^7F_1$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  переходов в спектрах фотолюминесценции фаз переменного состава  $M^{2+}_{1-1.5y}\text{Eu}_{0.24}\text{Li}_y\square_{0.12-0.5x}\text{WO}_4$  ( $M^{2+} = \text{Sr}$  (а),  $\text{Ca}$  (б)). На вставках показаны зависимости отношения асимметричности  $R/O$  ( $R/O = I({}^5D_0-{}^7F_2)/I({}^5D_0-{}^7F_1)$ ) от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  [131].

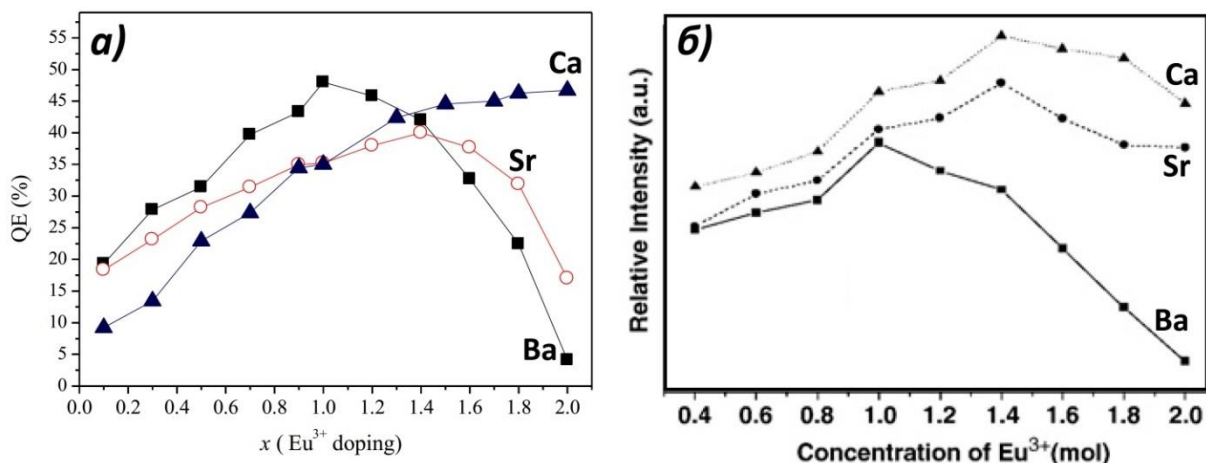


Рисунок 26 – Зависимости квантовой эффективности люминесценции (QE)  $A\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) (а) [137] и интенсивности свечения перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  для  $A\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ) (б) [11] от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ .

Как показано на рисунке 26а,  $\text{CaEu}_2\text{□}(\text{MoO}_4)_4$  является одним из трех эффективных люминофоров в системах  $A^{2+}\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_4$  ( $A^{2+} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ). Интенсивность его свечения сравнима с интенсивностью фазы  $\text{BaYEu□}(\text{MoO}_4)_4$  [137]. В случае твердых растворов максимум интенсивности перехода для твердых растворов  $A^{2+}\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_4$  ( $A^{2+} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) наблюдается для  $x=1.4$  (рисунок 26б), причем данная оптимальная для величины люминесценции концентрация люминесцентного центра ( $\text{Eu}^{3+}$ ) найдена разными авторами (Таблица 5) [11, 135-137]. Интенсивность красной люминесценции  $\text{CaLa}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{□}(\text{MoO}_4)_4$  близка к интенсивности люминесценции коммерческого люминофора  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$  [11]. Следует отметить, что характеристики люминесценции зависят от разных факторов, в том числе от размера частиц, который определяется методом и условиями синтеза. Например, для нанокристаллических  $\text{CaLa}_{0.6}\text{Eu}_{1.4}\text{□}(\text{MoO}_4)_4$ , полученных золь-гель методом [135], интенсивность люминесценции в области  $\lambda = 610\text{-}620$  нм существенно выше, чем для того же соединения, полученного методом твердофазного синтеза. Зависимость интенсивности люминесценции перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  от катион-анионного состава отчетливо прослеживается для твердых растворов  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}_{1/3}(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y$  со структурой моноклинно искаженного шеелита (рисунок 27).



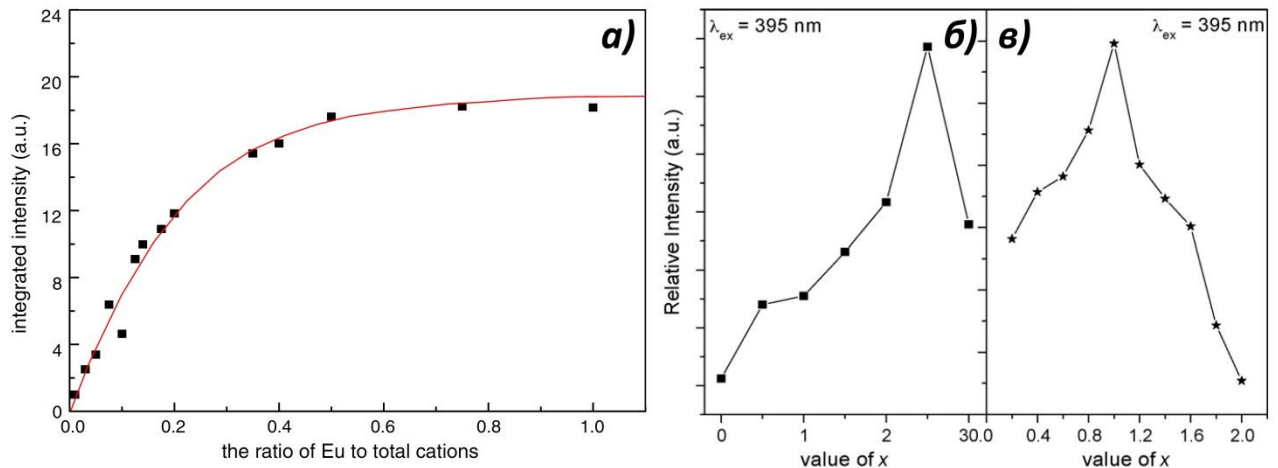


Рисунок 27 – Зависимости интенсивности свечения перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  для твердых растворов  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  (а),  $\alpha\text{-GdEu}(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y$  (б) и  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{2.5}$  (в) от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  (а, в) и W (б).

### Заключение по обзору литературы:

Анализ литературных материалов, представленных в данной главе, показал, что к началу наших исследований (2003 г.):

- 1) образование фаз в системах  $M_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Li, Na, Ag, K}$ ;  $R = \text{PЗЭ, Bi, Y}$ ) достаточно хорошо изучено, и показано формирование фаз  $M_xR_y(\text{MoO}_4)_z$  с различными соотношениями  $x:y:z$  (от 5:1:4 до 1:5:8). Наиболее изученными являлись фазы с соотношением  $M:R=1:1$ , образующиеся для всех  $M$  и  $R$ . Все фазы  $M_xR_y(\text{MoO}_4)_z$  с ( $M = \text{Li, Na, Ag}$ ;  $R = \text{PЗЭ}$ ) характеризуются шеелитоподобной ( $\text{CaWO}_4$ ) структурой, для  $M=\text{K}$  только соединения  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{La} - \text{Dy}$ ) принадлежат к этому структурному семейству. Семейство молибдатов  $\text{K}_x\text{R}_y(\text{MoO}_4)_z$  отличается большим структурным разнообразием по сравнению с  $M = \text{Li, Na, Ag}$ : от соединений  $\text{K}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  со структурой пальмиерита ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ) для всех  $R$  до  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  со слоистой структурой типа  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  для  $R = \text{Gd} - \text{Tm}$ .
- 2) возможность вращения тетраэдров  $\text{MoO}_4$  в структурах  $\text{K}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ , возможность смещения атомов кислорода и как статистического, так и упорядоченного заселения позиции  $M1$  пальмиерита катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  приводят к тому, что большинство из них характеризуются наличием нескольких полиморфных модификаций, количество которых зависит от

размера РЗЭ и условий получения. Тем не менее, из семи типов кристаллизации кристаллическое строение определено лишь для трех, для остальных определены структуры только для  $R\bar{3}m$  субъчейки. Отсутствие реальных структурных данных для большинства  $K_5R(\text{MoO}_4)_4$  делает невозможным решить принципиальную задачу химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, а именно, выявления взаимосвязи состав-структура-свойства.

- 3) катион-дефицитные соединения  $M_xR^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  и  $A^{2+}_{1-1.5x}R^{3+}_x\square_{0.5x}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ;  $A^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ ;  $R=\text{PЗЭ}$ ) со структурой шеелита  $ABO_4$  требуют изучения структуры на более глубоком уровне, чем исследование их рентгенографических характеристик. Упорядочение катионов и катионных вакансий в структуре шеелитоподобных соединений является новым фактором контроля свойств данных соединений, который может приводить к дополнительному порядку, выходящему за рамки обычной 3-мерной кристаллографии и требующему применения подхода с точки зрения  $(3+n)$ -мерного формализма.
- 4) также, согласно литературному обзору, Eu-содержащие соединения благодаря эффективному свечению в красной области видимого спектра и термической стабильности являются перспективными красными люминофорами для RGB-матрицы WLED. Квантовая эффективность многих из них превышает, часто в несколько раз, или сравнима с эффективностью промышленных красных люминофоров, что делает данные люминофоры потенциальными материалами для WLED. Показано влияние замещений как в катионной, так и в анионной подрешетке на интенсивность люминесценции. Согласно данным, приведенным в Таблице 5, при замещении анионов  $\text{MoO}_4$  на  $\text{WO}_4$  максимум свечения наблюдается для составов с отношением  $\text{Mo}:\text{W}=1:1$ , что может также приводить к возникновению дополнительного порядка и требует применения подхода  $(3+n)$ - мерного формализма.

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Характеристика исходных веществ

В качестве исходных веществ для синтеза исследованных в работе молибдатов и вольфраматов использовали:  $\text{MoO}_3$  квалификации "х.ч.",  $\text{WO}_3$  квалификации "х.ч.", карбонаты  $\text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) ("х.ч."),  $\text{CaCO}_3$  (х.ч.), нитрат серебра  $\text{Ag}_2\text{NO}_3$  ("х.ч."), оксиды РЗЭ с содержанием основного вещества не менее 99.9 %.

Так как  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  заметно возгоняются выше температур 873 К и 1073 К [37], соответственно, при проведении твердофазных синтезов с его участием особое внимание уделялось созданию условий, исключающих потерю  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  и, как следствие, нарушение стехиометрии реакционных смесей, первичный отжиг проводили при температуре 823 К для связывания  $\text{Mo(W)O}_3$  в  $\text{Mo(W)O}_4^{2-}$ .

Наряду с промышленными реагентами в работе применяли  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , который получали прокаливанием рассчитанных количеств  $\text{Ag}_2\text{NO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ , постепенно повышая температуру от 573-623 К до 723 К в течение 50 ч. Кубический  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  синтезировали из стехиометрических количеств  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  методом твердофазного синтеза при температуре 923 К в течение 24 ч.

### 2.2. Методы получения

#### 2.2.1. Получение поликристаллических образцов

##### Полиморфные модификации $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$

Низкотемпературная  $\gamma$ -модификация  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  была получена твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  (х.ч.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (х.ч.) и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (х.ч.) на воздухе при температуре  $893 \pm 10$  К в течение 30 ч. Промежуточная ( $\beta$ -) и высокотемпературная ( $\alpha$ -) модификации синтезированы из  $\gamma$ - $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  отжигом при температуре  $965 \pm 10$  К (выше температуры плавления) в течение 3 ч. с последующим охлаждением в различных условиях.  $\beta$ -фаза была синтезирована медленным охлаждением от температуры  $965 \pm 10$  К до комнатной температуры. Высокотемпературная  $\alpha$ -модификация получена закаливанием с температуры

965±10 К в жидкий азот, так как закаливание с температуры 965±10 К в комнатную температуру приводит к образованию смеси из  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

#### **Двойные молибдаты $KR(\text{MoO}_4)_4$ ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )**

Двойные молибдаты  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) получали на воздухе по стандартной керамической методике из  $\text{MoO}_3$  (х.ч.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (х.ч.) и  $\text{R}_2\text{O}_3$  (х.ч.) отжигом при температуре 723-873 К (Nd) или 953-973 К (Sm) в течение 80 ч с последующим закаливанием с высокой температуры в температуру жидкого азота (Nd) или комнатную температуру (Sm). Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  была получена по стандартной керамической методике из  $\text{MoO}_3$  (х.ч.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (х.ч.) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (х.ч.) при температуре 923±10 К в течении 3 часов с последующим медленным охлаждением от температуры 923 К до комнатной.  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  была отожжена при разных температурах (973 К, 1023 К, 1073 К, 1123 К, 1173 К и 1203 К) в течение 12 ч с последующим охлаждением в различных условиях (медленное охлаждение или закаливание с высокой температуры в температуру жидкого азота). Высокотемпературная  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  получена нагреванием  $\alpha$ -фазы при температуре 1203±10 К в течение 10 ч с последующим закаливанием с температуры 1203 К в температуру жидкого азота.

#### **Двойные молибдаты $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ ( $R = \text{La-Tb}$ )**

Двойные молибдаты  $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  ( $R = \text{La-Tb}$ ) синтезированы в Байкальском институте природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ) в группе д.х.н. Е.Г. Хайкиной по керамической технологии из  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{La-Tb}$ ) при температуре 773-1023 К в течение 50-70 ч. Для синтеза  $\text{Ag}_{1/8}\text{Ce}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  использовали смесь из стехиометрических количеств  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$ .

#### **$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ и фазы переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ )**

$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и фазы переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ ) в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  получали на воздухе по стандартной керамической методике из  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  при температуре 923 К течение 48 для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и при температуре 1023 К в течение 80 ч с последующим

закаливанием с температуры 1023 К в комнатную температуру для  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ , соответственно.

#### **Твердые растворы $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\square(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ )**

Двойные молибдаты  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}$ ) были синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  (х.ч.),  $\text{CaCO}_3$  (х.ч.),  $\text{R}_2\text{O}_3$  (х.ч.). Отжиг проводился в две стадии: при температуре  $t_1 = 823$  К в течение 10 часов и при температуре  $t_2 = 1023$  К в течение 96 часов с промежуточным перетиранием. Аналогично в 2 стадии при температурах  $t_1 = 823$  К и  $t_2 = 1203$  К были синтезированы двойные вольфраматы  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Твердые растворы  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  были синтезированы из стехиометрических количеств полученных  $\text{CaR}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{CaR}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}$ ).

#### **Твердые растворы $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )**

Низкотемпературные  $\alpha$ -модификации  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) были получены твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  (х.ч.) и  $\text{R}_2\text{O}_3$  (х.ч.) при температуре 823 К в течение 10 часов с последующим отжигом при температуре 1023 К в течение 48 часов. Твердые растворы  $\alpha\text{-R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) были синтезированы из стехиометрических количеств  $\alpha\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  при температуре 1023 К в течение 48 часов.

Твердые растворы  $\beta'\text{-R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ) были получены из соответствующих моноклинных  $\alpha$ -модификаций  $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  отжигом при температуре 1293 К в течение 24 часов с последующим закаливанием из температуры 1293 К в комнатную температуру на воздухе.

### **2.2.2. Получение монокристаллов**

#### **Выращивание монокристаллов $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$**

Необходимые для рентгенографических исследований монокристаллы  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  получали кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Температура кристаллизации поддерживалась с точностью  $\pm 0.5$  К. Процесс охлаждения производился автоматически с заданной скоростью. Охлаждение в температурном интервале от

973 до 673 К проводили со скоростью 3-5 К в час, дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проводили в режиме охлаждения муфельной печи.

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

Монокристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был выращен методом Чохральского на автоматизированной установке, состоящей из ростового модуля, стойки управления, транзисторного генератора и системы водяного охлаждения, в Институте физики твердого тела (ИФТТ) РАН (г. Черноголовка) к.т.н. Редькиным Б. С. (лаборатория физико-химических основ кристаллизации ИФТТ РАН, г. Черноголовка).

Поликристаллический образец (шихта)  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  был синтезирован твердофазным методом из стехиометрических количеств  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{MoO}_3$  (х.ч.) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (х.ч.) в платиновом тигле при температуре 773-823 К в течение 15 часов и последующим отжигом при температуре 1073 К в течение 15 часов. Монокристалл  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  диаметром 15 мм и длиной 20 мм был выращен по методу Чохральского при температуре 1523 К на воздухе в платиновом тигле в следующих режимах роста: мощность генератора - 4.6 кВт, скорость вытягивания - 1-3 мм/час, скорость вращения – 15-20 оборотов/мин, в процессе эксперимента было установлено, что эти условия являются оптимальными для роста. Срезы полученного монокристалла, ориентированные по направлениям (100) и (001), были отполированы до толщины 0.0518 см.

## **2.3. Методы исследования**

### **2.3.1. Дифракционные методы**

#### **2.3.1.1. Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили по экспериментальным данным, полученным при комнатной температуре на порошковых дифрактометрах: Thermo ARL X'TRA ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор); Huber G670 Guinier ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , геометрия съемки – на прохождение, изогнутый Ge(111)-монокроматор); Siemens D500 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор BRAUN,  $\text{SiO}_2$  монокроматор).

Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS–ICDD (Set 1-89). Параметры элементарных ячеек уточняли методом наименьших квадратов (МНК) с использованием: пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов после определения положения рефлексов на рентгенограмме и их интегральной интенсивности с помощью программы PROFAN или функции разложения Ле-Бэйля [199] в программах JANA2000 и JANA2006 [200-201].

### 2.3.1.2. Рентгеноструктурный анализ

Уточнение и расшифровку кристаллических структур большинства изученных соединений проводили методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда [202]). Массивы экспериментальных данных для уточнения структур получены на порошковых дифрактометрах Siemens D500 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор (BRAUN),  $\text{SiO}_2$  монохроматор); STADI-P ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , изогнутый Ge монохроматор, геометрия на прохождение, линейный позиционно-чувствительный детектор).

Уточнение ряда структур проводили по массивам данных, полученных при комнатной температуре на синхротронных линиях BM01A ( $\lambda = 0.7114 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 0.6692 \text{ \AA}$ ) и ID31 ( $\lambda = 0.39996 \text{ \AA}$ ) (ESRF, г. Гренобль, Франция). Для проведения исследований образцы помещались в тонкостенный капилляр диаметром  $\sim 0.5 \text{ мм}$  (BM01A) и  $\sim 0.3 \text{ мм}$  (ID31) из боросиликатного стекла.

Определение структуры монокристалла  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  проводили по массиву данных, полученному на монокристалльном дифрактометре KM4 ( $\text{MoK}_{\alpha}$  - излучение,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ , KM4CCD/Sapphire CCD детектор,  $\theta/2\theta$ -сканирование). Расшифровку структуры монокристалла  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  проводили по массиву данных, полученному при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Gemini R ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ - $\vartheta$  сканирование).

Расшифровку структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  проводили по массиву данных, полученных методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED) на просвечивающем микроскопе Philips CM20 при ускоряющем напряжении

200 кВ. Дифракционные данные были сняты с использованием прибора Spinning Star при угле прецессии  $2.5^\circ$ . Интенсивности рефлексов были определены с использованием программы IDEA по методу суммирования пикселей.

Уточнение или определение кристаллических структур по данным для поликристаллов (порошков) проводили в программах RIETAN-94 и RIETAN-97 [203-204], GSAS (General Structure Analysis System [205], JANA2000 и JANA2006 [200-201]. Изображения структур получены с помощью программы DIAMOND [206].

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

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (TEM) проведены на измельченных образцах, кроме кристаллов  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ , нанесенных на медные сетки, покрытые слоем аморфного углерода.

Для проведения исследований методами TEM, кристаллы  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  в двух различных ориентациях (001) и (100) приготовлены механическим шлифованием до толщины  $\sim 15$  мкм с последующим травлением ионным пучком до толщины, пригодной для TEM-экспериментов. Ионное травление сделано пучком ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 4 кэВ, ориентированным под углом скользящего падения по отношению к поверхности травления.

Изображения электронной дифракции были получены на микроскопах Philips CM20, снабженном приставкой LINK 2000 для изучения элементного состава методом локального рентгеноспектрального анализа, и JEOL 4000 EX (напряжение 400 кВ). Изучение соединений методом HRTEM осуществляли с помощью микроскопов JEOL 4000 EX (напряжение 400 кВ), FEI Titan 50-80 (напряжение 300 кВ) и Technai G2 (напряжение 200 кВ). Компьютерное моделирование изображений HRTEM проводили с использованием пакета программ MacTempas.

Изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM) [207] получены на просвечивающих электронных микроскопах FEI Titan 50-



80 (напряжение 300 кВ) и Technai G2 (напряжение 200 кВ). Теоретические изображения HAADF-STEM были получены с использованием программ STEMsim [208] и QSTEM 2.0 [209] по данным структурного анализа.

### 2.3.3. Методы элементного анализа

Исследование элементного состава большинства полученных образцов проводили методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM20 с приставкой для проведения элементного анализа методом EDX LINK-2000, и на сканирующем электронном микроскопе Jeol JEM-5510 с приставкой для проведения элементного анализа методом EDX (Oxford Instruments). Определение элементного состава проводилось по 30-40 точкам на каждом образце.

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

Исследование элементного состава фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ ) проведено методом оптической эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) проведено на JY-38P (Jobin Yvon, France) в группе J.-C. G. Bünzli (Институт химических наук и инженерии, Политехническая школа г. Лозанны, Швейцария)

### 2.3.4. Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ)

Исследование образцов методом генерации второй гармоники лазерного излучения проводили в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (г. Москва) на двухканальной высокочувствительной установке по схеме "на отражение". В качестве источника излучения применяли YAG:Nd лазер ( $\lambda_\omega$

= 1064 нм), работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 6.25 Гц, мощностью импульса около 0.5 МВт и длительностью около 12 нс. Рассеянное излучение на длине волны второй гармоники  $\lambda_{2\omega} = 0.532$  нм фокусировали с помощью линзы на окно фотоэлектронного умножителя, электрический сигнал с которого измеряли с помощью импульсного вольтметра и нормировали относительно сигнала  $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  от эталонного препарата из кварца. В этом качестве использовали мелкокристаллический порошок  $\alpha$ -кварца с размерами частиц 3-5 мкм.

### **2.3.5. Дифференциально-термические и термогравиметрические исследования (ДСК)**

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились на синхронном термоаналитическом комплексе STA Jupiter 409C фирмы NETZSCH при температурах 300-1273 К и 1273-300 К (нагревание/охлаждение со скоростью 5-10 К/мин) в атмосфере аргона или на воздухе. Для проведения измерений образцы массой ~50 мг помещали в платиновые тигли с крышкой. Относительная погрешность определения изменения массы составляла  $\Delta = 1\%$ , а для тепловых эффектов  $\Delta = 2\div 5\%$ .

### **2.3.6. Спектроскопические методы**

#### **2.3.6.1. Люминесцентная спектроскопия**

Спектры возбуждения люминесценции (ВЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ) и  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) измерены в лаборатории Lumilab проф. J. Roelman (Факультет наук твердого тела, Университет Гента, Бельгия) на флуоресцентном спектрометре FS920 (Edinburgh Instruments). В качестве источника возбуждения была использована ксеноновая дуговая лампа мощностью 450 Вт с двойным монохроматором. Спектры ФЛ были измерены в одинаковых условиях в области 450-750 нм с шагом 0.25 нм, в качестве детектора использовался ФЭУ R928P. Измерения кинетики затухания люминесценции в лаборатории Lumilab проводили с помощью импульсного лазера ( $\lambda_{\text{exc}} = 385$  нм), основанного на оптической накачке азотным лазером ( $\lambda_{\text{exc}} = 337$  нм, длительность импульса  $< 1$  нс,

частота повторения 1 Гц) в сочетании с CCD детектором Andor (Andor DH720). Измерения люминесцентных свойств в зависимости от температуры проводили с использованием криостата Oxford Optistat CF.

Спектры ВЛ и ФЛ, а также измерения кинетики затухания люминесценции для фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ) проведены при комнатной температуре и температуре 77 К в группе J.-C. G. Bünzli (Институт химических наук и инженерии, Политехническая школа г. Лозанны, Швейцария) на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba-Jobin- Yvon Ltd) на поликристаллических мелкодисперсных образцах, помещенных в кварцевые капилляры с внутренним диаметром 2.4 мм. Квантовые выходы определены при комнатной температуре при длинах волн  $\lambda=320$  нм ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}$ ) и  $\lambda=465$  нм ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ ) для возбуждения аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$  и уровня  $^5\text{D}_2$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , соответственно. Каждый образец измеряли несколько раз при различных экспериментальных условиях. Погрешность определения квантовых выходов составляет  $\sim 10\%$ . Измерения времени жизни люминесценции проводили при комнатной температуре и температуре 77 К с использованием лазера Quantum Brilliant Nd:YAG ( $\lambda_{\text{возб.}}=355$  нм). Измерения кинетики затухания люминесценции измерены для перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Приведенные данные о времени жизни являются средними значениями для трех независимых измерений.

Исследование люминесцентных свойств  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ) выполнено при комнатной температуре совместно с д.ф.-м.н. Шмураком С. З. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка) на установке, состоящей из фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106 (спектральная чувствительность в диапазоне 220-800 нм) и двух монохроматоров МДР-4 и МДР-6 (длина волны 200-1000 нм, дисперсия 1.3 нм/мм). В качестве источника возбуждения использована ксеноновая лампа DKSSh-150. Спектры ВЛ измерены с использованием монохроматора МДР-4 в спектральном интервале 275-500 нм (4.51–2.48 eV).

Исследование люминесцентных свойств твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) выполнено совместно с Саматовым И. Г. (аспирантом ФНМ МГУ) на

однолучевом люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55. В качестве источника возбуждения использована 150 Вт ксеноновая дуговая лампа, работающая в импульсном режиме с частотой 50 Гц. Спектры возбуждения люминесценции получены в интервале 200-550 нм ( $\lambda_{em} = 616$  нм). Спектры люминесценции измерены при комнатной температуре в области 550-750 нм при длине волны возбуждения  $\lambda_{ex} = 395$  нм и  $\lambda_{ex} = 270$  нм (для  $\beta'$ - $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ ). В качестве детектора использовали фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928, в качестве образца сравнения - поликристаллический порошок  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$ . Максимум интенсивности люминесценции  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  принят за 100%, а интенсивность люминесценции остальных образцов нормирована относительно него.

### **2.3.6.2. Спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения (EELS-спектроскопия)**

Экспериментальные данные EELS-спектроскопии высокого разрешения получены на просвечивающем электронном микроскопе Titan<sup>3</sup> 80-300 (напряжение 80 кВ), оснащенный монохроматором, дающим разрешение 130 мэВ (полная ширина на полувысоте пика нулевых потерь).

### **2.3.6.3. Спектроскопия развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (EXAFS-спектроскопия)**

Измерения методом EXAFS-спектроскопии для твердых растворов  $\beta'$ - $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  проведены для EuK и SmK линий на синхротронной линии SNBL (BM01B) (ESRF, г. Гренобль, Франция). EXAFS-спектры получены в режиме на пропускание. Двойной кристалл Si (111) использовали в качестве монохроматора, а камеры ионизации в качестве детекторов. Для каждого образца твердых растворов  $\beta'$ - $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  снимали пять EXAFS-спектров, которые затем объединяли для улучшения отношения сигнал-шум. Анализ EXAFS-спектров проводили с помощью программного пакета ARTEMIS, обработку экспериментальных спектров осуществляли в программе FEFF6.0 [210].

### Глава 3. ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА $K_5Yb(MoO_4)_4$ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

Элементный состав полиморфных модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  исследован методом локального рентгеноспектрального анализа (EDX) в микроскопе Philips CM20 с приставкой LINK 2000 для проведения элементного анализа. Элементный состав (K:  $48.8 \pm 0.2$  ат.%; Yb:  $10.1 \pm 0.2$  ат.%; Mo:  $41.1 \pm 0.2$  ат.%) для различных кристаллитов остается практически постоянным для всех модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  и показывает равномерное распределение элементов в образцах.

#### 3.1. Генерация второй гармоники (ГВГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Исследование методом ГВГ показало, что для  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  сигнал ГВГ был отличным от нуля и соответствовал  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2) \sim 0.20$ , ненулевой сигнал ГВГ свидетельствовал о слабо полярной структуре  $\gamma$ -фазы.

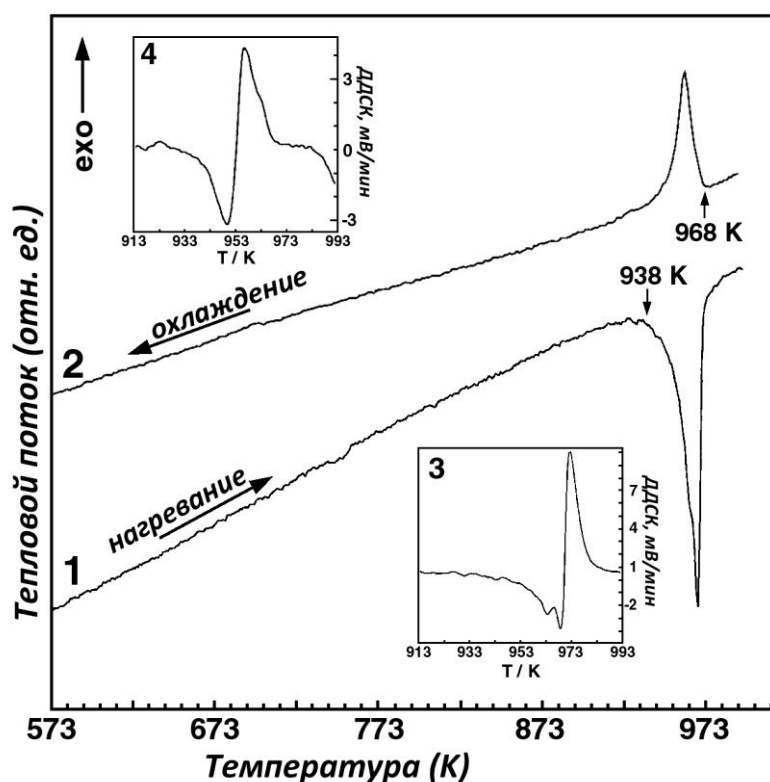


Рисунок 28- Фрагменты ДСК (1,2) и ДДСК (3,4) кривых для  $K_5Yb(MoO_4)_4$  в последовательном цикле: нагревание (1,3) и охлаждение (2,4).

На рисунке 28 приведены фрагменты кривых ДСК для  $K_5Yb(MoO_4)_4$  в последовательном цикле нагревание – охлаждение со скоростью 5 К/мин. На

кривых ДСК нагревание/охлаждение для  $K_5Yb(MoO_4)_4$  наблюдается единственный эндотермический эффект в области температур 938-968 К. На кривой ДДСК (первая производная от ДСК), полученной в режиме нагревания, можно выделить 2 интервала: 1) от 938 К до 965 К и 2) от 965 К до 973 К (рисунок 3.1, кривая 3). Второй температурный интервал, по-видимому, связан с инконгруэнтным плавлением  $K_5Yb(MoO_4)_4$  с образованием  $K_2MoO_4$  and  $KYb(MoO_4)_2$  [58]. Широкий уширенный минимум в области от 938 К до 965 К связан со сдвигом структурных слоев в процессе фазовых переходов  $\gamma \rightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$ . Отсутствие на кривых ДСК (нагревание/охлаждение) каких-либо тепловых эффектов вплоть до температуры плавления 965-973 К свидетельствует о том, что фазовые переходы  $\gamma \rightarrow \beta \leftrightarrow \alpha$  не сопровождаются значительными перестройками пальмиеритоподобной структуры. Выявлено, что  $\gamma$ -фаза является метастабильной и ее нагревание до температуры плавления с последующим охлаждением приводит к образованию  $\beta$ - или  $\alpha$ -фазы в зависимости от условий охлаждения.  $\alpha$ -фаза получается закаливанием с  $965 \pm 10$  К в температуру жидкого азота, в то время как медленное охлаждение ведет к кристаллизации  $\beta$ -фазы.

### 3.2. Рентгеновская и электронная дифракция

На рисунке 29 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на порошковом дифрактометре Siemens D500 для различных модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  и  $KYb(MoO_4)_2$ . Экспериментальные рентгенографические данные для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -  $K_5Yb(MoO_4)_4$  и  $KYb(MoO_4)_2$  включены в базу данных ICDD PDF-2 под номерами 49-1785, 52-1705, 49-1228 и 50-1762, соответственно. На рентгенограммах полиморфных модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$  отсутствуют рефлексы фазы  $KYb(MoO_4)_2$ .

Анализ данных рентгеновской дифракции показал изоструктурность высокотемпературной  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  с другими фазами  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  ( $R = \text{p.з.э}$ ) со структурой пальмиерита ( $K_2Pb(SO_4)_2$ ). Рефлексы на рентгенограмме  $\alpha$ -фазы индицируются в  $R$ -центрированной ячейке с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6.0379(3)$  А,  $c = 20.406(1)$ . Рефлексы на рентгенограмме  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  могут быть проиндицированы в  $C$ -центрированной ячейке с параметрами элементарной

ячейки:  $a = 14.143(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 66.923(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.391(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106.30^\circ$ . Параметры элементарных ячеек  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз связаны с параметрами пальмиерита как  $a_\alpha \approx a_{\text{пал.}}$ ,  $c_\alpha \approx c_{\text{пал.}}$  и  $a_\beta \approx 2/3 c_\alpha + 1/3 (b_\alpha - a_\alpha + c_\alpha)$ ,  $b_\beta \approx 11b_\alpha$ ,  $c_\beta \approx (2a_\alpha + b_\alpha)$ , соответственно. Анализ положений рефлексов на рентгенограмме  $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  показал изоструктурность с моноклинно искаженной структурой  $\beta\text{-K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр.  $Cc$ ,  $a_\gamma = 14.8208(7) \text{ \AA}$ ,  $b_\gamma = 12.1273(6) \text{ \AA}$ ,  $c_\gamma = 10.5139(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta_\gamma = 114.557^\circ$ ) [211].

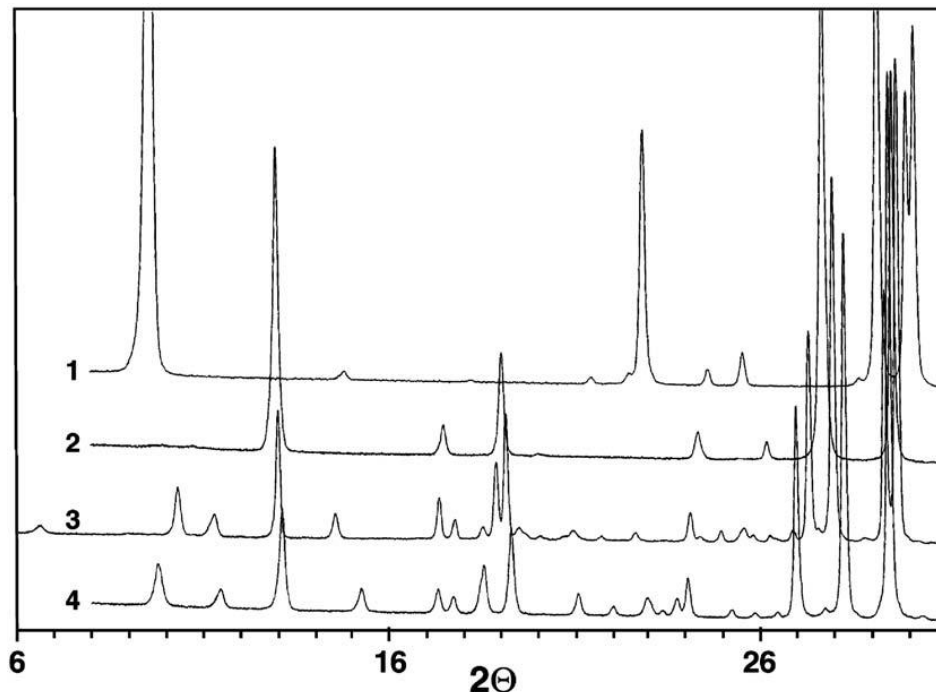


Рисунок 29- Фрагменты рентгенограмм  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\alpha$ - (2),  $\beta$ - (3) и  $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (4).

На рисунке 30 представлены изображения ЭД для  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ . Изображения ЭД могут быть полностью проиндцированы в пр. гр.  $R\bar{3}m$  (стандартной для неискаженных пальмиеритов) с параметрами элементарной ячейки, определенными методом рентгеновской дифракции (раздел 3.3). Рефлексы на  $[0001]^*$ ,  $[10\bar{1}0]^*$  и  $[\bar{1}101]^*$  изображениях ЭД соответствуют условиям погасания  $-h + k = 3n$  и  $-h + k + l = 3n$  для пр. гр.  $R\bar{3}m$ .  $[11\bar{2}0]^*$  изображение ЭД показывает ромбоэдрический сдвиг рефлексов вдоль  $c^*$  на  $h \times 1/3 c^*$ .

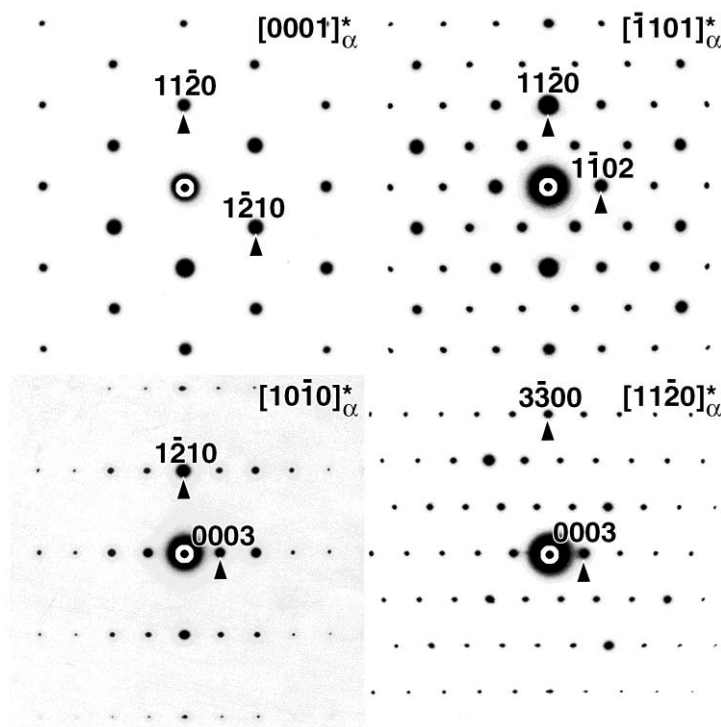


Рисунок 30- Изображения электронной дифракции для  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

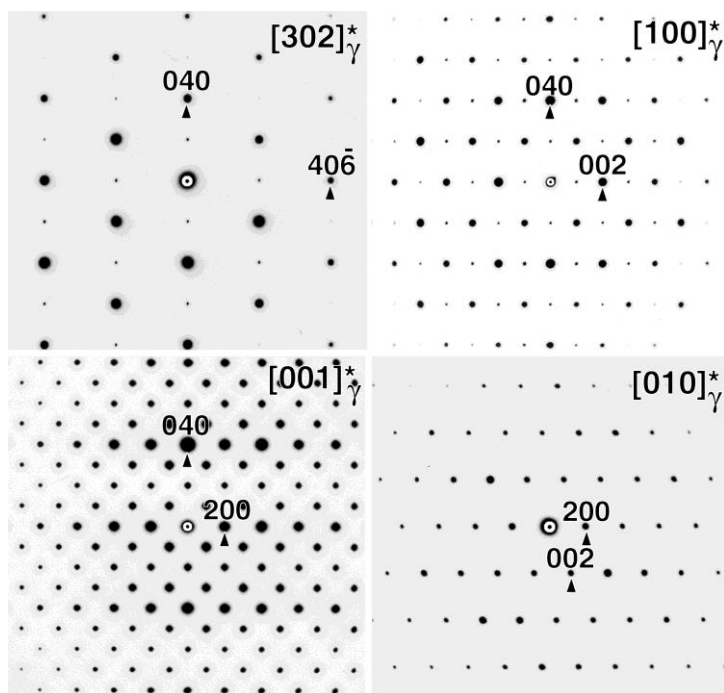


Рисунок 31-  $[001]_{\gamma}^*$ ,  $[100]_{\gamma}^*$ ,  $[010]_{\gamma}^*$  и  $[302]_{\gamma}^*$  изображения электронной дифракции для  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

$[001]_{\gamma}^*$ ,  $[100]_{\gamma}^*$ ,  $[010]_{\gamma}^*$  и  $[302]_{\gamma}^*$  изображения ЭД для  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  показаны на рисунке 31. Соотношение между векторами элементарной ячейки ромбоэдрической  $\alpha$ -фазы и моноклинной элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы записывается как  $[10\bar{1}0]_{\alpha}^* = [001]_{\gamma}^*$ ,  $[0001]_{\alpha}^* = [302]_{\gamma}^*$ ,  $[\bar{1}101]_{\alpha}^* = [100]_{\gamma}^*$  и



$[11\bar{2}0]_{\alpha}^* = [010]_{\gamma}^*$ . Как видно на рисунке 31, на  $[001]_{\gamma}^*$ ,  $[100]_{\gamma}^*$  и  $[302]_{\gamma}^*$  изображениях ЭД для  $\gamma$ -фазы по сравнению с изображениями ЭД для  $\alpha$ -фазы наблюдается большое количество сверхструктурных рефлексов. Кроме того, происходит отклонение от угла  $90^\circ$  между рефлексами  $200$  и  $\bar{4}06$  на изображении для  $[010]_{\gamma}^*$  зоны.

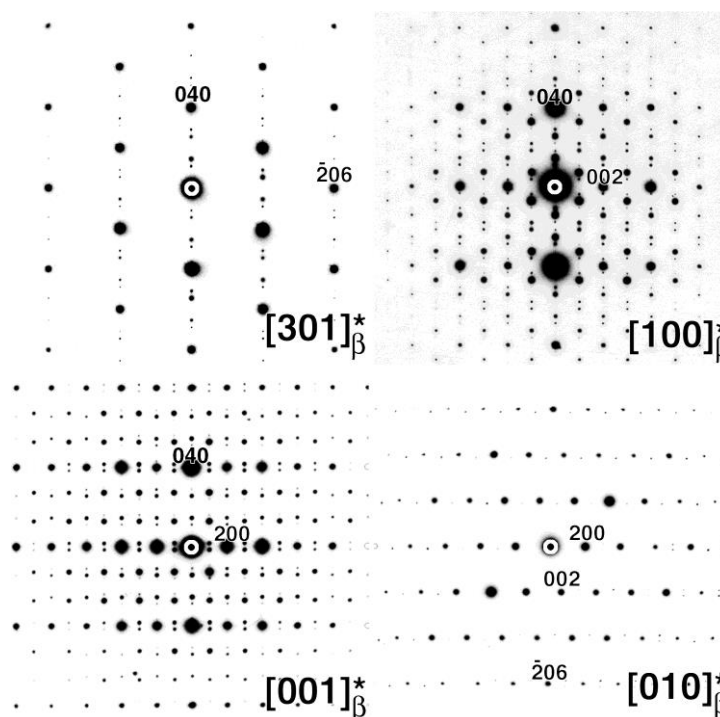


Рисунок 32 -  $[001]_{\beta}^*$ ,  $[100]_{\beta}^*$ ,  $[010]_{\beta}^*$  and  $[301]_{\beta}^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Изображения ЭД для  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  могут быть полностью проиндексированы в пр. гр.  $Cc$  или  $C2/c$  с параметрами элементарной ячейки, определенными методом рентгеновской дифракции (**раздел 3.3**). Рефлексы на  $[001]_{\gamma}^*$  изображении ЭД соответствуют условиям погасания  $hk0$ :  $h + k = 2n$ , определяющим  $C$ -центрировку элементарной ячейки. На  $[001]_{\gamma}^*$  изображении электронной дифракции наблюдаются рефлексы  $00l$ :  $l = 2n+1$ , запрещенные симметрией  $Cc$  или  $C2/c$ , интенсивность которых ниже, чем интенсивность рефлексов  $00l$ ,  $l = 2n$ . При вращении образца вокруг направления  $[00l]$  интенсивность рефлексов  $00l$ :  $l = 2n+1$  постепенно уменьшается до полного их исчезновения на  $[010]_{\gamma}^*$  изображении ЭД. Рефлексы  $00l$ :  $l = 2n+1$  отсутствуют на  $[010]_{\gamma}^*$  изображении ЭД, где условия

появления двойной дифракции не выполняются. Исчезновение рефлексов  $00l$ :  $l = 2n+1$  при вращении свидетельствует о том, что наблюдение их на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции связано с явлением двойной дифракции. Условия погасания  $h0l$ ,  $h, l = 2n$  и  $hkl$ ,  $h + k = 2n$  наблюдаются для рефлексов в зонах  $[010]_\gamma^*$  и  $[302]_\gamma^*$ , соответственно.

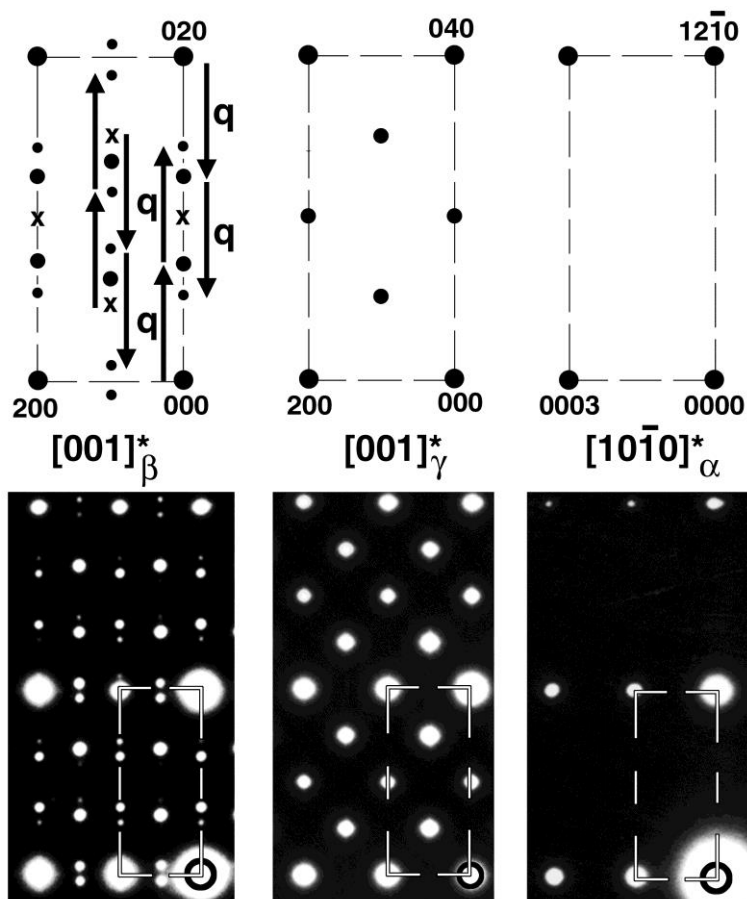


Рисунок 33- Сравнение изображений электронной дифракции для  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

$[001]_\beta^*$ ,  $[100]_\beta^*$ ,  $[010]_\beta^*$  и  $[301]_\beta^*$  изображения ЭД для  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  показаны на рисунке 32. Исследования, проведенные методом рентгеновской дифракции (раздел 3.3), позволили сделать вывод только о С-центрированной пространственной группе для структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ . Изображения ЭД (рисунок 32) для  $\beta$ -фазы явно свидетельствуют о несоразмерно-модулированном характере ее структуры. Исследования, проведенные методом ЭД, показывают топологическую связь между структурами  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификаций  $K_5Yb(MoO_4)_4$ . Тесная взаимосвязь четко наблюдается на сходстве геометрии и распределения

интенсивностей дифракционных максимумов вдоль топологически связанных зон, схематически показанных на рисунке 33.  $[001]_{\gamma}^*$  изображение ЭД для  $\gamma$ -фазы демонстрирует тот же прямоугольник интенсивных основных рефлексов, как и на  $[10\bar{1}0]^*$  изображении ЭД для  $\alpha$ -фазы, при этом наблюдаются слабые сверхструктурные рефлексы.

Слабые сверхструктурные рефлексы, наблюдаемые на изображении ЭД в зонах  $[001]_{\beta}^*$ ,  $[100]_{\beta}^*$ , и  $[301]_{\beta}^*$ , являются сателлитными рефлексами, связанными с положением каждого рефлекса, наблюдаемого для  $\gamma$ -фазы (рисунок 33). Индексирование изображений электронной дифракции  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  может быть сделано только с использованием индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $H = ha^* + kb^* + lc^* + m\mathbf{q}$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.65 b^*_{\beta}$ .

### 3.3. Рентгеноструктурный анализ $\alpha$ - и $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$

Уточнение структур  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  проводили методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда [202]) в программе RIETAN-94 [203-204] по массивам данных, полученных при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Siemens D500. Карты распределения электронной плотности  $[\rho_{\text{экс.}}(x,y,z)$  и  $\Delta\rho_{\text{экс.}}(x,y,z)]$  построены в программе GSAS [205].

Координаты атомов в структуре  $K_2Pb(SO_4)_2$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) были использованы для уточнения структуры  $\alpha$ -фазы. В структуре  $K_2Pb(SO_4)_2$  катионы занимают две кристаллографические позиции  $M1$  (Pb) и  $M2$  (K). В  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  катионы  $K^+$  полностью занимают позицию  $M2$  пальмиеритоподобной структуры, тогда как позиция  $M1$  статистически занята катионами  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  ( $M1 = 0.5K^+ + 0.5Yb^{3+}$ ), так же как в структурах других  $\alpha$ -фаз  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  ( $R = \text{p.z.}\bar{a}$ ) [12, 21-22, 38, 68, 77] Анионные позиции полностью заняты тетраэдрами  $MoO_4^{2-}$ .

После уточнения структуры  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  в модели  $K_2Pb(SO_4)_2$  наблюдались достаточно большие значения изотропных параметров атомного смещения ( $B_{\text{iso.}}$ ) 8.9(4) и 8.8(3) для атомов O1 (симметрия  $6c$ ) и O2 (симметрия  $18m$ ), соответственно. В структуре  $K_2Pb(SO_4)_2$  атомы кислорода O1 и O2 находятся на оси 3-го порядка и в плоскости, перпендикулярной данной оси, соответственно.

Высокие значения изотропных параметров атомного смещения для атомов кислорода могут быть связаны со смещением кислорода O1 с оси 3-го порядка и смещением кислорода O2 из 18-кратной частной позиции  $(x, \bar{x}, z)$  в общую 36-кратную позицию  $(x, y, z)$ , как в пальмиеритоподобной структуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$  [78].

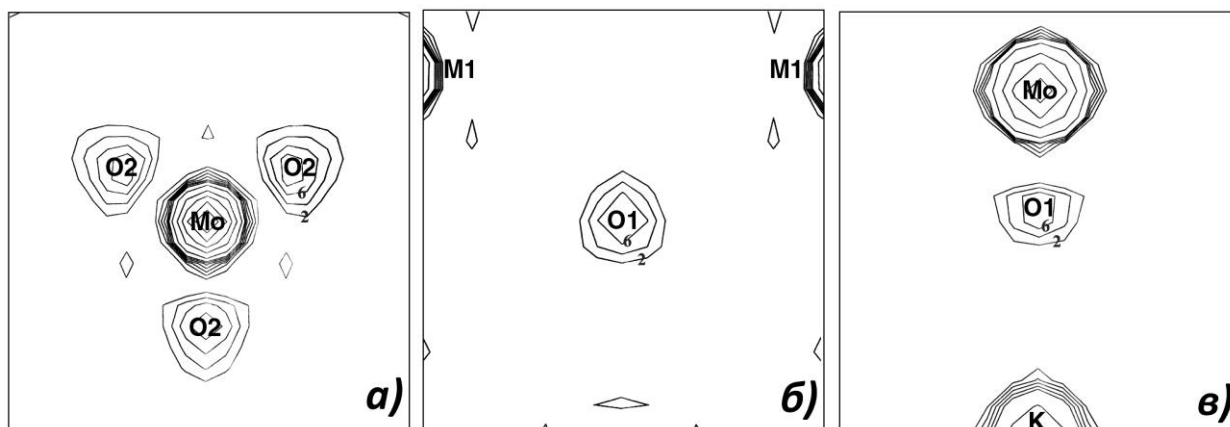


Рисунок 34-  $[\rho_{\text{exp.}}(x, y, z)]$  карты распределения электронной плотности в структуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  в плоскостях (001) (а, б) and (010) (в) в области O2 (а) and O1 (б, в) атомов. Показаны значения электронной плотности около атомов кислорода ( $e/\text{\AA}^3$ ).

На рисунке 34 показаны карты распределения электронной плотности  $[\rho_{\text{экс.}}(x, y, z)]$  в структуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$  в плоскостях (001) (а, б) и (010) (в) в области атомов O2 (а) и O1 (б, в). Сферическая форма электронной плотности для атомов кислорода и отсутствие остаточной плотности показывают, что смещение атомов кислорода в структуре  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  не наблюдается.

Уточнение структуры  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  привело к удовлетворительному соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей (рисунок 35) и хорошим  $R$ -факторам (таблица 6). Полученные кристаллографические параметры  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , а также факторы недоверности приведены в таблице 6. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и важнейшие межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П1-П2 в Приложении 1.

Координаты атомов в структуре  $\beta\text{-K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$  (пр. гр. Cc) [211] были использованы для уточнения структуры  $\gamma$ -фазы. В структуре  $\beta\text{-K}_5\text{In}(\text{MoO}_4)_4$  катионы

$\text{In}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  упорядочены по позициям пальмиеритоподобной структуры. Катионы занимают шесть 4-кратных кристаллографических позиций, пять из которых заселяют катионы калия. K2-K5 позиции калия структурно связаны с M2, тогда как  $\text{In}^{3+}$  и K1 позиции структурно связаны с позицией M1 структуры  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ .

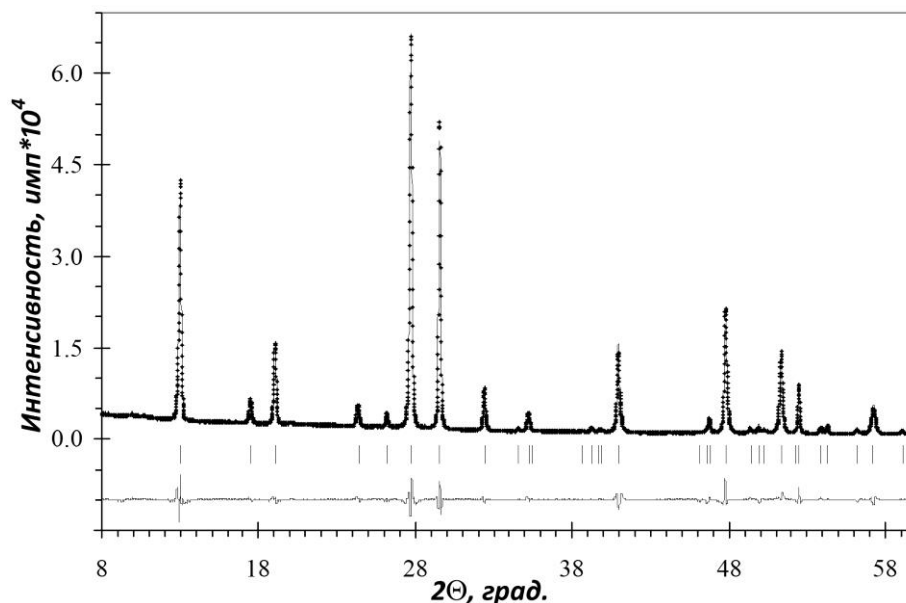


Рисунок 35 - Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для структуры  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов.

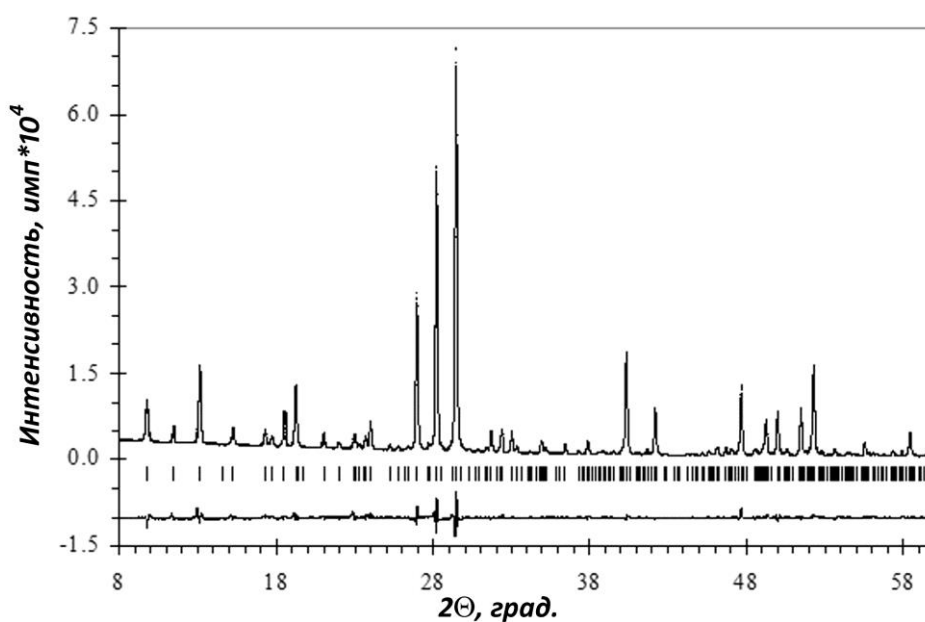


Рисунок 36 - Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для структуры  $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов.

Таблица 6. Условия съемки и результаты уточнения структур  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

	$\gamma$ -	$\alpha$ -
Температура, К	297	297
Пр. гр.	$C2/c$	$R\bar{3}m$
Интервал $2\Theta$ (°)	8÷110	8÷110
Шаг сканирования ( $2\Theta$ )	0.01	0.01
$I_{\text{макс}}$	71782	66206
Параметры элементарной ячейки:		
$a$ (Å),	14.8236(1)	6.0372(1)
$b$ (Å),	12.1293(1)	
$c$ (Å),	10.5151(1)	20.4045(2)
$\beta$ (Å),	114.559(1)	
$V$ (Å <sup>3</sup> ),	1719.58(3)	644.06(1)
$Z$	4	1.5
Количество рефлексов	1084	126
Факторы достоверности		
$R_{\text{WP}}, R_p$	6.25 %, 4.74 %	9.09 %, 6.67 %
$R_i, R_F$	2.16 %, 1.21 %	5.80 %, 3.06 %

Согласно данным ГВГ (**раздел 3.2**), структура  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  является слабо полярной ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2) \sim 0.20$ ). Анализ позиций атомов в структуре  $\beta$ - $K_5In(MoO_4)_4$  (пр. гр.  $Cc$ ) показал, что распределение большинства атомов близко к centrosymmetricной структуре. По этой причине структура  $\gamma$ -фазы была уточнена в пр. гр.  $C2/c$ . В  $C2/c$  модели позиции K2 и K4, K3 и K5, так же как и тетраэдры  $Mo1O_4$  и  $Mo3O_4$ ,  $Mo2O_4$  и  $Mo4O_4$  в структуре  $\beta$ - $K_5In(MoO_4)_4$  становятся эквивалентными.

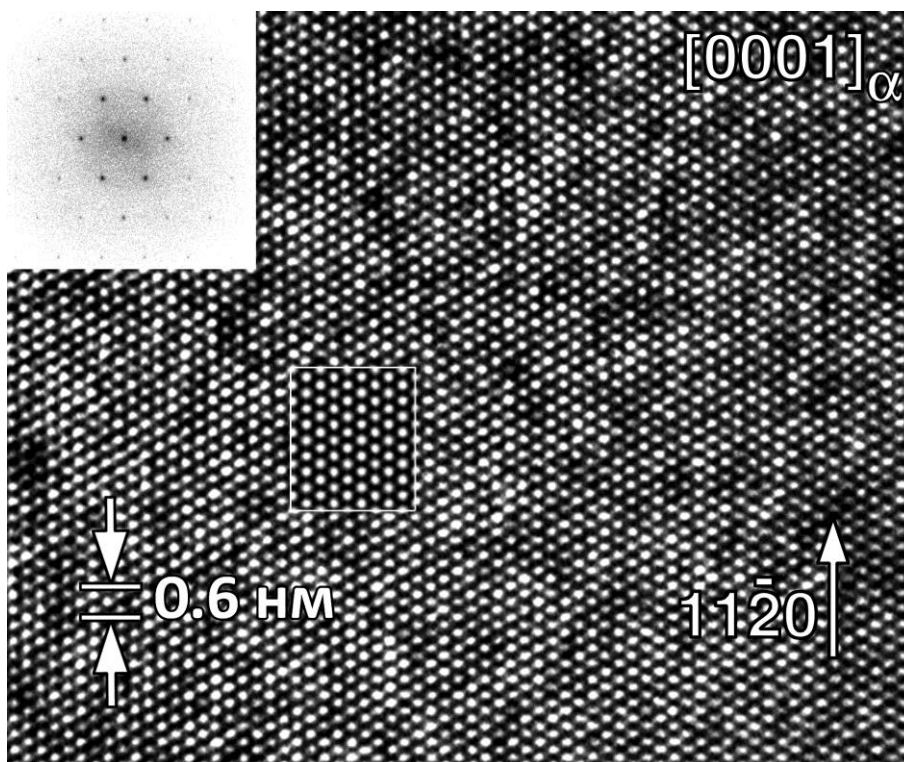


Рисунок 37 -  $[0001]_{\alpha}$  изображение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ .

Уточнение структуры  $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  в пр. гр.  $C2/c$  привело к удовлетворительному соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей (рисунке 36) и хорошим  $R$ -факторам (таблица 6). Уточнение структуры  $\gamma\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  в полярной пр. гр.  $Cc$  практически не привело к уменьшению факторов сходимости ( $R_{wp} = 6.14$ ,  $R_l = 2.08$ ). Однако в этом случае количество уточняемых параметров для атомов увеличивалось в два раза и приводило к сильным корреляциям позиционных параметров для большинства атомов (К, Мо и О). Полученные кристаллографические параметры  $\alpha\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ , а также факторы недоверности приведены в таблице 6, атомные координаты, параметры позиционной модуляции и важнейшие межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах ПЗ-П4 в Приложении 1.

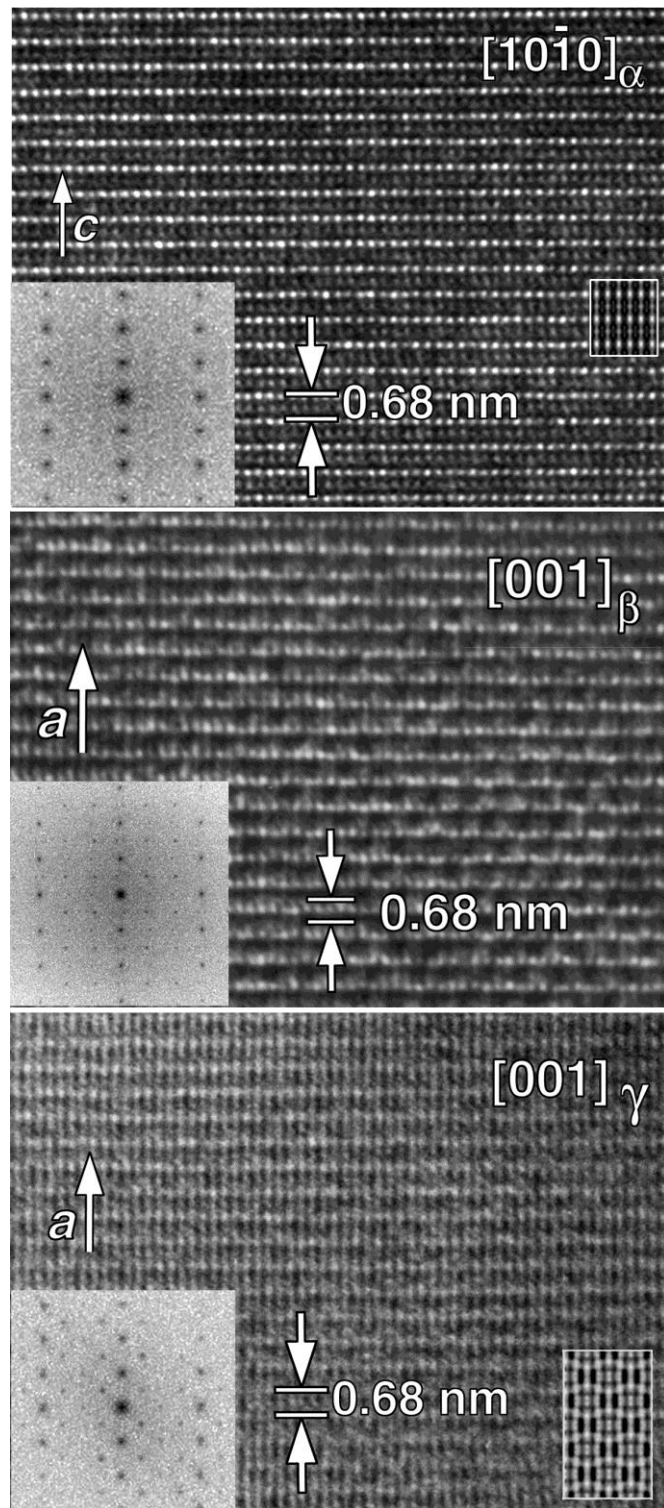


Рисунок 38 - Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  в  $[10\bar{1}0]$  and  $[001]$  зонах, соответственно.



### 3.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и модель структуры несоразмерно-модулированной $\beta$ -фазы

На рисунках 37-38 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Изображения HRTEM для  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  сняты вдоль наиболее информативных направлений  $[0001]_\alpha$  и  $[10\bar{1}0]_\alpha$ , где структура пальмиерита может быть представлена в виде катионных и анионных колонок. Интерпретация результатов HRTEM сделана на основе сравнения экспериментальных и рассчитанных изображений. Позиционные параметры атомов в структуре  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  были использованы для получения рассчитанных изображений. Яркие точки на  $[0001]_\alpha$  (рисунок 37) и  $[10\bar{1}0]_\alpha$  (рисунок 38) изображениях HRTEM соответствуют смешанным колонкам из катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$ . Соответствующие изображения Фурье-преобразований (вычисленные изображения электронной дифракции) подтвердили их идентичность с данными электронной дифракции (рисунок 30-31). Сравнение экспериментальных и вычисленных изображений HRTEM показали хорошее соответствие между ними (рисунок 37-38).

Неискаженная ромбоэдрическая (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) структура  $\alpha$ -фазы характеризуется статистическим распределением катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в позиции M1 ( $M1=0.5Yb^{3+}+0.5K^+$ ) и изоструктурна другим известным высокотемпературным  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  ( $R = p.z.\bar{e}.$ ).

Структура построена из колонок  $[-K_2O_{10}-(K,Yb)1O_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4^-]$  вдоль оси  $c$  (рисунок 39а). Два типа слоев формируются перпендикулярно оси  $c$ : **слой I** типа из полиэдров  $(K,Yb)1O_{12}$  и тетраэдров  $MoO_4$ , **слой II** типа – только из полиэдров  $K_2O_{10}$ . Комбинация слоя I и двух слоев II приводит к формированию блоков **L**, повторение которых образует слоистую структуру пальмиерита.

С другой стороны, блок **L** в  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  может быть представлен в виде соединенных по ребрам кубических кластеров  $[M1Mo_6K_2]$ , если рассматривать только вторую координационную сферу позиции M1, характеризующую катион-катионные взаимодействия в структуре (рисунок 40). Вектор трансляции  $c_\alpha$  связан с

большой диагональю кубических кластеров  $M1$ , расположенных в центрах инверсии в  $R$ -ячейке  $(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ , в то время как вектор  $a_\alpha$  ориентирован вдоль лицевой диагонали куба.

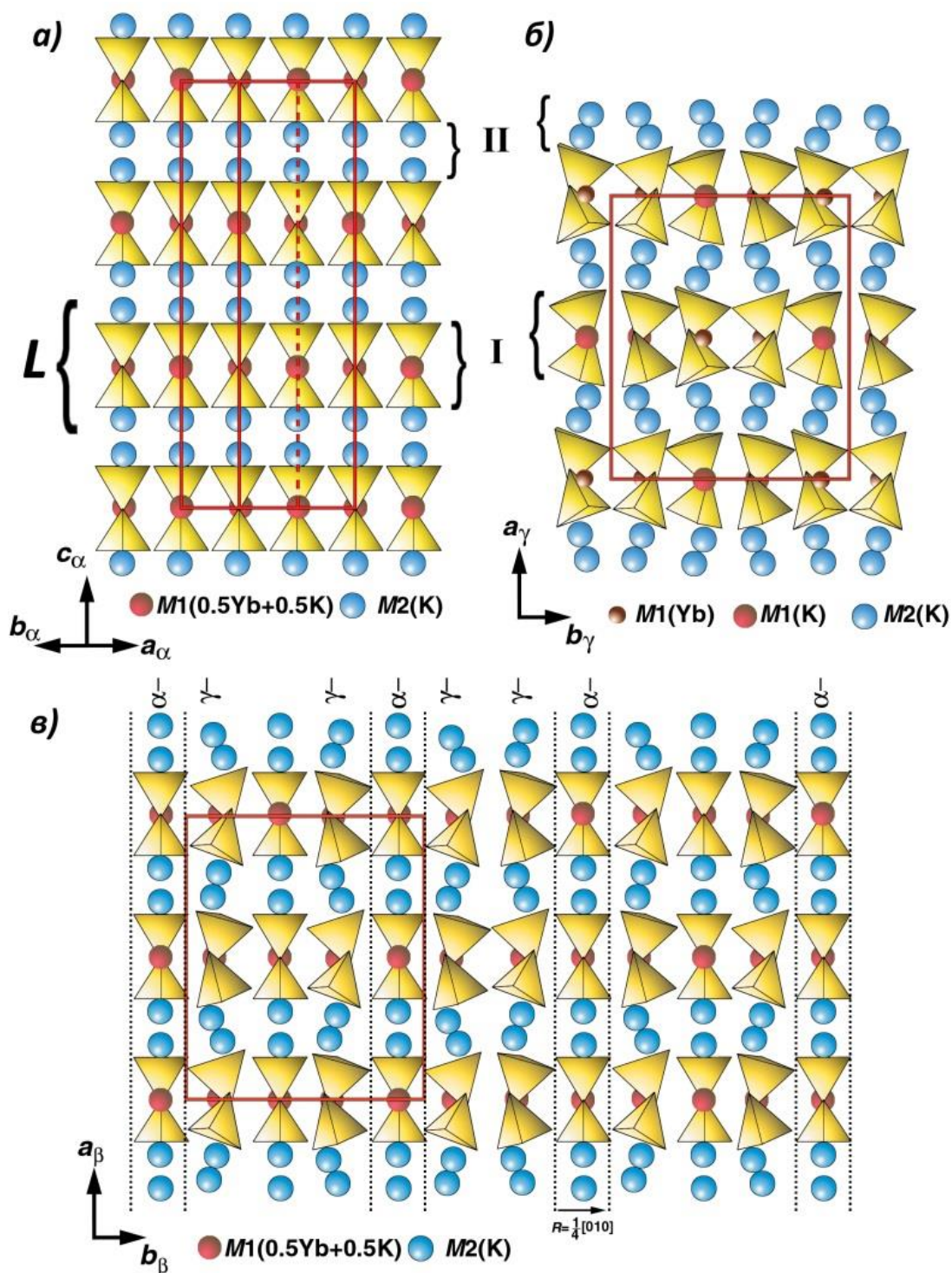


Рисунок 39 - Проекция структур  $\alpha$ - (а),  $\gamma$ - (б) и модель структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (в). Для  $\beta$ -фазы показан вектор смещения  $R = 1/4[010]_\beta$ .

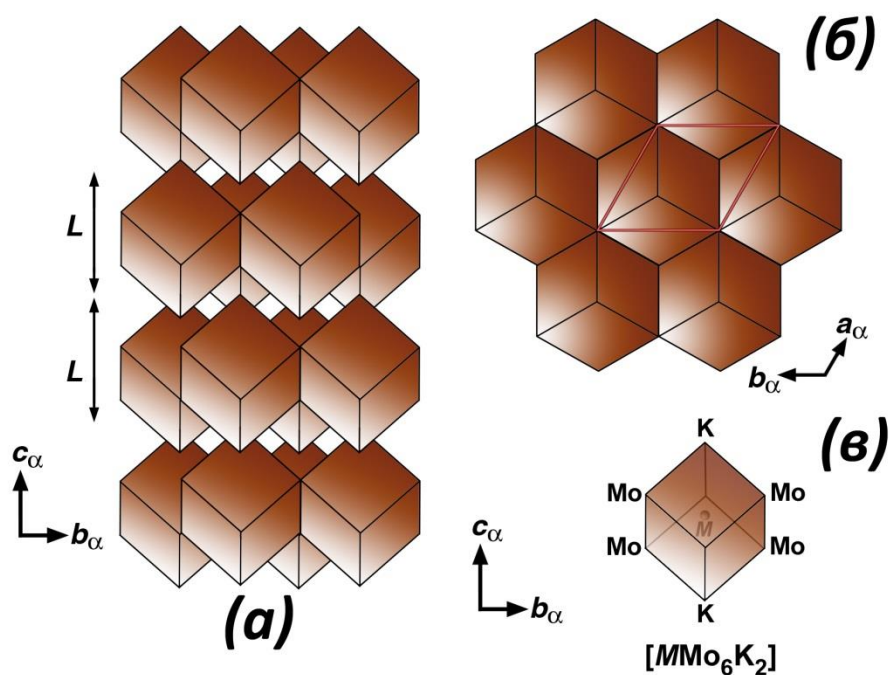


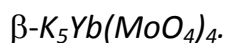
Рисунок 40 – Структура пальмиерита как комбинация кубических кластеров  $[M1Mo_6K_2]$ . Показаны  $bc$  (a) и  $ab$  (b) проекции структуры и одиночный кластер (v).

Пальмиеритоподобная структура моноклинной (пр. гр.  $C2/c$ )  $\gamma$ -фазы, изоструктурной  $\beta$ - $K_5In(MoO_4)_4$ , характеризуется упорядоченным распределением катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  (позиции  $K1$  и  $Yb1$ ) в позиции  $M1$  структуры (рисунок 39б). При этом, в отличие от  $\alpha$ -фазы, структура характеризуется двумя типами колонок  $[-K_3O_{10}-K1O_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  и  $[-K_3O_{10}-Yb1O_6-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  вдоль оси  $c$ . При этом 2 колонки 1-го типа чередуются с 2 колонками 2-го типа. Упорядочение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в слоях I типа и вращение тетраэдров  $MoO_4$  приводит к зигзагообразной деформации  $MoO_4$ -слоев в структуре  $\gamma$ -фазы по сравнению с  $\alpha$ -фазой.

В структуре  $\alpha$ -фазе колонки  $[-K_2O_{10}-(K,Yb)1O_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  параллельны направлению  $(001)_\alpha$ , эквивалентному  $(010)_\gamma$ , тогда как упорядочение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  приводит к волнообразной деформации как колонок  $[-K_3O_{10}-K1O_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$ , так и колонок  $[-K_3O_{10}-Yb1O_6-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$ . Полученные данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рисунок 32) позволили сделать предположение, что  $\beta$ -фаза имеет

структуру, промежуточную между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами, в которой колонки  $\gamma$ -фазы чередуются с колонками  $\alpha$ -фазы, как показано на рисунок 39в.

Таблица 7 – Условия эксперимента и результаты определения структуры



<b>Кристаллографические данные</b>	
Формула	$\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$
Симметрия	Моноклинная
Пр.гр.	$X2/m(0\beta0)00$
Трансляции	$[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 0; 0 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$
Параметры решетки: $a, b, c$ (Å) $\beta$ (°), $V$ (Å <sup>3</sup> ) $\mathbf{q}$ вектор	10.4054(16), 6.1157(12), 19.7751(18) 136.625(10) 864.2 (3) 0.6354(30)b*
Число формульных единиц, Z	2
Рассчитанная плотность, $D_x$ (г*см <sup>-3</sup> )	3.873(1)
<b>Условия эксперимента</b>	
Температура (К)	293
Форма кристалла, цвет	Изоморфный, бесцветный
Размер кристалл (мм)	0.14 × 0.13 × 0.12
Общее количество измеренных, независимых и наблюдаемых рефлексов	67 857, 6142, 3412
Излучение	Mo K $\alpha$
Интервал съемки $\theta$ (°)	5.3–37.7
Дифрактометр	KM4
Метод сбора данных CCD детектор	KM4CCD/Sapphire
Критерии наблюдения	$I > 3\sigma(I)$
$R_{\text{инт}}$	0.12
$\theta_{\text{макс}}$ (°)	69.3
Интервал $h, k, l$	-12 ≤ h ≤ 12 -10 ≤ k ≤ 10 -35 ≤ l ≤ 35
<b>Уточнение</b>	
Количество рефлексов	3412
Количество уточняемых параметров	94
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.077, 0.085, 2.89
Схема съемки	$w = 1/[2(F) + 0.0001F^2]$
Макс./мин. остаточная плотность (e*Å <sup>-3</sup> )	5.24, -5.20

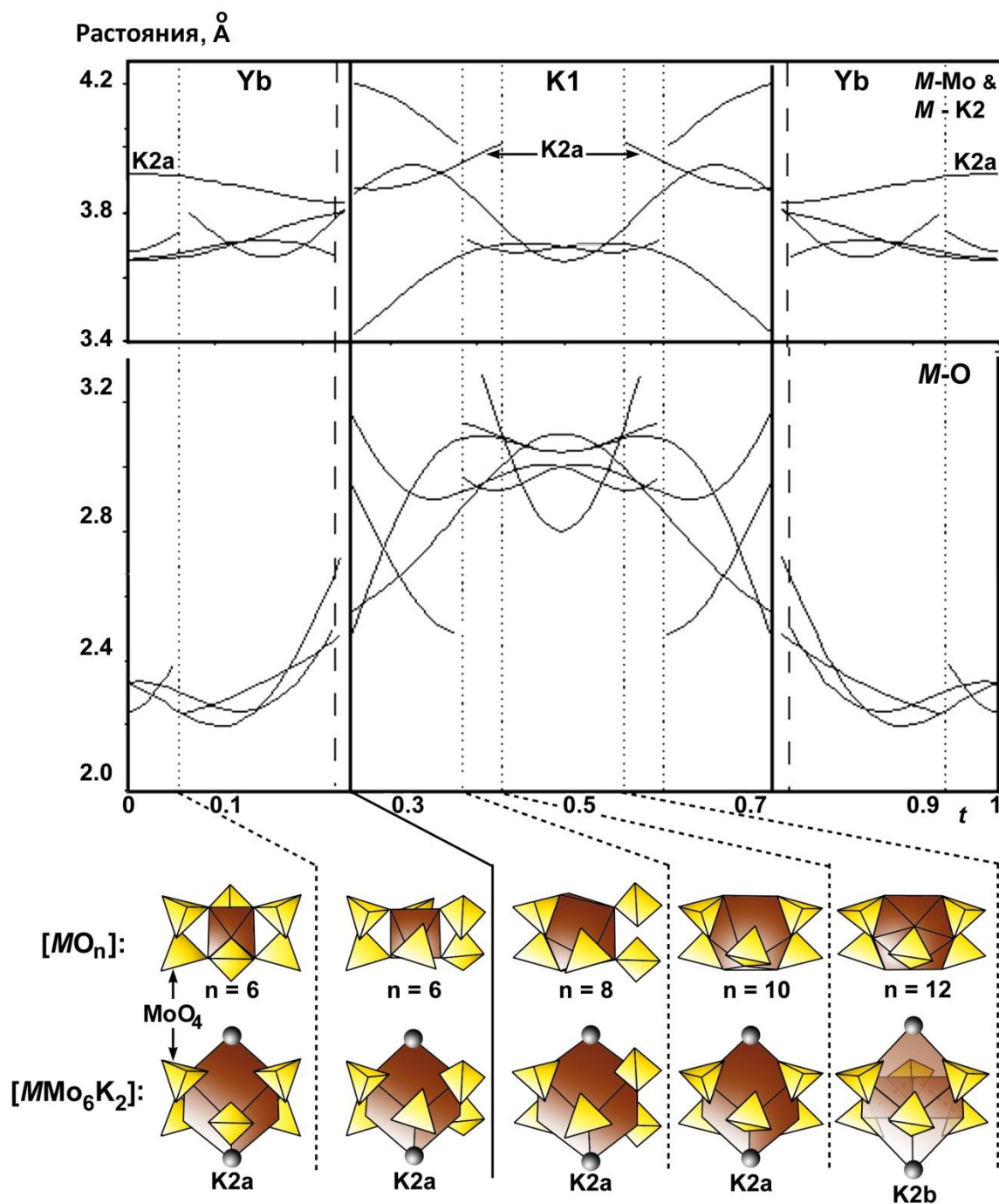


Рисунок 41 – Межатомные расстояния во второй (верхняя часть) и первой координационных сферах (нижняя часть) для M1 позиции структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  вдоль координаты  $t$ . В верхней части показаны только расстояния M1–K2 и M1–M1. Средние расстояния показаны пунктиром. Интервалы  $t$ , связанные с M1 = K1 и M1 = Yb1, разделены сплошными вертикальными линиями. Два диапазона  $t$ , расположенные между сплошной и пунктирными линиями, связаны со смешанным заселением позиции M1 =  $[K1_{0.5}Yb1_{0.5}]$ . Показаны формы  $[MO_n]$  и  $[MMo_6K_2]$  полиэдров.

В структуре  $\gamma$ -фазы вдоль параметра  $b_\gamma$  находятся две колонки  $[-K_3O_{10}-K_1O_{12}-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$  и две колонки  $[-K_3O_{10}-Yb_1O_6-K_2O_{10}-MoO_4-MoO_4-]$ . Средняя ширина колонок составляет  $R = 1/4 [010]_\gamma = 3.032 \text{ \AA}$  ( $12.1293 \text{ \AA}/4$ ). Внедрение между колонками  $\gamma$ -фазы меньших по размеру колонок  $\alpha$ -фазы ( $3.019 \text{ \AA}$ ) приводит к относительному смещению  $\gamma$ -структуры с обеих сторон от вектора  $R = 1/4 [010]_\gamma$ , и, следовательно, к уменьшению соответствующего периода  $\gamma$ -фазы. Вставка колонок  $\alpha$ -фазы между колонками  $\gamma$ -фазы носит аperiodический характер, что и приводит к возникновению структурной модуляции в  $\beta$ -фазе.

### 3.5. Определение структуры $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$

Как показали исследования, проведенные методом электронной дифракции,  $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$  характеризуется несоразмерно-модулированной структурой с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.65 \cdot \mathbf{b}^*_\beta$ . Для таких структур вектор модуляции  $\mathbf{q}$  является вектором обратного пространства и характеризуется иррациональными коэффициентами. Таким образом, теряется 3-мерная периодичность структуры. Точное описание кристаллической структуры  $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$  может быть получено с помощью супер-пространственного (3+1)-мерного формализма, предложенного Де Вольфом [212-213] и позднее получившего широкое развитие [214]. Супер-пространственный формализм позволяет восстановить утраченную периодичность с помощью введения четвертой оси, так называемой внутренней  $x_4$  (или  $t$ ) оси, которая перпендикулярна трехмерному пространству. Затем применяется кристаллографическая симметрия с использованием (3+1)-мерной суперпространственной группы.

Определение структуры  $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$  проводили на монокристаллах, полученных кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования. Для съемки рентгеновского монокристалльного эксперимента бесцветный кристалл ( $0.14 \times 0.13 \times 0.12$  мм)  $\beta-K_5Yb(MoO_4)_4$  был предварительно прокатан для придания сферической формы.

Детали монокристалльного рентгеновского эксперимента и результаты определения структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  представлены в таблице 7. Все рефлексы до сателлитов 3-го порядка измерены внутри сферы, ограниченной  $\theta$  ( $^\circ$ ) = 34.66. Уточнение параметров элементарной ячейки, включая вектор модуляции  $\mathbf{q}$ , проведено в программе CrysAlis (Oxford Diffraction Ltd, 2001) и программе NADA [215] в моноклинной ячейке с  $\mathbf{q} = [0\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^*]$ . Параметры элементарных ячеек  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз связаны с параметрами пальмиерита как  $a_\alpha \approx a_{\text{пал.}}$ ,  $c_\alpha \approx c_{\text{пал.}}$  и  $a_\beta \approx c_\gamma \approx (2a_\alpha + b_\alpha)$ ;  $b_\beta \approx 0.5b_\gamma \approx b_\alpha$  и  $c_\beta \approx (a_\gamma + 2c_\gamma) \approx 4/3(2a_\alpha + b_\alpha) + 2/3c_\alpha$ .

Расшифровка и уточнение структуры  $\beta$ -фазы были проведены в (3+1)-мерной суперпространственной группе  $X2/m(0\beta 0)00$ , соответствующей 3-мерной пространственной группе  $C2/m$ , в программе JANA2000 [200-201]. Координаты атомов в структуре  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) были использованы для уточнения структуры  $\beta$ -фазы. «Средняя» структура  $\beta$ -фазы уточнена с использованием только основных рефлексов без уточнения координат атомов O. Распределение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в позиции M1 пальмиеритоподобной структуры было смоделировано при помощи ступенчатой функции модуляции заселенности (функции Кренеля) для распределения катионов. Атомы O локализованы на разностном Фурье-синтезе в области атомов Mo. Тетраэдры  $MoO_4$  уточнялась в модели «жесткого» тела.

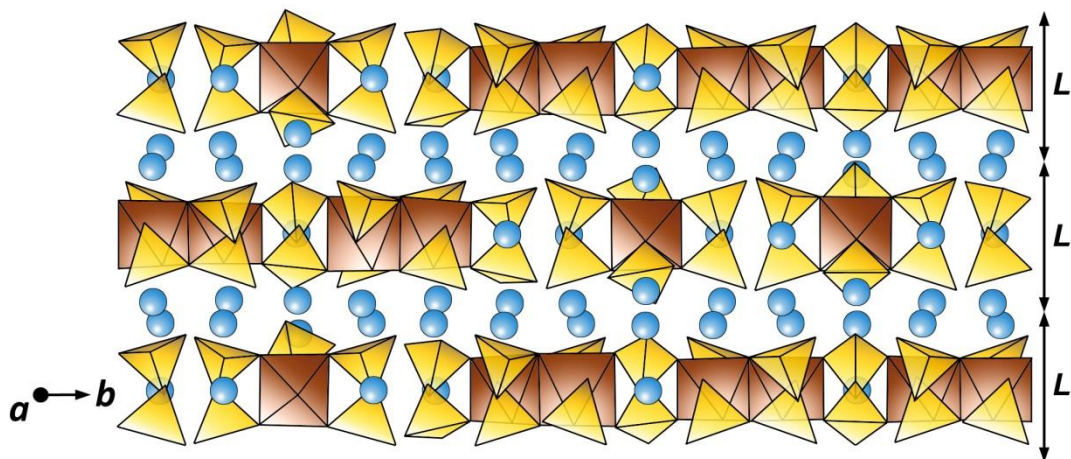


Рисунок 42 – Фрагмент структуры  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  вдоль направления  $a$ .

Распределение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в позиции является аперриодическим вдоль оси

$b$ .

Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды функций модуляции смещения приведены в таблице П5 в Приложении 1. Параметры «жесткого» тела для двух групп  $\text{MoO}_4$  и важнейшие межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П6-П7 в Приложении 1. Межатомные расстояния в первой и второй координационной сфере для позиций Yb1 и K1 вдоль координаты  $t$  показаны на рисунке 41.

### 3.6. Особенности несоразмерно-модулированной структуры $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ .

Фрагменты несоразмерно-модулированной структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  приведены на рисунках 42-43. Подобно структуре тригональной  $\alpha$ -фазы, структура  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  может быть описана в виде последовательности блоков  $L$ , сложенных вдоль оси  $c$  (рисунок 43). Все блоки  $L$  в  $\beta$ -фазе имеют одинаковый состав и топологию. Тем не менее, структура  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  содержит отличительные особенности, связанные с заселением позиции  $M1$  пальмиерита катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$ .

Распределение катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции  $M1$  несоразмерно-модулированной пальмиеритоподобной структуры является периодическим вдоль суперпространственного направления  $\mathbf{A}_2$  ( $\mathbf{A}_2 = \mathbf{b} - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{b})\mathbf{A}_4$  с  $|\mathbf{A}_4| = 1$ ), и носит аperiodический характер вдоль направления  $\mathbf{b}$  (рисунок 44). Такой характер упорядочения приводит к возникновению структурной модуляции. Движущей силой структурной модуляции является распределение катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции  $M1$  вдоль оси  $b$ , при этом вдоль вектора модуляции  $\mathbf{q}$  меняется кислородное окружение для K1 (рисунок 43) с  $\text{K1O}_8$  до  $\text{K1O}_{12}$ , в то время как полиэдр  $\text{Yb1O}_6$  остается неизменным.

Упорядочение K1 и Yb1 в позиции  $M1$  в структуре  $\beta$ -модификации приводит к вращению и смещению тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (рисунок 39а, 43а) с образованием октаэдров  $\text{Yb1O}_6$ . Положение атомов Mo в центрах тетраэдров  $\text{MoO}_4$  практически не меняется, таким образом, сохраняя кубический кластер  $[\text{M1Mo}_6\text{K}_2]$  без изменений, тем не менее, вследствие упорядочения K1 и Yb1 в структуре  $\beta$ -модификации можно выделить 2 типа кубических кластеров  $[\text{K1Mo}_6\text{K}_2]$  и  $[\text{Yb1Mo}_6\text{K}_2]$ . Расстояния Yb1-Mo и Yb1-K2A в кластере  $[\text{Yb1Mo}_6\text{K}_2]$  меняются в



интервалах 3.66-3.80 Å и 3.82-3.92 Å, соответственно. В структуре β-фазы распределение  $[K1Mo_6K2_2]$  и  $[Yb1Mo_6K2_2]$  в блоке  $L$  носит аperiodический характер вдоль направления  $b$ .

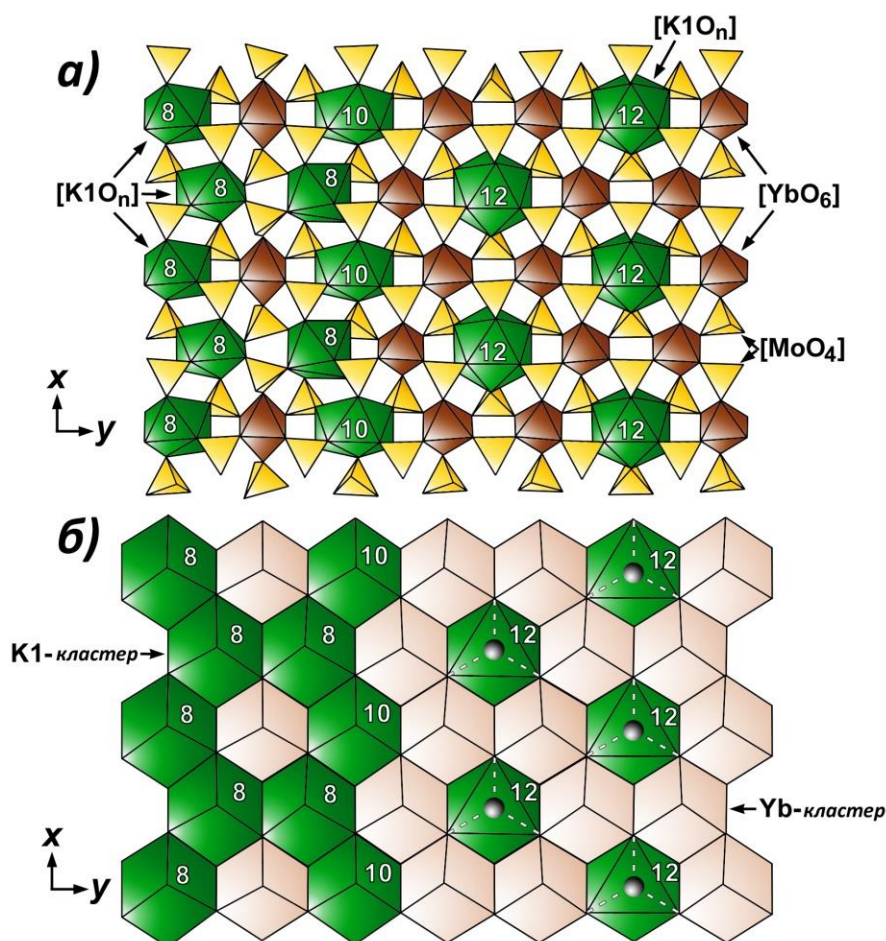


Рисунок 43 - Фрагмент одного блока  $L$  в структуре  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ . Показаны полиэдры первой (а) и второй координационной сфер (б) (числа показывают координационное число для катионов  $K1$  в их первой координационной сфере).

Вследствие различных координационных чисел для  $K1$  в первой координационной сфере (от 8 до 12) кластер  $[K1Mo_6K2_2]$  является менее стабильной структурной единицей по сравнению с  $[Yb1Mo_6K2_2]$ . Кратчайшие средние расстояния  $K1-Mo$  в кластере  $[K1Mo_6K2_2]$  коррелируют со средним расстоянием  $K1-O$  в первой координационной сфере. Наибольшее координационное число для  $O$ -окружения  $K1$  ( $KЧ = 12$ ) приводит к превращению кубического кластера  $[K1Mo_6K2_2]$  в октаэдр  $[K1Mo_6]$  вследствие сильного увеличения двух расстояний  $K1-K2$ . Распределение кластеров  $[K1Mo_6K2_2]$  и

[Yb1Mo<sub>6</sub>K<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] в блоке **L** определяет третью координационную сферу каждого из катионов K1 и Yb1. Третья координационная сфера каждого атома K1 и Yb1, в свою очередь, определяет их первую координационную сферу, то есть сдвиг и наклон тетраэдров MoO<sub>4</sub> для формирования связей в полиэдре M1O<sub>n</sub> (рис. 43). Поскольку распределение кластеров K1 и Yb1 апериодично по направлению вектора модуляции **q**, поворот и сдвиг тетраэдров MoO<sub>4</sub> модулируются в соответствии с этим распределением. Корреляция расстояний в полиэдрах M1O<sub>n</sub> (первая координационная сфера) и в кластерах [M1Mo<sub>6</sub>K<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (вторая координационная сфера) приводит к позиционной модуляции (модуляции смещения) атомов K2.

## Глава 4. ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $KR(\text{MoO}_4)_4$ ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Как было отражено в литературном обзоре, в системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$  кроме соединений  $\text{K}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$  со структурой пальмиерита, известно об обширном семействе фаз состава  $KR(\text{MoO}_4)_2$ . В целом, эти соединения можно разделить на две больших группы: 1) модификации с шеелитоподобной структурой для лантаноидов начала ряда  $R = \text{La} - \text{Dy}$  [62-64, 216, 217] (в том числе со структурой  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (пр.гр. P-1) [60]); 2) модификации с нешеелитной структурой  $KY(\text{MoO}_4)_2$  [107] для  $R = \text{Dy} - \text{Tm}$  (пр. гр. *Pbcn*). Тип структуры и количество полиморфных модификаций для  $KR(\text{MoO}_4)_4$  зависят от размера катиона  $R$ .

### 4.1. Двойные молибдаты $KR(\text{MoO}_4)_4$ ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ )

Элементный состав  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), полученных отжигом при температуре 723-873 К (Nd) или 953-973 К (Sm) с последующим закаливанием с высокой температуры в комнатную температуру, исследован методом EDX с помощью микроскопа Philips CM20 с приставкой LINK 2000. Анализ методом EDX проводили с четырех точек 10 различных кристаллитов. Отношение элементов  $\text{K:Nd:Mo} = 0.96(2):0.96(4):2.00(4)$  (24.7 (4) ат. % K, 24.2(8) ат. % Nd, 51.0(8) ат. % Mo) и  $\text{K:Sm:Mo} = 0.97(14):1.06(15):2.00$  (24 (2) ат. % K, 26 (2) ат. % Sm, 50 (4) ат. % Mo) для различных кристаллитов оставалось практически постоянным и показало равномерное распределение элементов в образцах.

#### 4.1.1. Электронная дифракция

$[1\bar{1}0]^*$ ,  $[111]^*$ ,  $[100]^*$  и  $[001]^*$  изображения ЭД для  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  показаны на рисунках 44 и 45, соответственно. Все рефлексы на  $[1\bar{1}0]^*$ ,  $[111]^*$ ,  $[100]^*$  изображениях ЭД могут быть проиндексированы в шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке с параметрами  $a_T \approx 5.46 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.86 \text{ \AA}$  для  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  и  $a_T \approx 5.40 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.80 \text{ \AA}$  для  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (Т – тетрагональная ячейка). Дополнительные рефлексы, наблюдаемые на  $[001]^*$  изображениях ЭД, являются сателлитными рефлексами, показывающими модулированный характер шеелитоподобной структуры для  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Таким образом, индексирование изображений электронной дифракции  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ )

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 векторами модуляции  $\mathbf{q}_{Nd} \approx 0.58\mathbf{a}_T^* - 0.15\mathbf{b}_T^*$  и  $\mathbf{q}_{Sm} \approx 0.57\mathbf{a}_T^* - 0.13\mathbf{b}_T^*$ . Наличие двух компонент в векторе модуляции свидетельствовало о моноклинном искажении тетрагональной ячейки шеелита. Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  (15.1.4. в Stokes - Campbell - van Smaalen таблицах, в стандартной установке  $B2/b(\alpha\beta)00$  [214]). Рефлексы с  $m = 0$  и  $m \neq 0$  соответствуют основным и сателлитным рефлексам, соответственно.

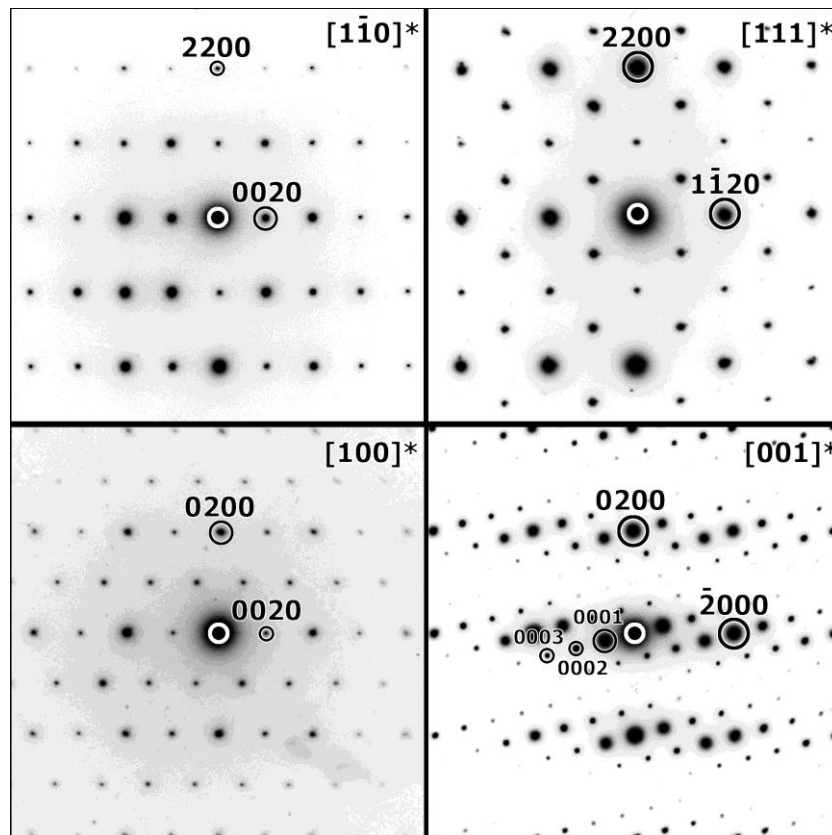


Рисунок 44-  $[1\bar{1}0]^*$ ,  $[111]^*$ ,  $[100]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $KNd(MoO_4)_2$ .

$[1\bar{1}0]^*$ ,  $[111]^*$ ,  $[100]^*$  изображения ЭД (рисунки 44 и 45) содержат только основные рефлексы с  $m = 0$ . На  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[111]^*$  изображениях ЭД наблюдались рефлексы  $hk00$ ;  $h, k \neq 2n$ , запрещенные условиями погасания для  $I2/b$  симметрии, причем интенсивность данных рефлексов была значительно ниже, чем интенсивность рефлексов  $hk00$ ;  $h, k = 2n$ . Вращение образца вдоль направления  $hk00$  приводит к постепенному уменьшению интенсивности рефлексов  $hk00$ ;  $h, k \neq$

$2n$ , вплоть до их полного исчезновения на  $[001]^*$ . Исчезновение рефлексов  $hk00$ ;  $h$ ,  $k \neq 2n$  на  $[001]^*$  изображениях ЭД для  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) свидетельствует о том, что их появление на  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[111]^*$  изображениях обусловлено явлением двойной дифракции и не нарушает  $I2/b$  симметрию кристаллической структуры. Условий погасания для сателлитных рефлексов, не обусловленных симметрией  $I2/b$ , не наблюдалось.

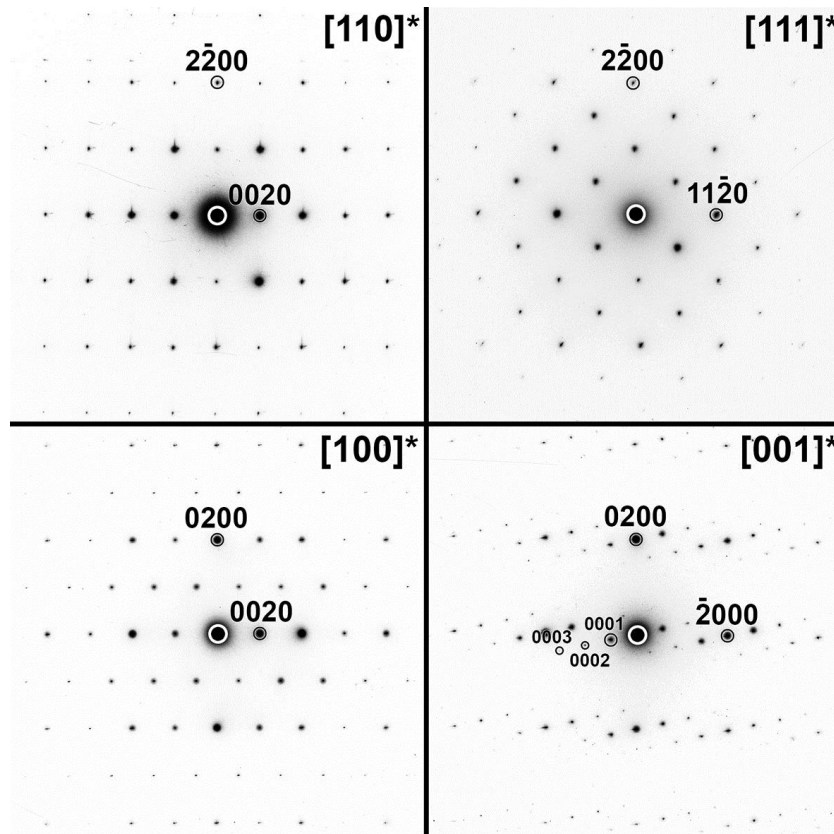


Рисунок 45-  $[1\bar{1}0]^*$ ,  $[111]^*$ ,  $[100]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $K\text{Sm}(\text{MoO}_4)_2$

#### 4.1.2. Уточнение кристаллической структуры $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$

Исследования, проведенные методом электронной дифракции, выявили несоразмерно-модулированный характер структуры  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , характеризующейся вектором модуляции  $\mathbf{q}$ . Для таких структур вектор  $\mathbf{q} \approx 0.58\mathbf{a}^* - 0.15\mathbf{b}^*$  является вектором обратного пространства и характеризуется иррациональными коэффициентами. Таким образом, теряется 3-мерная периодичность структуры.

Несоразмерно-модулированная структура  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  была уточнена в программе JANA2000 [200-201] в (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} \approx 0.578\mathbf{a}^* - 0.147\mathbf{b}^*$  по рентгенограмме, полученной на порошковом дифрактометре Siemens D500.

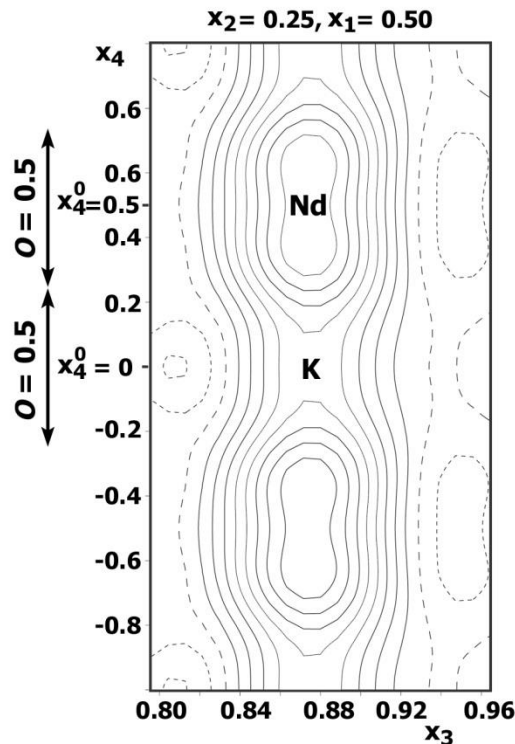


Рисунок 46 – Определение функции распределения с помощью внутренней оси  $x_4$  для катионов  $K$  и  $Nd$  в позиции А шеелита ( $x_1 = 0.5$ ,  $x_2 = 0.25$ ,  $x_3 \approx 0.88$ ), используя  $x_3x_4$  сечение карты разностной электронной плотности. Катионы  $K$  и  $Nd$  описываются ступенчатыми функциями модуляции заселенности (функциями Кренеля) и идентифицированы в интервалах  $0 \pm 0.25$  ( $K$ ) и  $0.5 \pm 0.25$  ( $Nd$ ) вдоль оси  $x_4$ . Каждый интервал описывается его центром ( $x_4^0$ ) и шириной (заселенностью,  $o$ ). Полные, точечно-пунктирные и пунктирные линии соответствуют положительным, нулевым и отрицательным значениям электронной плотности; шаг между линиями  $10 \text{ e}/\text{Å}^3$ .

Уточнение параметров элементарной ячейки вместе с параметрами профиля позволило описать 1826 рефлексов на рентгенограмме, включая основные и сателлитные рефлексy вплоть до 3-го порядка (таблица 8). После уточнения «средней» структуры ( $R_{\text{all}} \approx 22\%$ ) карта остаточной электронной плотности была проанализирована в непосредственной близости от позиции катионов А, рассчитанной с помощью внутренней оси  $x_4$  (рисунок 46), для

определения функции распределения катионов  $K^+$  и  $Nd^{3+}$  вдоль оси  $x_4$ . По результатам этого анализа были выбраны две ступенчатые функции модуляции заселенности (функции Кренеля) для распределения катионов  $K^+$  и  $Nd^{3+}$  (рисунок 46) с параметрами  $x_4^0 = 0$  (K) и  $x_4^0 = 0.5$  (Nd) и параметром заселенности  $o = 0.5$  для обоих катионов. Параметры заселенности, принимая во внимание результаты EDX анализа, были зафиксированы и не уточнялись в дальнейших расчетах. Данная структурная модель была успешно уточнена с использованием изотропных параметров атомных смещений (ADP). Тем не менее, большое количество отражений на один уточняемый параметр ( $1826/51 > 35.8$ ) позволило уточнить анизотропные параметры атомного смещения для всех катионов.

Уточнение структуры  $KNd(MoO_4)_2$  привело к хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей ( $R_{всe} = 3.59\%$ ,  $R_p = 3.09\%$ ). Полученные кристаллографические параметры  $KNd(MoO_4)_2$ , а также факторы достоверности приведены в таблице 8, атомные координаты, параметры позиционной модуляции и важнейшие межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П8-П10 в Приложении 1. На рисунке 47 показаны фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $KNd(MoO_4)_2$ .

#### **4.1.3. Особенности несоразмерно-модулированной структуры $KNd(MoO_4)_2$ и причины ее модуляции**

Большая интенсивность для спутанных рефлексов 1-го, 2-го и 3-го порядка является первой значительной особенностью шеелитоподобной несоразмерно-модулированной структуры  $KNd(MoO_4)_2$ . Как показано на рисунке 47, некоторые из них гораздо сильнее, чем большинство основных рефлексов. Два сильных спутанных рефлекса в малоугловой области ( $0001$  и  $101\bar{1}$ ), показанных во вставке на рисунке 47, должны быть отмечены в качестве узнаваемой особенности для несоразмерно-модулированной шеелитоподобной структуры. В самом деле рентгенограммы, близкие к несоразмерно-модулированной фазе  $KNd(MoO_4)_2$  (таблица 9), можно найти в базе данных PDF JCPDS для соединений  $MR(BO_4)_2$  ( $M = Li, Na, K; R = PЗЭ, B = W, Mo$ ) без индирования.

Таблица 8 – Условия экспериментов, структурные данные и результаты уточнения структуры  $KNd(MoO_4)_2$ .

Состав	$KNd(MoO_4)_2$
Молекулярная масса (г)	503.2
Температура (К)	293 (2)
Сингония	Моноклинная
Супер пространственная группа	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
Параметры ячейки:	
$a$ (Å)	5.5202(2)
$b$ (Å)	5.33376(5)
$c$ (Å)	11.8977(3)
$\gamma$ (°)	90.9591(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	350.261(18)
$q$ вектор	0.57789(4) <b>a</b> * - 0.14748(6) <b>b</b> *
Число формульных единиц, $Z$	2
Рентгеновская плотность, $D_x$ (г×см <sup>-3</sup> )	4.770(1)
Цвет	Светло-фиолетовый
<b>Условия эксперимента</b>	
Дифрактометр	SIEMENS D500
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	$CuK_{\alpha 1}$ / 1.5406
Монохроматор	первичный $SiO_2$
Коэффициент абсорбции, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	92.701
$F(000)$	454
Интервал $2\theta$ (°)	7-120
Шаг сканирования ( $2\theta$ )	0.02
Максимальная интенсивность, $I_{\max}$	50154
Количество точек	5650
<b>Уточнение</b>	
Уточнение	Ритвельд
Функция уточнения фона	Полиномы Лежандра, 12 коэф.
Количество рефлексов (Все / Наблюдаемые)	1826 / 1780
Среди них:	
Основных	257 / 256
Сателлиты 1-го порядка	525 / 520
Сателлиты 2-го порядка	527 / 510
Сателлиты 3-го порядка	518 / 495
Кол-во уточняемых параметров/ уточняемые параметры атомов	51/34
$R$ и $R_w$ (%) для рефлексов ( $R_{\text{всех}}/R_{\text{набл}}$ )	3.59/3.41 and 2.65/2.64
Среди них:	
Основных	2.17/2.14 и 1.87/1.87
Сателлиты 1-го порядка	4.15 / 4.10 и 2.65 / 2.64
Сателлиты 2-го порядка	5.03 / 4.62 и 3.08 / 3.07
Сателлиты 3-го порядка	5.90 / 4.88 и 3.19 / 3.17
$R_p$ и $R_{wp}$ ; $R_{\text{экср.}}$ (%)	3.09 и 4.04 ; 2.24
Добротность подгонки	3.25
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	1.24 / -1.61



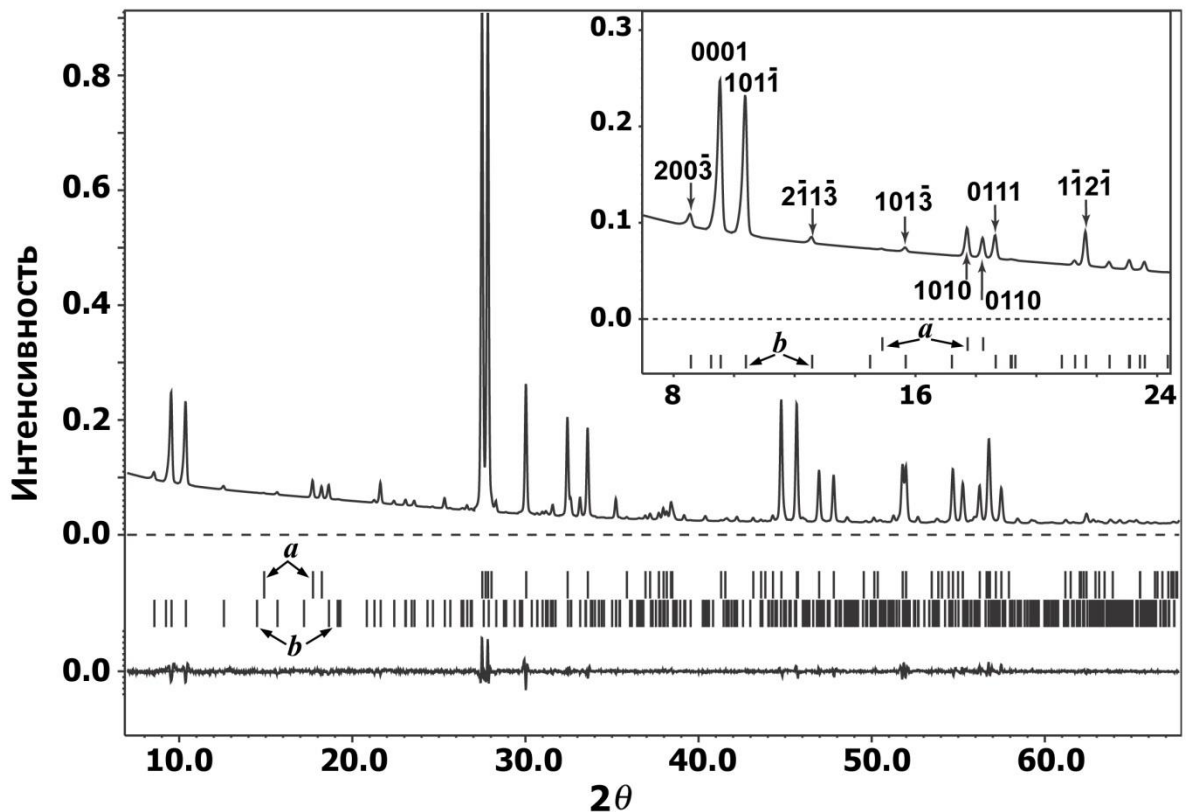


Рисунок 47 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (a) и сателлитов (b). Вставка показывает часть рентгенограмм с индцированием некоторых рефлексов. Пара сильных сателлитов в малоугловой области – характерная особенность данной шеелитоподобной несоразмерно-модулированной структуры.

Для примера в таблице 10 приведены межатомные расстояния и соответствующие интенсивности для  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (JCPDS PDF2 # 31-1006). Все перечисленные в таблице 10 рефлексы могут быть проиндцированы в  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  (3+1)-мерной супер пространственной группе с параметрами  $a = 5.5241(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2864(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.713(3) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 91.247(17)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.5641(2)\mathbf{a}^* - 0.1335(4)\mathbf{b}^*$ . Параметры элементарной ячейки уточняли в программе JANA2000. Интенсивности рефлексов были вычислены с использованием характеристик атомов в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  с заменой Nd на Eu.

Таблица 9 – Сравнение литературных данных [218] (пр. гр.  $P2_1/n$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.19 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.04 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 96.05^\circ$ ) и индцирование в  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  (3+1)-мерной суперпространственной группе.

$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$hkl$ [218]	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$hklm$
9.33	30	1 0 1	9.27	24	0 0 0 1
8.61	30	-1 1 0	8.52	22	1 0 1 -1
5.03	3	1 2 1	5.005	3	1 0 1 0
4.88	3	0 2 2	4.865	2	0 1 1 0
4.78	1	-2 1 2	4.757	2	0 1 1 1
4.10	3	0 2 3	4.108	4	-1 1 2 -1
3.250	100	1 2 4	3.2416	100	-1 1 2 0
3.21	100	-3 2 2	3.2036	100	1 1 2 0
2.981	40	0 4 0	2.9730	26	0 0 4 0
2.764	30	4 0 2	2.7595	19	2 0 0 0
2.667	30	-2 0 6	2.6662	17	0 2 0 0
2.557	10	2 2 5	2.5461	4	-2 1 3 -1, -1 1 2 1
			2.3571	2	-1 1 4 0
2.348	20	-3 4 2	2.3415	4	1 1 4 0
2.027	50	4 4 2	2.0226	26	2 0 4 0
1.989	50	-2 4 6	1.9850	26	0 2 4 0
1.937	10	2 0 8	1.9338	11	-2 2 0 0
1.904	10	1 6 2	1.9022	8	2 2 0 0
1.769	20	1 6 4	1.7671	4	-1 3 2 -1
1.762	20	4 3 6	1.7631	11	-1 1 6 0
1.680	10	5 2 6	1.6772	12	-3 1 2 0
1.664	10	-7 2 2	1.6610	10	3 1 2 0
1.637	10	-2 7 1	1.6345	10	-1 3 2 0
1.624	20	-1 7 3	1.62055	21	-2 2 4 0, 1 3 2 0
1.605	10	2 5 7	1.6018	9	2 2 4 0

Таблица 10 – Индексирование рефлексов на рентгенограмме  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (JCPDS PDF2 # 31-1006) в  $I2/b(\alpha\beta)00$  (3+1)-мерной суперпространственной группе с параметрами ячейки  $a = 5.5241(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2864(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.713(3) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 91.247(17)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.5641(2)\mathbf{a}^* - 0.1335(4)\mathbf{b}^*$ .

$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{выч.}}, \text{ \AA}$	$I_{\text{эксп}}, \%$	$I_{\text{выч.}}, \%$	$h k l m$
9.6	9.55	30	28	0 0 0 1
8.4	8.38	30	24	1 0 1 -1
5.01	5.00, 4.99	10	3	1 0 1 0, 0 0 2 1
4.83	4.82	5	1	0 1 1 0
4.70	4.70	5	4	0 1 1 1
4.03	4.03, 3.99	10	7	1 -1 2 -1, 0 1 1 -1
3.506	3.49	5	3	1 1 2 -1
3.225	3.223	100	100	1 -1 2 0
3.176	3.174	100	100	1 1 2 0
2.930	2.928	50	27	0 0 4 0
2.807	2.800	5	3	0 0 4 1
2.765	2.761	50	22	2 0 0 0
2.693	2.689	20	5	1 1 2 1
2.641	2.643	50	20	0 2 0 0

Альтернативное описание шеелитоподобных структур (рисунок 48) использовано для анализа других специфических особенностей структурной модуляции, наблюдаемой в  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Как показано на рисунке 48а, структура может быть рассмотрена как искаженная удвоенная (по одному из направлений) кубическая  $fcc$ -ячейка с параметром  $a_{fcc} \approx 5.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Катионы А и группы  $\text{VO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ) расположены в узлах двойной  $fcc$  ячейки в любой шеелитоподобной структуре. Оба распределения катионов, как упорядоченное, так и неупорядоченное распределение в позиции А, наблюдаются во всех шеелитоподобных структурах, в то время как позиции В, то есть центры групп  $\text{VO}_4$ , топологически идентичны и всегда заняты полностью. Как видно на рисунке 48б,

упорядоченное распределение  $K^+$  и  $Nd^{3+}$  в позиции А шеелитоподобной структуры является периодическим вдоль оси  $c$ , но аperiodично (модулируется) в плоскости  $ab$ .

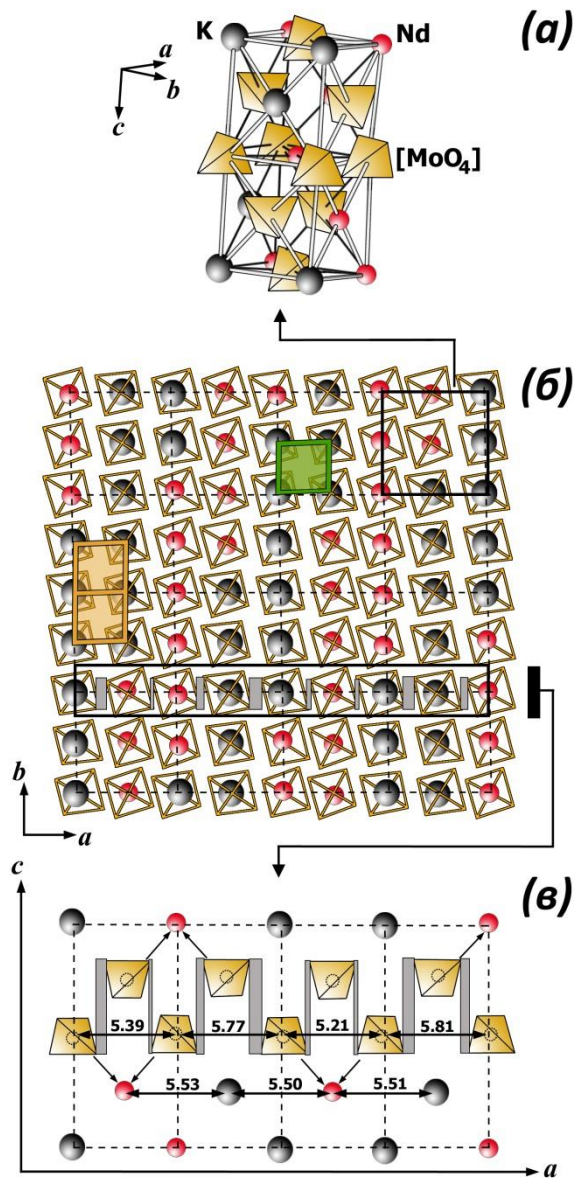


Рисунок 48 – Специфические особенности несоразмерно-модулированной структуры  $KNd(MoO_4)_2$ . (а) Пример упорядочения  $K$  (серые) и  $Nd$  (красные) в позиции А одной шеелитоподобной элементарной ячейки показан как искаженная удвоенная  $fcc$ -ячейка. (б) Часть аperiodичной структуры в проекции  $ab$ . Пунктирными линиями показана «средняя» элементарная ячейка. Димеры и одиночные блоки из колонок  $\{NdMoO_4\}$  показаны оранжевыми и зелеными квадратами, соответственно. (в) Фрагмент структуры, показывающий

смещение (показанное стрелками) тетраэдров  $\text{MoO}_4$  в направлении атомов Nd.

Серыми прямоугольниками показаны смещения тетраэдров.

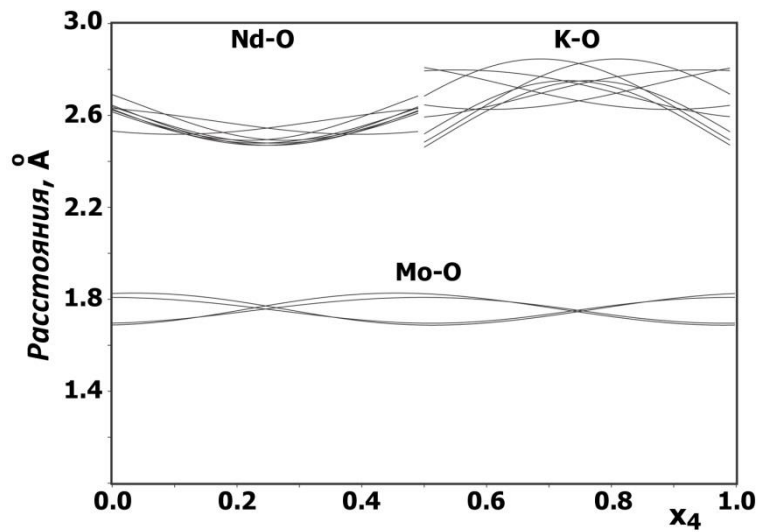


Рисунок 49 – Модуляция расстояний K-O, Nd-O и Mo-O в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ .

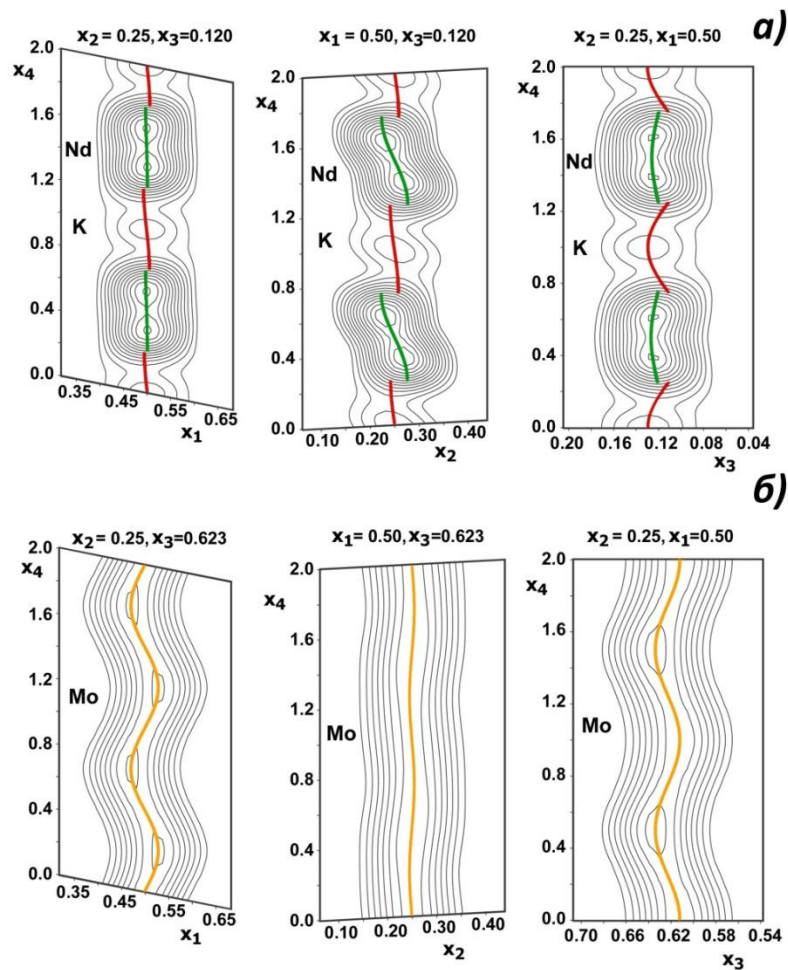


Рисунок 50 – Позиционные модуляции K, Nd и Mo в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  на оси  $x_4$ . Шаг между линиями  $10 \text{ e}/\text{Å}^3$  на карте электронной плотности. Цветные линии в центре соответствуют вычисленным позициям атомов.

Таким образом, упорядочение  $K^+$  и  $Nd^{3+}$ , наблюдаемое как модуляция заселенности позиции  $A$  шеелитоподобной структуры, можно назвать основным фактором структурной модуляции. Различные кристаллохимические свойства  $K$  и  $Nd$  (такие как электронная структура, заряд и радиус, способность к образованию ковалентной связи) требуют разного окружения атомами  $O$  в своей первой координационной сфере. Среднее расстояние  $A - O$ , равное  $2.62 \text{ \AA}$ , и координационное число  $KЧ = 8$  характерно как для  $K^+$ , так и для  $Nd^{3+}$  в немодулированной (средней) структуре. На рисунке 49 приведены зависимости расстояний  $K-O$ ,  $Nd-O$  и  $Mo-O$  в структуре  $KNd(MoO_4)_2$  оси  $x_4$ . Вдоль оси  $x_4$  при сохранении  $KЧ=8$  наблюдается больший интервал для расстояний  $K-O$  по сравнению с расстояниями  $Nd - O$ . Разница между первыми координационными сферами для  $A = K$  и  $A = Nd$  поддерживается модулированным перемещением тетраэдра  $MoO_4$  (рисунок 49), сохраняющего свою устойчивую внутреннюю конфигурацию и расстояния  $Mo - O$  по оси  $x_4$  (рисунок 49 и таблица П10 в Приложении 1).

Модуляция в заселенности позиции  $A$  приводит к позиционной модуляции атомов  $Mo$ , как центров тетраэдров  $MoO_4$ . Как видно на рисунке 50, величина позиционных модуляций для атомов  $A$  ( $K$  и  $Nd$ ) меньше, чем та, что наблюдается для атомов  $Mo$ . Другими словами, смещение групп  $MoO_4$  из их «средних» положений в структуре является более важным результатом упорядочения  $K^+$  и  $Nd^{3+}$  в позиции  $A$ , чем смещение атомов в позиции  $A$  (рисунок 48в). Структура  $KNd(MoO_4)_2$ , как, впрочем, и структуры других шеелитоподобных соединений, могут быть представлены в терминах катион-анионных колонок вдоль оси  $c$ , состоящих из катионов  $A(K+Nd)$  и тетраэдров  $MoO_4$  (рисунок 48б). Вследствие упорядочения катионов  $K^+$  и  $R^{3+}$  существует 2 типа колонок:  $\{KMoO_4\}$  или  $\{RMoO_4\}$ . Упорядочение этих колонок отчетливо наблюдается на  $ab$ -проекциях структур в виде несоразмерной композиционной волны модуляции, распространяющейся в направлении вектора  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^*$ . Сравнение рисунков 48б-в показало, что изменение в расстояниях между колонками обусловлено смещением тетраэдров  $MoO_4$ , так как расстояния  $K-Nd$  практически не меняются. Тем не менее, смещения

тетраэдров  $\text{MoO}_4$  вследствие упорядочения катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$  приводят к тому, что между колонками  $\{\text{KMoO}_4\}$  и  $\{\text{NdMoO}_4\}$  наблюдаются минимальные и максимальные расстояния. Четыре колонки  $\{\text{KMoO}_4\}$  или  $\{\text{NdMoO}_4\}$  образуют 4-членные блоки, которые группируются в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  в одиночные (показаны зеленым) или сдвоенные (оранжевые) блоки вдоль направления  $[010]$ . Аперриодическое чередование одиночных и сдвоенных ( $R = \text{Nd}$ ) блоков также является причиной «несоразмерности» в данных фазах.

#### 4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

На рисунках 51-52 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) для  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , полученные с помощью микроскопа JEOL 4000 EX. Изображения HRTEM получены вдоль наиболее информативного направления  $(001)$ , где шеелитоподобная структура, как уже говорилось ранее, представляется в виде колонок катионов  $A$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . Соответствующее изображение Фурье-преобразования (рисунок 51) подтвердило данные электронной дифракции (раздел 4.1.2) о структуре этих образцов.

$[001]$  HREM изображение для  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  состоит из рядов ярких точек, соответствующих колонкам  $\{\text{KMoO}_4\}$  и  $\{\text{NdMoO}_4\}$  (рисунки 51 и 52а). Как уже говорилось в разделе 4.1.3 (рисунок 48в), максимальное расстояние между двумя соседними рядами наблюдается для соседних столбцов с атомами  $K$ . Расстояние между колонками  $\{\text{KMoO}_4\}$  и  $\{\text{NdMoO}_4\}$ , разделенными колонками  $\{\text{KMoO}_4\}$ , составляет 5.71-5.81 Å, в то время как расстояние между такими же колонками, но разделенными колонками  $\{\text{NdMoO}_4\}$ , значительно меньше и равно 5.21-5.39 Å. Разница между максимальным и минимальным расстоянием составляет ~0.3-0.6 Å и согласуется с амплитудой рядов, наблюдаемых на  $[001]$  HREM изображении. Волнообразный характер вследствие вариации расстояний между колонками отчетливо наблюдается на HREM изображении. На рисунке 52б приведен фрагмент  $ab$  проекции структуры размером  $20a \times 20b \times 1c$ , вычисленный в программе JANA2000 по данным структурного анализа и показывающий хорошее соответствие между экспериментальным изображением и проекцией структуры.

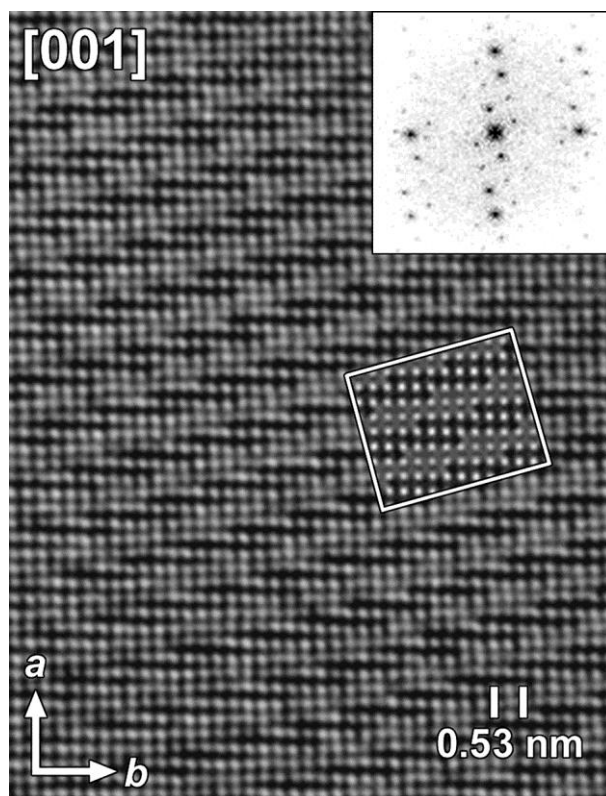


Рисунок 51 – [001] HREM изображение и соответствующее Фурье-преобразование (вычисленные изображения электронной дифракции) структуры  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Вставка показывает вычисленное изображение для значения фокуса  $\Delta f = -60$  нм и толщины образца  $t = 2$  нм.

Распределение ярких точек не является периодичным вдоль оси  $b$  и может быть описано, как волна с аperiodическим чередованием двух наблюдаемых расстояний между точками. Одно из них равно  $7b$  ( $7 \times 5.3 \sim 37.1 \text{ \AA}$ ), а другое соответствует  $6.5b$  ( $6.5 \times 5.3 \sim 34.45 \text{ \AA}$ ) (рисунок 52a). Аperiodическое чередование короткой ( $6.5b$ ) и длинной ( $7b$ ) частей волны приводит к соответствующей компоненте  $\beta b^* = 0.147b^*$  вектора модуляции  $\mathbf{q} = \alpha a^* - \beta b^*$ , находящейся между значениями  $1/(7b) = 0.142857b^*$  и  $1/(6.5b) = 0.15384b^*$ . Два соседних волнообразных ряда точек, перпендикулярных направлению  $a$ , сдвинуты относительно друг друга на величину  $4b$  или (реже) на  $3.5b$  (рисунок 52a). Аperiodическое чередование этих двух сдвигов ведет к появлению второй компоненты  $\alpha a^* = 0.577a^*$  вектора модуляции  $\mathbf{q} = \alpha a^* - \beta b^*$ . Значение аperiodической компоненты  $\alpha a^*$  находится между  $(3.5b/7b)/a = 0.5a^*$  и  $(4b/6.5b)/a = 0.615384a^*$ , а точнее, между  $3.5\beta/a = 0.5145a^*$  и  $4\beta/a = 0.588a^*$ . Более общая зависимость  $3.5\beta/a < \alpha a^* < 4\beta/a$



или  $3.5\beta < \alpha < 4\beta$  характеризует структуру  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ . Значение  $(1/\beta)b$  является средней длиной волны  $\{\text{AMoO}_4\}$  в ряду вдоль  $b$ ,  $\alpha$  - среднее смещение волнообразных рядов. Вместе  $\alpha$  и  $\beta$  определяют направление волны состава в кристалле.

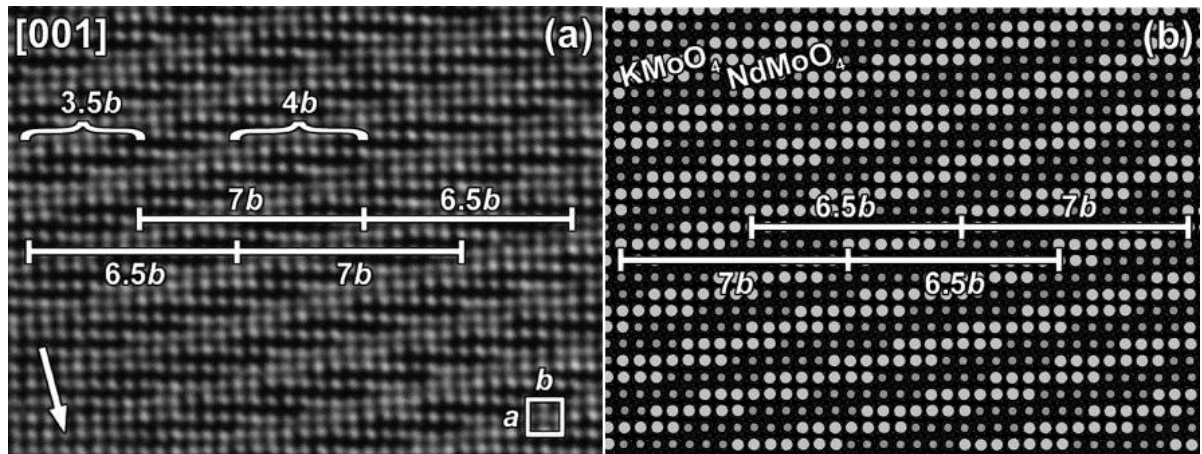


Рисунок 52 – Сравнение (а) экспериментального  $[001]$  HREM изображения  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  и (б) схематического представления несоразмерно-модулированной структуры, показывающее упорядочение катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Nd}^{3+}$ .

#### 4.1.5. Уточнение кристаллической структуры $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$

Исследования, проведенные методом электронной дифракции, выявили несоразмерно-модулированный характер структуры  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , характеризующейся вектором модуляции  $\mathbf{q}$ . Аперриодическая структура  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  уточнена в программах JANA2000 и JANA2006  $[200-201]$  в  $(3+1)$ -мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} \approx 0.56771(5)\mathbf{a}^* - 0.12682(8)\mathbf{b}^*$  по рентгенограмме, полученной на синхротронной линии BM01A (ESRF, г. Гренобль, Франция). Условия эксперимента приведены в таблице 11. Уточнение параметров элементарной ячейки вместе с параметрами профиля позволило описать 174 рефлекса на рентгенограмме, включая основные и сателлитные рефлексы вплоть до 3-го порядка (рисунок 53). Так же как на рентгенограмме  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 47), на рентгенограмме  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  присутствуют два сильных сателлитных рефлекса в малоугловой области  $(0001)$  и  $101\bar{1}$  (рисунок 53).

Таблица 11 – Условия эксперимента, структурные данные и результаты уточнения структуры  $KSm(MoO_4)_2$ .

Состав	$KSm(MoO_4)_2$
Молекулярная масса (г)	509.3
Температура (К)	293
Сингония	Моноклинная
Суперпространственная группа	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
Параметры ячейки:	
$a$ (Å)	5.5279(2)
$b$ (Å)	5.2994(2)
$c$ (Å)	11.7841(1)
$\gamma$ (°)	91.1388(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	345.15
$\mathbf{q}$ вектор	$0.56771(5)\mathbf{a}^* - 0.12682(8)\mathbf{b}^*$
Число формульных единиц, $Z$	2
Рентгеновская плотность, $D_x$ (г×см <sup>-3</sup> )	4.899
<b>Условия эксперимента</b>	
Дифрактометр	MAR345
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	Синхротронное / 0.7114
Форма образца, цвет	Капилляр 0.5 мм, желтый
Интервал $2\theta$ (°)	1.998-40.798
Шаг сканирования ( $2\theta$ )	0.005
<b>Уточнение</b>	
Кол-во уточняемых параметров	41
$R_p$ и $R_{wp}$ . (%)	2.48 и 3.50
Добротность подгонки	1.05
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	0.19 / -0.20

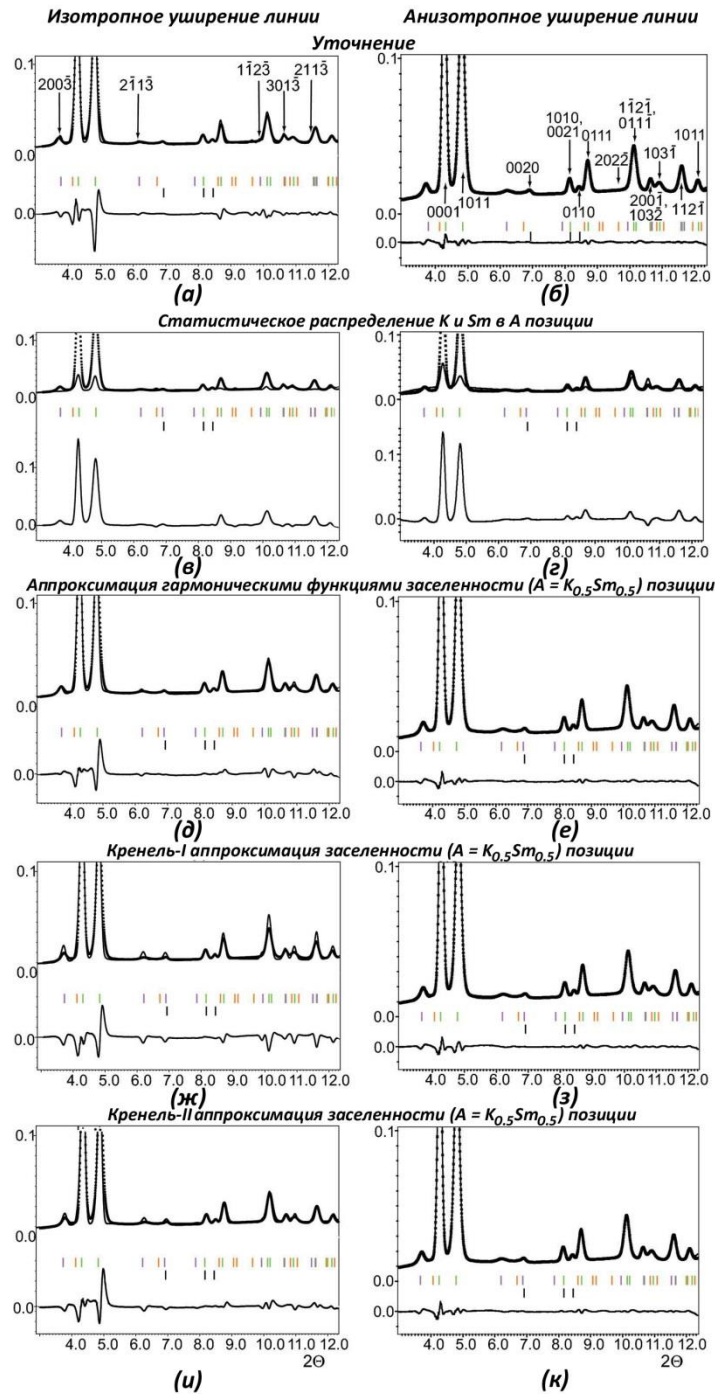


Рисунок 53 – Результаты уточнения структуры  $KSm(MoO_4)_2$  в различных моделях. Показана малоугловая область. Вертикальные линии обозначают положение Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов 1-го (зеленые), 2-го (оранжевые) и 3-го (розовые) порядка.

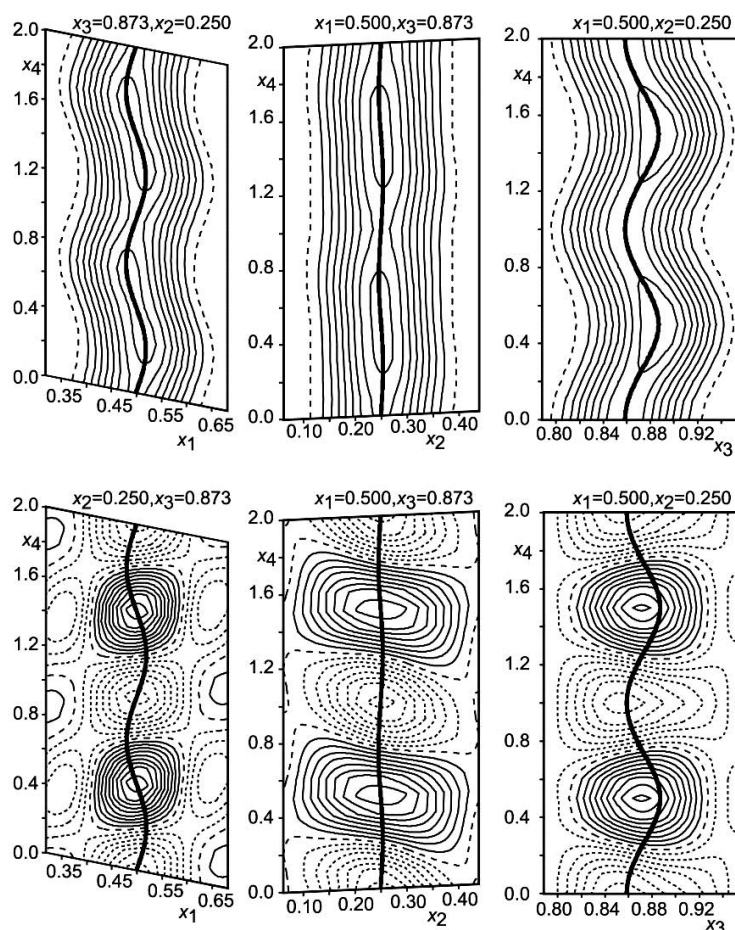


Рисунок 54 – Область позиции  $A=(K_{0.5}Sm_{0.5})$  в структурной модели со статистическим распределением атомов  $K$  и  $Sm$ .  $x_1x_4$ ,  $x_2x_4$  и  $x_3x_4$  сечения карт электронной плотности (вверху) и разностной электронной плотности (внизу).

Полные, точечно-пунктирные и пунктирные линии соответствуют положительным, нулевым и отрицательным значениям электронной плотности; шаг между линиями 10 и 0.5  $e/\text{Å}^3$  для карт электронной плотности и разностной электронной плотности, соответственно. Центральные линии соответствуют вычисленным позициям атомов.

Координаты атомов, параметры атомного смещения и характеристики модуляции для атомов  $Mo$  и  $O$  в структуре  $KNd(MoO_4)_4$  и статистическое заселение позиции  $A$  атомами  $K^+$  и  $Sm^{3+}$  использованы в качестве исходных при уточнении несоразмерно-модулированной структуры  $KSm(MoO_4)_2$ . Использовали 2 метода описания профиля: метод изотропного уширения линий (ILB) в программе JANA2000 и метод анизотропного уширения линий (AMLB) в программе JANA2006.

Уточнение координат атомов, изотропных ADP, функций позиционной модуляции (1-го порядка амплитуды Фурье для Mo, O и  $A = (K_{0.5}Sm_{0.5})$ ) в обеих моделях привело к приемлемым значениям факторов достоверности  $R \approx 0.05$  для основных рефлексов и более высоким значениям для сателлитов  $R \approx 0.06-0.15$ , но к неприемлемо высоким значениям параметров профиля  $R_p \approx 0.12$ ,  $R_{wp} \approx 0.20$  и  $GOF \approx 6$ . В результате дальнейшего улучшения характеристик профиля произошло значительное увеличение модуляций смещения для атомов O и  $A=(K_{0.5}Sm_{0.5})$ , что привело к увеличению как всех структурных факторов  $R$ , так и необоснованных изменений в расстояниях (K, Sm) -O от 1.6 Å до 4.2 Å. Таким образом, независимо от метода описания профиля (ILB или AMLB), уточнение модели со статистическим распределением K и Sm в позиции A показало незначительный вклад в интенсивности сателлитных рефлексов в предположении разумных модуляций смещения атомов (рисунок 53в,г).

Вычисление электронной и разностной электронной плотностей в области позиции  $A=(K_{0.5}Sm_{0.5})$  показало, что использование структурной модели со статистическим распределением K и Sm вдоль оси  $x_4$  для аппроксимации профиля рентгенограммы  $KSm(MoO_4)_2$  не является корректным (рисунок 54). Максимумы ( $\sim 5 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) остаточной электронной плотности (рисунок 54, снизу) указывают на наличие избыточной электронной плотности вокруг  $x_4 = 0.5$ , в то время как минимумы ( $\sim 5 \text{ e}/\text{Å}^3$ ) указывают на ее недостаток вокруг  $x_4 = 0$ . Большой интервал распределения электронной плотности от  $\sim 50$  до  $\sim 80 \text{ e}/\text{Å}^3$  вдоль оси  $x_4$ , показанный на рисунке 54 (вверху), указывает на волнообразное поведение заселенности позиции A атомами K и Sm.

Дальнейшее уточнение структуры  $KSm(MoO_4)_2$  проводили с использованием четырех моделей: 1) в модели с двумя комплементарными гармоническими функциями (волновая аппроксимация); 2) в модели ступенчатых функций модуляции заселенности (Кренель-I аппроксимация; фактор заселенности ( $\rho$ ) для K и Sm задавался как  $\rho[K]=1$  и  $\rho[Sm]=0$  в  $0 < t < 0.5$ ;  $\rho[Sm]=1$  и  $\rho[K]=0$  в  $0.5 < t < 1$ ); 3) в улучшенной модели ступенчатых функций модуляции заселенности (Кренель-II аппроксимация; фактор заселенности для K и Sm задавался как  $\rho[K]=1-\delta$  и  $\rho[Sm]=\delta$  в

$0 < t < 0.5$ ;  $o[Sm] = 1 - \delta$  и  $o[K] = \delta$  в  $0.5 < t < 1$ .K ); 4) в комбинированной модели, включающей в себя уточненные амплитуды ступенчатых функций модуляции и один гармонический терм модуляции заселенности (Кренель-II+волновая аппроксимация).

Таблица 12 – Характеристики уточнения структуры  $KSm(MoO_4)_2$  с различной аппроксимацией заселенности позиции  $A = (K_{0.5}Sm_{0.5})$  в моделях с изотропным (ILB) и анизотропным уширением линий (AMLB).

	Кренель аппроксимация				Волновая аппроксимация		Кренель-II+волновая аппроксимация	
	Кренель-I $o[K] = 1,$ $o[Sm] = 0$ ( $0 < t < 0.5$ ); $o[Sm] = 1,$ $o[K] = 0$ ( $0.5 < t < 1$ )		Кренель-II $o[K] = 1 - \delta$ $o[Sm] = \delta$ ( $0 < t < 0.5$ ); $o[Sm] = 1 - \delta,$ $o[K] = \delta$ ( $0.5 < t < 1$ )					
	ILB 1	AMLB 2	ILB 3	AMLB 4	ILB 5	AMLB 6	ILB 7	AMLB 8
$R_p$	0.0592	0.0282	0.0471	0.0249	0.0483	<b>0.0248</b>	0.0475	<b>0.0248</b>
$R_{wp}$	0.0864	0.0402	0.0747	<b>0.0350</b>	0.0714	0.0352	0.0743	<b>0.0350</b>
Добротность подгонки	2.54	1.21	2.19	<b>1.05</b>	2.09	1.06	2.18	<b>1.05</b>
$R; wR$ (все, наб.)	0.0374; 0.0280	0.0158; 0.0180	0.0279; 0.0198	0.0137; 0.0159	0.0280; 0.0194	0.0139; 0.0160	0.0274; 0.0196	<b>0.0135;</b> <b>0.0155</b>
$R; wR$ (осн., наб.)	0.0194; 0.0183	0.0131; 0.0197	0.0151; 0.0134	0.0117; 0.0179	0.0156; <b>0.0129</b>	<b>0.0115;</b> 0.0179	0.0155; 0.0134	<b>0.0115;</b> 0.0174
$R; wR$ (1, наб.)	0.0482; 0.0312	0.0180; 0.0197	0.0341; 0.0209	<b>0.0151;</b> 0.0182	0.0355; 0.0208	0.0160; 0.0186	0.0331; 0.0208	0.0152; <b>0.0179</b>
$R; wR$ (2, наб.)	0.0562; 0.0302	0.0196; 0.0179	0.0505; 0.0230	0.0174; 0.0146	0.0471; 0.0236	<b>0.0169;</b> <b>0.0143</b>	0.0471; 0.0231	0.0173; 0.0142
$R; wR$ (3, наб.)	0.0600; 0.0309	0.0148; 0.0138	0.0442; 0.0212	0.0130; 0.0120	0.0406; 0.0195	0.0125; 0.0124	0.0408; 0.0205	<b>0.0127;</b> <b>0.0117</b>
Кол-во уточ. параметров атомов	39	39	40	40	42	42	41	41
Макс.; мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	1.84; -1.39	0.30; -0.27	0.99; -1.12	0.20; -0.21	0.81; -0.81	0.20; -0.24	0.97; -1.0	<b>0.19;</b> <b>-0.20</b>

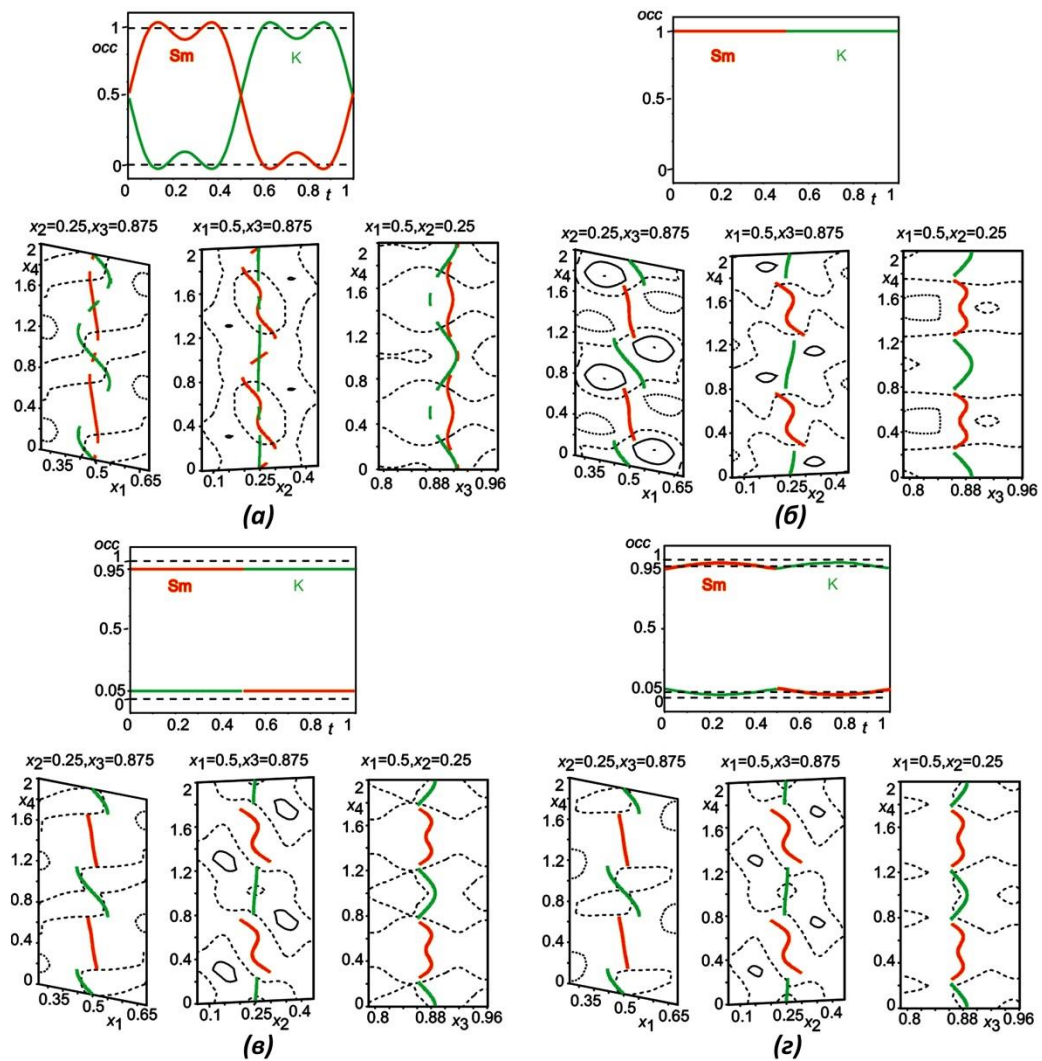


Рисунок 55 – Функции модуляции заселенности и соответствующие модуляции смещения K и Sm в позиции в структуре  $KSm(MoO_4)_2$  для типов аппроксимации заселения: (а) волновой, (б) Кренель-I, (в) Кренель-II и (г) комбинированной (Кренель-II+волновая). Приведены  $x_1x_4$ ,  $x_2x_4$  и  $x_3x_4$  сечения карт разностной электронной плотности. Полные, точно-пунктирные и пунктирные линии соответствуют положительным, нулевым и отрицательным значениям электронной плотности; шаг между линиями  $0.1 e/\text{\AA}^3$ . Центральные линии соответствуют вычисленным позициям K (зеленый) и Sm (красный). Пунктирные диапазоны цветных линий показывают: (а) диапазоны с низкой концентрацией (<10%) K и Sm, (б-г) диапазон с более чем 94% заселенностью соответствующим атомом.

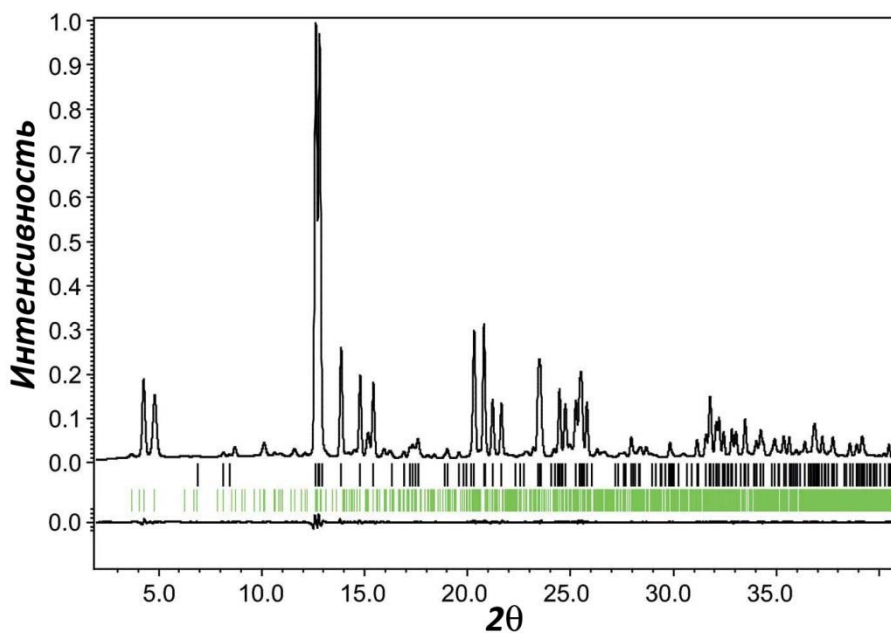


Рисунок 56 – Экспериментальная, вычисленная и разностная синхротронная рентгенограмма  $KSm(MoO_4)_2$  после уточнения структуры в комбинированной модели. Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).

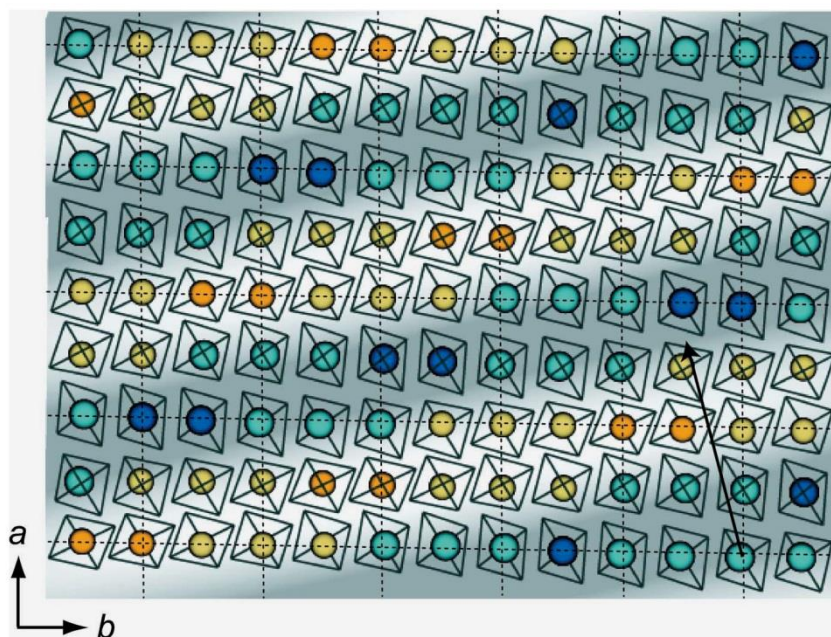


Рисунок 57 – Часть аперидичной структуры  $KSm(MoO_4)_2$  в  $ab$  проекции. Голубые/синие и желтые/оранжевые сферы показывают позиции  $A = (K_{1-x}Sm_x)$  для  $x < 0.5$  и  $x > 0.5$ , соответственно. Пунктирами показана «средняя» элементарная ячейка. Серая и белая волны показывают постоянно меняющийся состав от синей колонки  $\{KMoO_4\}$  ( $x < 0.01$ ) до оранжевой  $\{SmMoO_4\}$  ( $x > 0.99$ ).



Результаты уточнения структуры  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  в различных моделях приведены в таблице 12 и на рисунках 53 и 55. Как видно из рисунка 53 и данных таблицы 12, лучшее описание профиля рентгенограммы и точность уточнения структуры ( $R$ -факторы) наблюдается при использовании комбинированной модели для распределения K и Sm в позиции A и метода AMLB для описания профиля рентгенограммы.

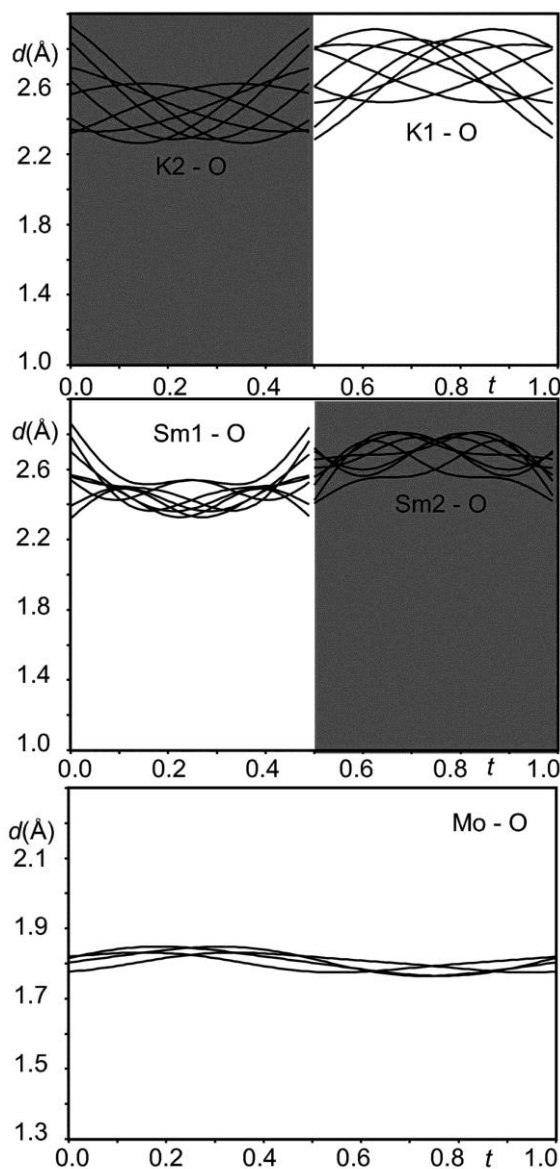


Рисунок 58 – Межатомные расстояния K-O, Sm-O и Mo-O вдоль оси  $t$ . Темным цветом выделены области, где заселенность указанным элементом  $<5\%$ .

Структурные данные и результаты уточнения структуры  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  в комбинированной модели приведены в таблице 11. Атомные координаты, параметры позиционной модуляции и некоторые межатомные расстояния в

структуре этого соединения – в таблицах П11-П12 в Приложении 1. На рисунке 56 показаны фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ . Часть несоразмерно-модулированной структуры  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  показана в проекции  $ab$  на рисунке 57. Модуляции межатомных расстояний К-О, Sm-О и Мо-О вдоль оси  $t$  показаны на рисунке 58.

#### 4.1.6. Сравнение структур $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ )

Структуры  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) очень похожи и кристаллизуются в одной супер-пространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с близкими параметрами элементарной ячейки и векторами модуляции  $\mathbf{q}$ . Координаты соответствующих атомов различаются менее чем на 3 стандартных отклонения для Sm и Мо и меньше чем на 10 стандартных отклонений для атомов К и О (таблицы П8 и П11 в Приложении 1). Как в одном, так и в другом случае причиной структурной модуляции является упорядоченное распределение различных катионов в позиции А шеелитоподобной структуры. Распределение связано с волной состава, распространяющейся в плоскости  $ab$  в направлении вектора  $\mathbf{q}$ . Волна состава, меняющаяся от  $\{\text{KMoO}_4\}$  до  $\{\text{LnMoO}_4\}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), является периодической с длиной, равной  $1/|\mathbf{q}|=1/|\alpha\mathbf{a}^*+\beta\mathbf{b}^*|$ , но аперiodична (модулируется) в плоскости  $ab$  благодаря иррациональности  $\alpha$  и  $\beta$ .

В результате суперпозиции двух периодических функций (непрерывной композиционной волны и дискретного каркаса позиции А; рисунки 48б и 57) получается аперiodическая дискретная функция (распределение К и Ln в позиции А) и, как следствие, иррациональное отношение их периодичности. Основным отличием между структурами  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  является разница в волновой функции, определяющей функцию модуляции состава в позиции А. Две типичных ступенчатых функции модуляции заселенности (100% домена К и 100% домена Nd) описывают упорядочение К и Nd в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 48б). Похожие домены, (95% К + 5% Sm) и (95% Sm + 5% К), наблюдаются и в структуре  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 55). Ступенчатые функции полностью описывают упорядоченную структуру  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , тогда как структура  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  описывается частично разупорядоченным распределением К и Sm. В последнем

случае состав позиции  $A$  всегда смешан,  $A = (K_{1-x}Sm_x)$ , и значение  $x$ , вероятно, меняется непрерывно от  $\sim 0.01$  ( $A \approx K_{0.99}Sm_{0.01}$ ) до  $\sim 0.95$  ( $A \approx Sm_{0.99}K_{0.01}$ ) и обратно (рисунок 55).

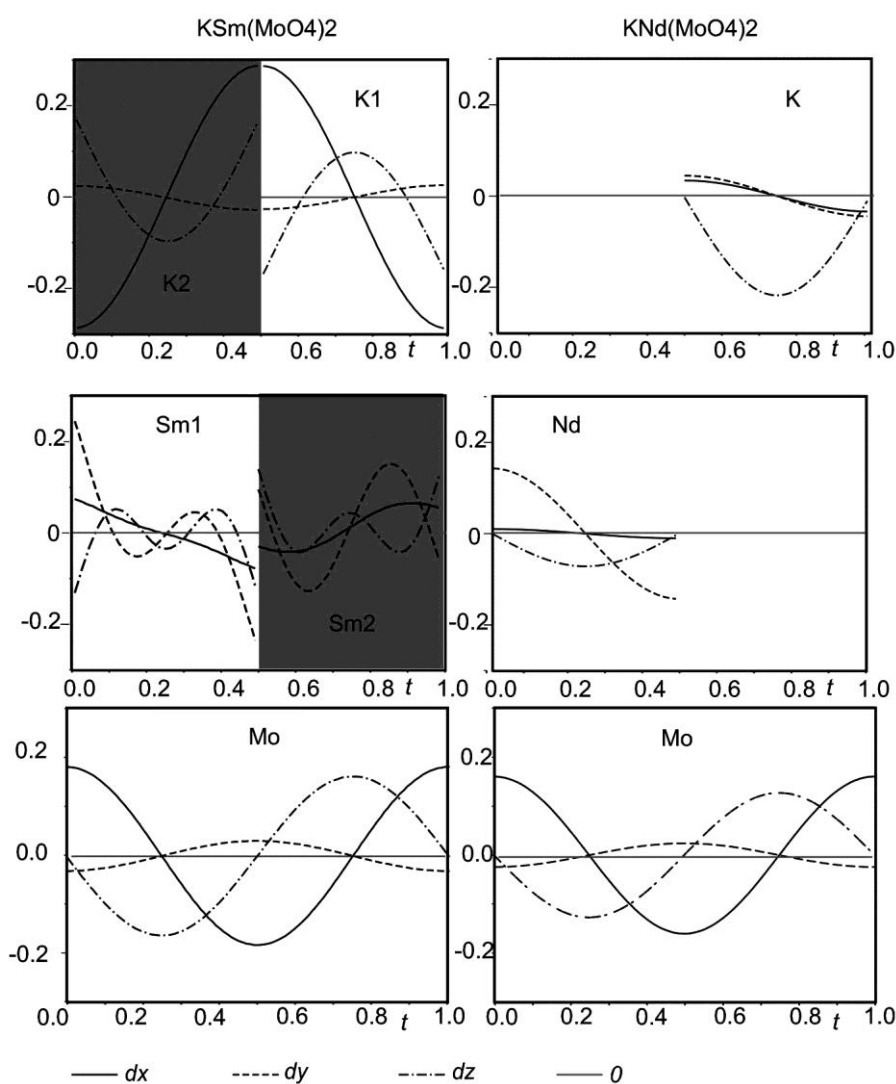


Рисунок 59 – Частичное смещение из среднего положения атомов Mo и R (Sm, Nd) в несоразмерно модулированных структурах  $KSm(MoO_4)_2$  и  $KNd(MoO_4)_2$ . Темные области указывают смещения с низкой вероятностью заселения для катионов A: <7% для K-O и <12% для Sm-O, соответственно, в участках для K и Sm.

В соответствии с волной состава расстояния A-O непрерывно варьируются от минимального значения (K1-O)  $\approx$  (Sm2-O)  $\approx$  2.285 Å, до максимального (K1-O)  $\approx$  (Sm2-O)  $\approx$  2.913 Å (таблица П12 в Приложении 1). Аналогично с  $KNd(MoO_4)_2$ , расстояния A—O варьируются от минимального значения (K-O)  $\approx$  2.460 Å, до максимального (K-O)  $\approx$  2.846 Å (таблица П10 в Приложении 1) вследствие модуляции смещения катионов A и тетраэдров  $MoO_4$  (рисунок 59). Как видно на

рисунке 59, искажение тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и разброс в расстояниях ( $R(\text{K})\text{-O}$ ) больше в структуре  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , чем в  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  (таблицы П10 и П12 в Приложении 1). Расстояния  $\text{Mo-O}$  и углы  $\text{O-Mo-O}$  в тетраэдрах  $\text{MoO}_4$  в  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) находятся в интервалах 1.765-1.849 Å и 102.5 до 125.1 ° для  $R = \text{Sm}$ ; 1.688-1.827 Å и 105.6–120.7 ° для  $R = \text{Nd}$ . Максимальная разница между расстояниями  $\langle \text{K-O} \rangle \approx 2.700$  Å и  $\langle \text{Nd-O} \rangle \approx 2.543$  Å для  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  меньше (0.158 Å), чем аналогичная разница (0.196 Å) между расстояниями  $\langle \text{K-O} \rangle \approx 2.677$  Å и  $\langle \text{Sm-O} \rangle \approx 2.481$  Å для  $R = \text{Sm}$ .

#### 4.2. Полиморфные модификации $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_4$

Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  была получена при температуре  $923 \pm 10$  К с последующим медленным охлаждением с температуры 923 К до комнатной. Затем полученная  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  была отожжена при разных температурах (973 К, 1023 К, 1073 К, 1123 К, 1173 К и 1203 К) с последующим охлаждением в различных условиях (медленное охлаждение или закаливание с высокой температуры в температуру жидкого азота). Высокотемпературная  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  получена нагреванием  $\alpha$ -фазы при  $1203 \pm 10$  К с последующим закаливанием с температуры 1203 К в температуру жидкого азота.

Элементный состав  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  исследован методом EDX в микроскопе Philips CM20 с приставкой LINK 2000. Анализ методом EDX проводили с четырех точек 10 различных кристаллитов. Отношение элементов для различных кристаллитов двух модификаций показало близость состава к номинальному ( $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ ) и равномерное распределение элементов: 24.5(2) ат.% К : 25.3(4) ат.% Eu : 50.2(4) ат.% Мо и 24.7(7) ат.% К : 25.1(1) ат.% Eu : 50.2(7) ат.% Мо для  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций, соответственно.

##### 4.2.1. Рентгеновская и электронная дифракции

На рисунке 60 приведены фрагменты рентгенограмм, полученных на порошковом дифрактометре Huber G670 Guinier для  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  и образцов, полученных из  $\alpha$ -фазы при различных температурах нагревания и разных условиях охлаждения. Все рефлексы на рентгенограмме  $\alpha$ -фазы соответствуют триклинной

структуре, определенной Клевцовой Р.Ф. и др. [60] (пр. гр.  $P\bar{1}$ ), с параметрами элементарной ячейки, уточненными методом разложения Ле-Бэйля [199] в программе JANA2006 [200-201]:  $a = 11.1869(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.30038(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.93707(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 112.4276(8)^\circ$ ,  $\beta = 111.5964(9)^\circ$ ,  $\gamma = 90.9988(9)^\circ$ . Рентгенограммы других образцов, полученных из  $\alpha$ -фазы, значительно отличаются. На всех рентгенограммах в интервале  $2\theta$  8– 11 ° наблюдается два достаточно интенсивных рефлекса (показаны зеленым эллипсом на рисунке 60).

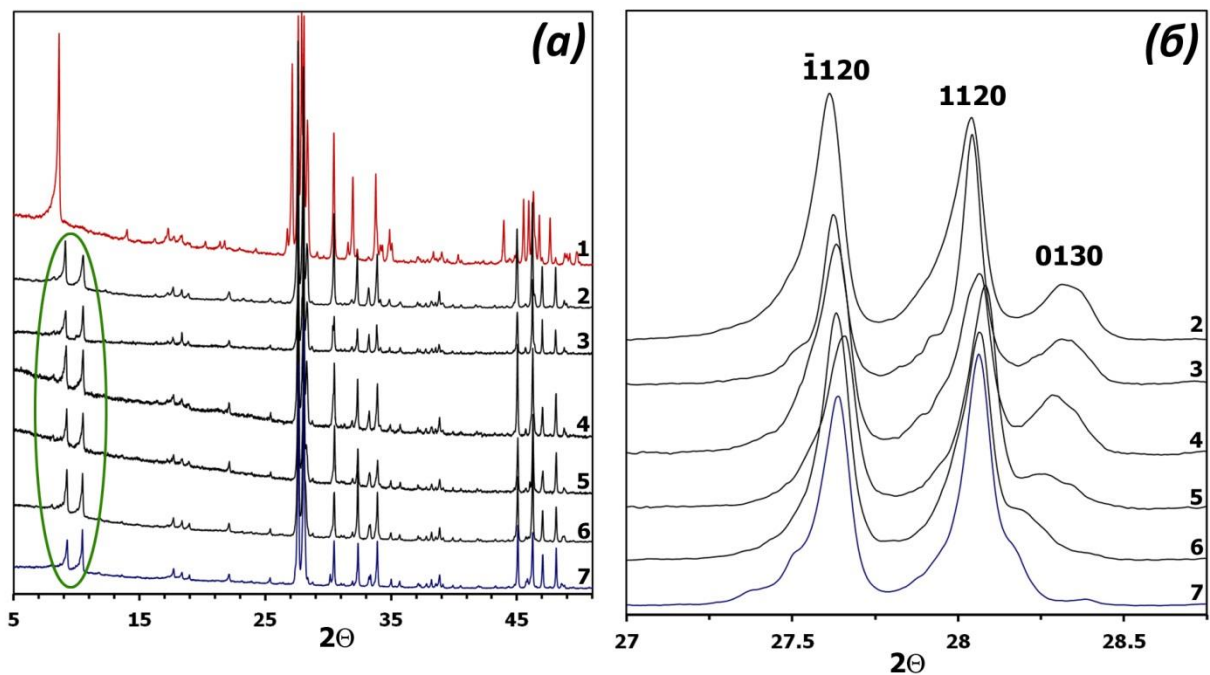


Рисунок 60- Фрагменты рентгенограмм  $KEu(MoO_4)_2$  образцов, полученных из  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  (1) нагреванием при 973 К (2), 1023 К (3), 1073 К (4), 1123 К (5), 1173 К (6) и  $1203 \pm 10$  К ( $\beta$ - $KEu(MoO_4)_2$  (7)) в интервалах углов  $2\theta$  5-51° (a) and 27-28.75° (б).

Ранее аналогичные рефлексы наблюдались на рентгенограммах  $KR(MoO_4)_4$  ( $R = Nd, Sm$ ) с несоразмерно модулированной структурой (раздел 4.1), и было показано, что они являются спутными рефлексами с индексами Миллера  $hklm$ : 0001 и  $101\bar{1}$ . Условия нагревания и охлаждения практически не влияют на положения спутных рефлексов на рентгенограммах (рисунок 60a), тогда как положения основных рефлексов значительно меняются (рисунок 60б). Параметры элементарной ячейки уточнены методом разложения Ле-Бэйля в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с использованием данных для

несоразмерно-модулированной структуры  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  в качестве исходных параметров. Определенные параметры элементарной ячейки приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , приготовленных в различных условиях (супер. пр.  $I2/b(\alpha\beta0)00$ ).

Нагревание, К	973	1023	1073	1123	1173	1203
Условия охлаждения	медленное охлаждение					закаливание в $\text{N}_2$
Цвет	Белый				бежевый	Светло- коричневый
Параметры ячейки:						
$a$ (Å)	5.53535(9)	5.5331(2)	5.5316(1)	5.53182(8)	5.5268(1)	5.5248(1)
$b$ (Å)	5.28286(7)	5.2824(1)	5.28132(9)	5.28192(8)	5.28056(9)	5.2819(1)
$c$ (Å)	11.7193(2)	11.7153(2)	11.7135(1)	11.7143(2)	11.7119(3)	11.7164(3)
$\gamma$ (°)	91.210(2)	91.197(1)	91.219(1)	91.220(1)	91.220(1)	91.220(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	342.625(6)	342.34(2)	342.12(1)	342.199(5)	341.73(1)	341.831(8)
$\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^*$						
$\alpha$	0.5594(1)	0.5594(1)	0.5608(1)	0.5640(1)	0.5662(1)	0.5677(1)
$\beta$	-0.1249(1)	-0.1235(2)	-0.1240(1)	-0.1258(3)	-0.1261(1)	-0.1285(1)

Параметры элементарной ячейки близки к параметрам  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  ( $a = 5.5241(17)$  Å,  $b = 5.2864(15)$  Å,  $c = 11.713(3)$  Å,  $\gamma = 91.247(17)^\circ$ ,  $\mathbf{q} = 0.5641(2)\mathbf{a}^* - 0.1335(4)\mathbf{b}^*$ ), полученным по экспериментальным данным, приведенным в JCPDS PDF2 # 31-1006 и таблице 13. В соответствии с данными таблицы 13 и рисунка 60 можно сделать вывод о необратимом характере перехода из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу. Проведенные методом рентгеновской дифракции исследования не выявили образование  $\gamma$ -фазы  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  со структурой  $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$  [107] и показали существование только двух модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ : триклинной  $\alpha$ -фазы и моноклинной  $\beta$ -модификации с несоразмерно-модулированной структурой.

Изображения ЭД для  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\alpha$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> показаны на рисунках 61 и 62, соответственно.

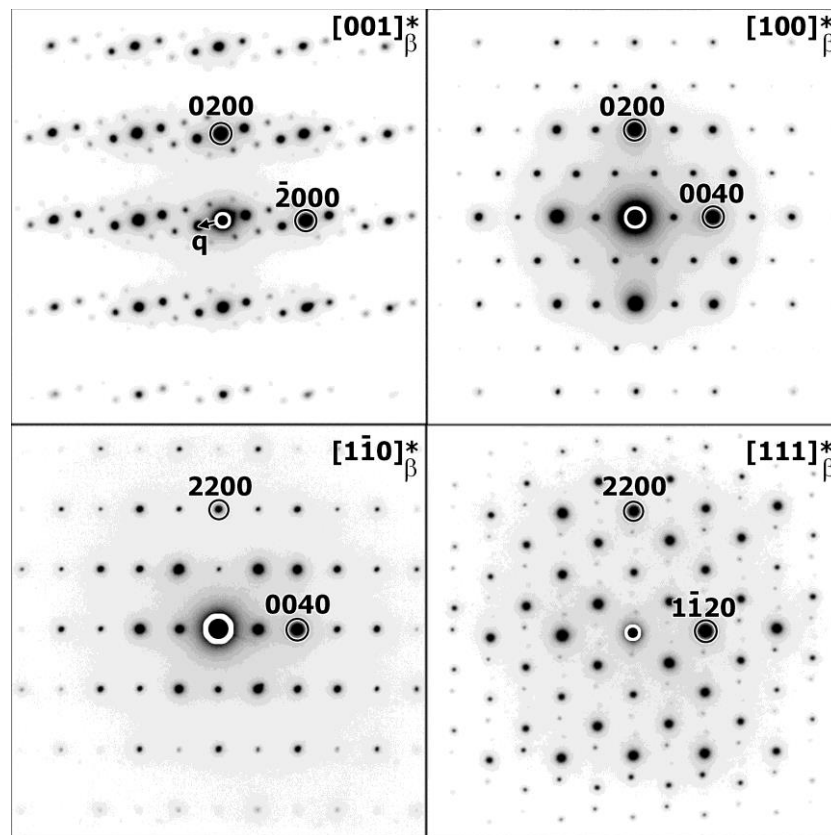


Рисунок 61 -  $[001]^*$ ,  $[100]^*$ ,  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[111]^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

$[001]^*_\beta$ ,  $[100]^*_\beta$  и  $[1\bar{1}0]^*_\beta$  изображения ЭД для  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> мало отличаются от аналогичных изображений ЭД (рисунки 44-45) ранее изученных  $KR(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с (3+1)-мерной несоразмерно модулированной структурой. Детальный анализ для изображений ЭД структур  $KR(\text{MoO}_4)_2$  сделан на примере  $R = \text{Nd}$  (раздел 4.1.2). Все рефлексы на  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[100]^*$  изображениях ЭД могут для  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> быть проиндексированы в шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке, а дополнительные рефлексы, наблюдаемые на  $[001]^*_\beta$  и  $[111]^*$ , являются сателлитными рефлексами, показывающими модулированный характер шеелитоподобной структуры для  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Таким образом, индексирование изображений электронной дифракции  $\beta$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> можно сделать только с использованием индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  с векторами модуляции  $\mathbf{q}_{\text{Nd}} \approx 0.57\mathbf{a}_T^* - 0.122\mathbf{b}_T^*$  ( $T -$

тетрагональная ячейка). Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  (15.1.4. в таблицах Stokes - Campbell - van Smaalen,  $B2/b(\alpha\beta)00$  в стандартной установке [199]). Рефлексы с  $m = 0$  и  $m \neq 0$  соответствуют основным и сателлитным рефлексам, соответственно.

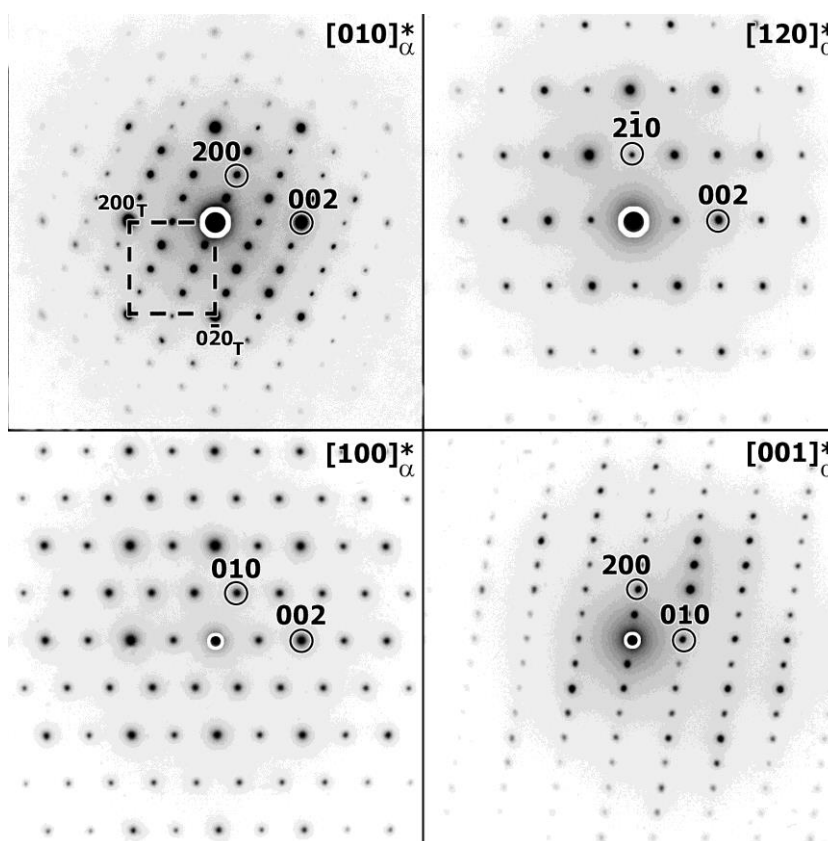


Рисунок 62 -  $[010]^*$ ,  $[120]^*$ ,  $[100]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

$[010]^*_\alpha$ ,  $[100]^*_\alpha$ ,  $[120]^*_\alpha$  and  $[001]^*_\alpha$  изображения ЭД для  $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  показаны на рисунке 62. Все рефлексы на них могут быть полностью проиндексированы в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) с параметрами элементарной ячейки, определенными методом рентгеновской дифракции. Связь между параметрами элементарной ячейки моноклинной  $\beta$ - и триклинной  $\alpha$ -фазы можно представить как:  $[010]^*_\alpha = [001]^*_\beta$ ,  $[100]^*_\alpha = [100]^*_\beta$  и  $[120]^*_\alpha = [1\bar{1}0]^*_\beta$ . Разница между  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазами ясно наблюдается при сравнении  $[010]^*_\alpha$  и  $[001]^*_\beta$  изображений ЭД, тогда как  $[100]^*_\alpha$  и  $[120]^*_\alpha$  незначительно отличаются от  $[100]^*_\beta$  и  $[1\bar{1}0]^*_\beta$ , соответственно.



#### 4.2.2. Уточнение кристаллических структур полиморфных модификаций $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$

**Высокотемпературная  $\beta$ -фаза.** Несоразмерно-модулированная структура  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  была уточнена в программе JANA2006 [200-201] в (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} \approx 0.568\mathbf{a}^* - 0.124\mathbf{b}^*$  по рентгенограмме, полученной на синхротронной линии на BM01A (ESRF, г. Гренобль, Франция). Условия эксперимента приведены в таблице 14.

Уточнение параметров элементарной ячейки вместе с параметрами профиля позволило описать 864 рефлекса на рентгенограмме, включая основные и сателлитные рефлексы вплоть до 3-го порядка (таблица 14). В области малых углов ( $3.002 \leq 2\theta \leq 11.6^\circ$ ) наблюдаются только три слабых основных рефлекса, в то время как интенсивность сателлитов 1-го порядка намного выше (рисунок 63). Параметры атомов Mo и O (включая Фурье амплитуды 1-го порядка функции модуляции смещения) в структуре  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  и статистическое заселение позиции A ( $x_1 = 0.5$ ,  $x_2 = 0.25$ ,  $x_3 = 0.88$ ) катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  использованы в качестве исходных при уточнении несоразмерно-модулированной структуры  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Функции модуляции смещения [Фурье амплитуды 1-го порядка для Mo, O и  $A = (\text{K}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})$ ] вдоль атомных координат и изотропные ADP уточняли в процессе определения структуры. В соответствии с моделью структуры  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  были выбраны две ступенчатых функции модуляции заселенности (функции Кренеля, рисунок 64) для распределения катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 46) с параметрами  $x_4^0 = 0$  (K) и  $x_4^0 = 0.5$  (Eu) и параметром заселенности  $o = 0.5$  для обоих катионов (модель Кренель-1). Параметры заселенности, принимая во внимание результаты EDX анализа, фиксировали и не уточняли в дальнейших расчетах. Уточнение структуры  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  в данной модели привело к приемлемым значениям  $R$ -факторов для основных отражений и более высоким значениям  $R$ -факторов для сателлитных рефлексов. Вычисление электронной и разностной электронной плотностей в области позиции  $A = (\text{K}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})$  показало, что использование структурной модели со статистическим распределением K и Eu вдоль оси  $x_4$  для аппроксимации профиля рентгенограммы  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  не является корректным.

Таблица 14 – Условия экспериментов, структурные данные и результаты уточнения структур полиморфных модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

	$\beta\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Супер пространственная группа	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$I\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$
Параметры ячейки:		
$a$ (Å)	5.52645(4)	5.58727(22)
$b$ (Å)	5.28277(4)	5.29188(18)
$c$ (Å)	11.73797(8)	11.7120(4)
$\alpha$ (°)		90.485(3)
$\beta$ (°)		88.074(3)
$\gamma$ (°)	91.2189(4)	91.0270(23)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	342.612(5)	346.03(3)
$\mathbf{q}$ вектор	$0.56821(2)\mathbf{a}^*$ $0.12388(3)\mathbf{b}^*$	- $\frac{1}{2}\mathbf{a}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$
Число формульных единиц, $Z$	2	2
Рентгеновская плотность, $D_x$ (г×см <sup>-3</sup> )	4.951(8)	4.9038(4)
Цвет	Светло-коричневый	Белый
<b>Условия эксперимента</b>		
Дифрактометр	MAR345	
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	Синхротрон / 0.6692	
Монохроматор	Si(111) кристалл	
Коэффициент абсорбции, $\mu$ (мм <sup>-1</sup> )	12.832	12.553
$F(000)$	460	460
Интервал $2\theta_{\text{range}}$ (°)	3.002-34.298	2.000-34.708
Шаг сканирования ( $2\theta$ )	0.004	0.004
Максимальная интенсивность, $I_{\text{макс}}$	20846	20127
Количество точек	7825	9346

Таблица 14 – Продолжение

	$\beta\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$	$\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$
<b>Уточнение</b>		
Уточнение	Ритвельд	
Функция уточнения фона	Полиномы Лежандра, 16 коэф.	
Количество рефлексов (Все / Наблюдаемые)	864 / 861	447 / 445
Среди них:		
Основных	124 / 124	220 / 218
Сателлиты 1-го порядка	245 / 245	227 / 227
Сателлиты 2-го порядка	246 / 244	
Сателлиты 3-го порядка	249 / 248	
Кол-во уточняемых параметров/ уточняемые параметры атомов	97/69	54 / 30
R и $R_w$ (%) для рефлексов ( $R_{\text{всех}}/R_{\text{набл}}$ )	1.15/1.12 и 1.43/1.40	1.50/1.49 и 2.05/2.05
Среди них:		
Основных	0.74/0.74 и 1.09/1.09	1.25/1.24 и 1.90/1.89
Сателлиты 1-го порядка	1.26 / 1.26 и 1.40 / 1.40	1.85/1.85 и 2.22/2.22
Сателлиты 2-го порядка	1.90 / 1.72 и 1.66 / 1.55	
Сателлиты 3-го порядка	1.57 / 1.52 и 1.41 / 1.40	
$R_p$ и $R_{wp}$ ; $R_{\text{экс.}}$ (%)	2.35 и 3.30; 3.32	2.96 и 4.16; 3.04
Добротность подгонки	0.99	1.37
Макс./мин. остаточная плотность ( $e \times \text{Å}^{-3}$ )	0.13/-0.12	0.30/-0.26

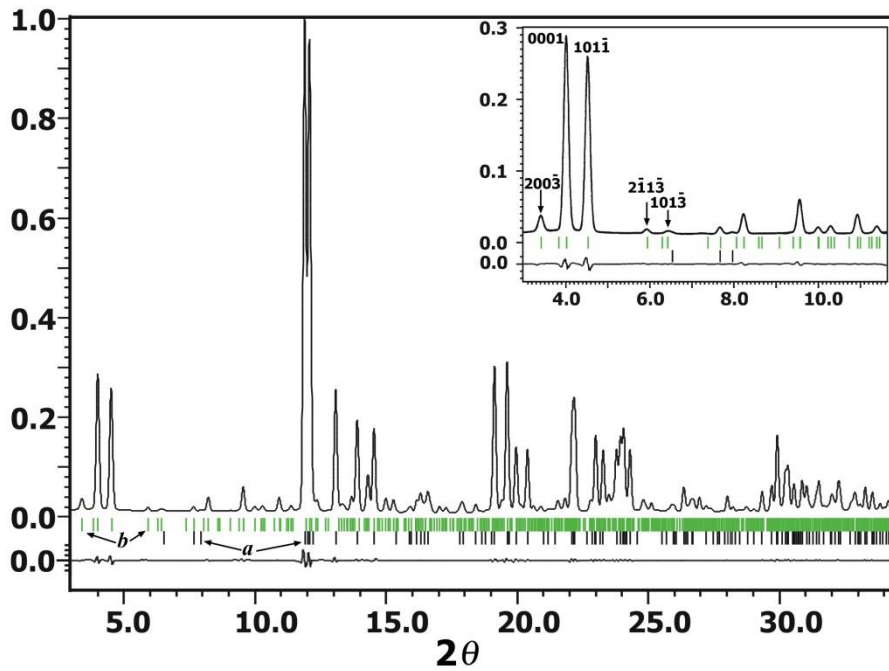


Рисунок 63 – Экспериментальная, вычисленная и разностная синхротронная рентгенограмма  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).

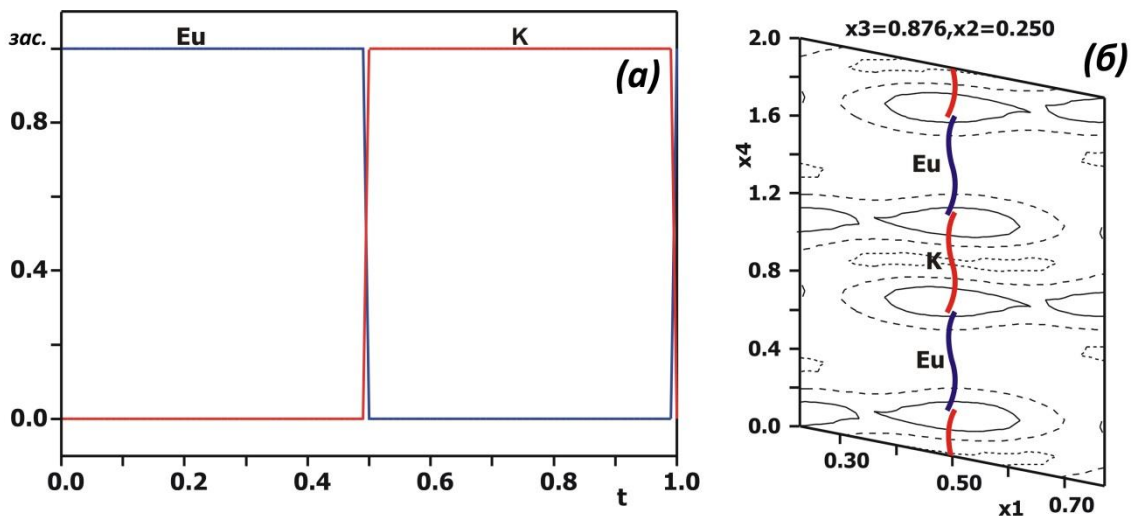


Рисунок 64 – (а) Распределение К и Eu от  $t$  для структуры  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ ; (б) Карта распределения разностной электронной плотности вблизи позиции Eu/К в  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $x_1x_4$  сечение. Цветные линии в центре соответствуют вычисленным позициям атомов. Полные, точечно-пунктирные и пунктирные линии соответствуют положительным, нулевым и отрицательным значениям электронной плотности.

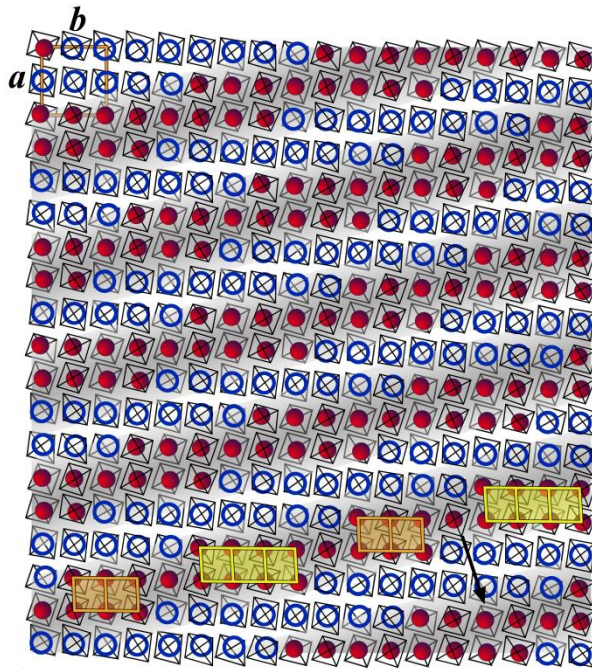


Рисунок 65 – Часть аперидичной структуры  $\beta$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в проекции *ab*.

Красным и синим цветом показаны позиции Eu ( $0.981Eu_1+0.019K_2$ ) и K ( $0.981K_1+0.019Eu_2$ ), соответственно. Серой и белой волной показано изменение химического состава от {EuMoO<sub>4</sub>} (центр серой части волны) до {KMoO<sub>4</sub>} (центр белой части). Димеры и тримеры из колонок {EuMoO<sub>4</sub>} показаны оранжевыми и желтыми блоками, соответственно.

Модель Кренель-I была улучшена уточнением параметров заселенности, так что  $o[K_1] = 0.9851(1)$  и  $o[Eu_2] = 0.015(1)$  в диапазоне  $0 < t < 0.5$  и  $o[Eu_1] = 0.985(1)$  и  $o[K_2] = 0.015(1)$  в диапазоне  $0.5 < t < 1$  (модель Кренель-II). Модуляции смещения были аппроксимированы двумя и тремя гармоническими термами для катионов Eu/K и атомов Mo/O, соответственно. Структурная модель Кренель-II была успешно уточнена с использованием изотропных параметров атомных смещений (ADP). Тем не менее, большое количество отражений на один уточняемый параметр ( $864/69 > 8.9$ ) позволило также вычислить анизотропные параметры атомного смещения для катионов K, Eu и Mo.

Уточнение структуры  $\beta$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> привело к хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей ( $R_{\text{всe}} = 1.15\%$ ,  $R_p = 2.35\%$ ). Полученные кристаллографические параметры  $\beta$ -KEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а также факторы достоверности приведены в таблице 14, атомные координаты, параметры

позиционной модуляции, анизотропные параметры смещения атомов и важнейшие межатомные расстояния в структуре – в таблицах П13-П15 в Приложении 1. На рисунке 63 показаны фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $\beta$ -КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Часть несоразмерно-модулированной структуры КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> показана в проекции *ab* на рисунке 65. Модуляции в межатомных расстояниях К-О, Еu-О и Мо-О вдоль оси *t* показаны на рисунке 66.

*Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза.* В соответствии с Клевцовой Р.Ф. и др. и данными рентгеновской и электронной дифракций (раздел 4.2.2),  $\alpha$ -КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр.  $P\bar{1}$ ). Однако, с другой стороны, структура  $\alpha$ -КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> может быть представлена в шеелитной установке, как соразмерно модулированная структура с триклинной суперпространственной группой  $I\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 1/2\mathbf{a}_s^* + 0\mathbf{b}_s^* + 1/2\mathbf{c}_s^*$ . Матрица трансформации из соразмерно модулированной субячейки в триклинную суперячейку может быть представлена, как:

$$T = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \text{ в уравнении матрицы } A_{P\bar{1}} = A_{I\bar{1}} * T$$

Соразмерно-модулированная структура  $\alpha$ -КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub> была уточнена в программе JANA2006 [200-201] в (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I\bar{1}(\alpha\beta\gamma)0$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 1/2\mathbf{a}_T^* + 0\mathbf{b}_T^* + 1/2\mathbf{c}_T^*$  по рентгенограмме, полученной на синхротронной линии на BM01A (ESRF, г. Гренобль, Франция). Условия эксперимента приведены в таблице 14.

Координаты атомов в структуре СаWO<sub>4</sub> (пр. гр.  $I4_1/a$ ) были использованы в качестве исходных координат для расшифровки «средней» структуры  $\alpha$ -КЕu(МоО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Координаты атомов в пр. гр.  $I4_1/a$  были трансформированы в пр. гр.  $I\bar{1}$ . В соответствии с анализом карт распределения остаточной электронной плотности были выбраны две функции Кренеля для распределения катионов К<sup>+</sup> и Еu<sup>3+</sup> с параметрами  $x_4^0 = 0$  (Еu) и  $x_4^0 = 0.5$  (К) и параметром заселенности  $o = 0.5$  для

обоих катионов А. Параметры заселенности, принимая во внимание результаты EDX анализа, фиксировали и не уточняли в дальнейших расчетах. Модуляции смещения были аппроксимированы одним гармоническим термом для атомов Eu, К, Мо и О. Структуру  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  уточнили как соразмерно модулированную с  $t_0 = \frac{1}{4}$ .

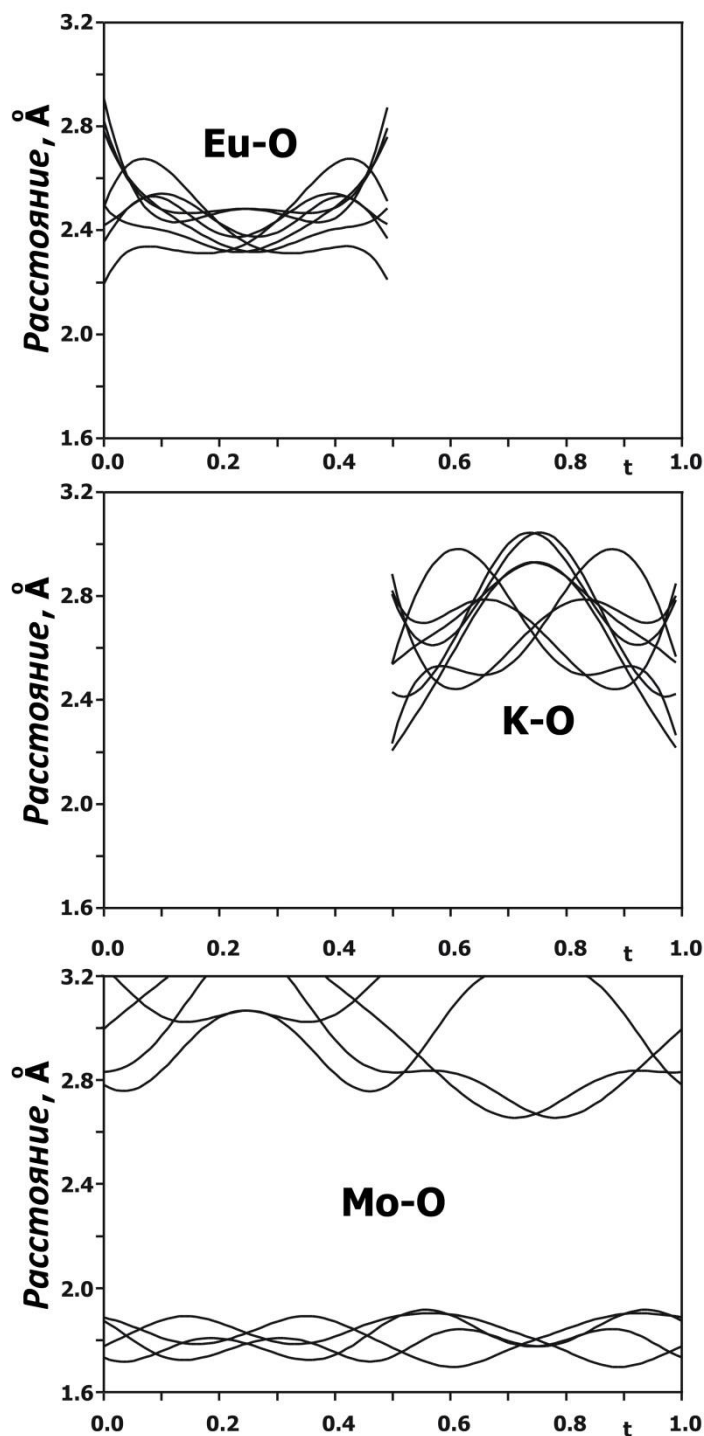


Рисунок 66 –  $t$ -зависимости расстояний Eu – O, K – O и Mo – O в структуре  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

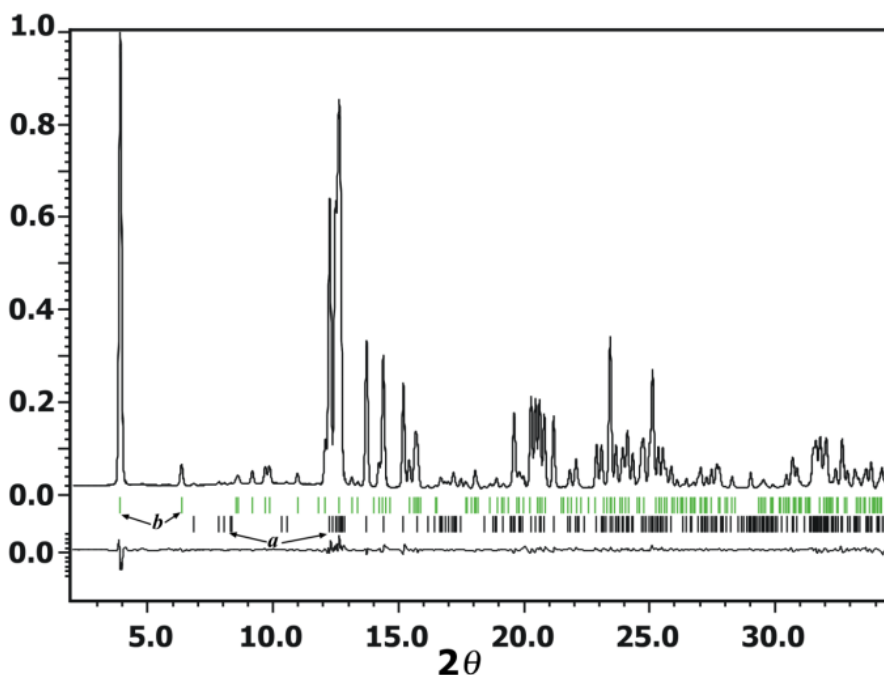


Рисунок 67 – Экспериментальная, вычисленная и разностная синхротронная рентгенограмма  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).

Уточнение структуры привело к хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей ( $R_{\text{всe}} = 1.53\%$ ,  $R_p = 2.96\%$ ). Полученные кристаллографические параметры, а также факторы достоверности приведены в таблице 14, атомные координаты, параметры позиционной модуляции и важнейшие межатомные расстояния в структуре – в таблицах П16-П17 в Приложении 1. На рисунке 67 показаны фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

#### 4.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

На рисунке 68 представлены изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, полученные в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM), для  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . На HAADF-STEM изображении светлые точки соответствуют проекциям катионных колонок. Вдоль направления  $[001]$  катионы A (K или Eu) и B (Mo) в структурном типе шеелита  $\text{ABO}_4$  проецируются друг на друга, поэтому яркость точек соответствует среднему заряду (Z) колонок [...- $\text{AO}_8$  -  $\text{BO}_4$ - ...]. Более яркие точки соответствуют колонкам Eu/Mo ( $Z_{\text{Eu}}$



$=63$ ;  $Z_K = 19$ ;  $Z_{Mo} = 42$ ). Изображение HAADF-STEM для  $\beta$ -KЕu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (рисунок 68) подтверждает (3+1)-мерный несоразмерно модулированный характер структуры. Изменение яркости точек на [001] HAADF-STEM изображении находится в соответствии с вектором модуляции, полученным из данных ЭД. Разница в яркости точек отчетливо видна, что приводит к волнообразному контрасту, связанному с модуляцией состава.

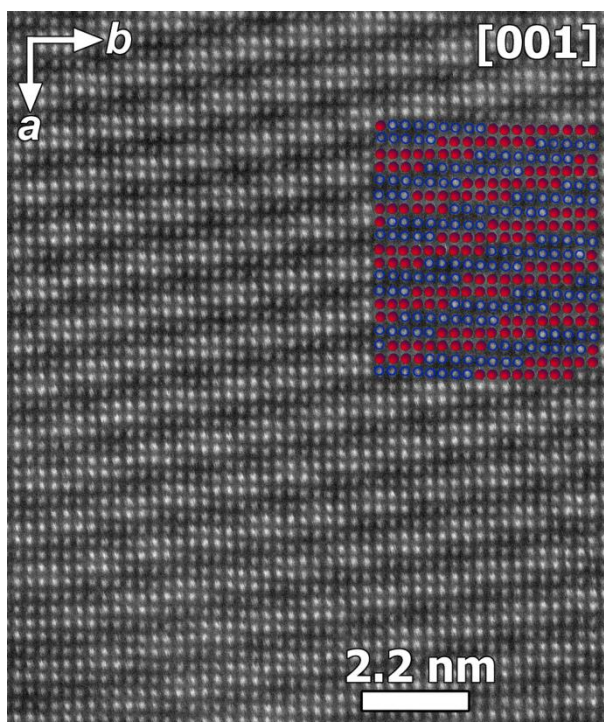


Рисунок 68 – [001] HAADF-STEM изображение  $\beta$ -KЕu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и структурная модель (показаны только катионы К (красные) и Eu (синие)), наложенная на экспериментальное HAADF-STEM изображение.

#### 4.2.4. Особенности строения полиморфных модификаций KЕu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Как и на рентгенограммах двойных молибдатов KR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $R = Nd, Sm$ ) (раздел 4.1), на рентгенограмме  $\beta$ -KЕu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> наблюдается большая интенсивность сателлитных рефлексов 1-го, 2-го и 3-го порядка. Как и в случае KR(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $R = Nd, Sm$ ), два сильных сателлитных рефлексов в малоугловой области (0001 и 101 $\bar{1}$ ) являются особенностью несоразмерно-модулированной шеелитоподобной структуры такого типа. Таким образом, высокотемпературная  $\beta$ -

фаза имеет структуру, похожую на структуры ранее изученных фаз  $KR(MoO_4)_2$  ( $R = Nd, Sm$ ) (раздел 4.1.).

Таблица 15 – Средние, минимальные и максимальные межатомные расстояния (Å) в полиэдрах и углы (°) в тетраэдрах в структурах  $KR(MoO_4)_2$ .

Расстояние		Nd (1.109 Å)	Sm (1.079 Å)	$\beta$ -Eu (1.066 Å)	$\alpha$ -Eu (1.066 Å)
K-O	Среднее, Å	2.700	2.677	2.683	2.753
	Миним., Å	2.460	2.285	2.200	2.620
	Макс., Å	2.846	2.913	3.040	2.900
	Разница, Å	0.386	0.628	<b>0.840</b>	0.280
R-O	Среднее, Å	2.543	2.481	2.464	2.434
	Миним., Å	0.470	2.321	2.190	2.344
	Макс., Å	0.688	2.861	2.910	2.533
	Разница, Å	0.218	0.540	<b>0.720</b>	0.189
Mo-O	Среднее, Å	1.756	1.805	1.810	1.784
	Миним., Å	1.688	1.765	1.700	1.717
	Макс., Å	1.827	1.849	1.920	1.872
	Разница, Å	0.139	0.084	<b>0.220</b>	0.155
Угол O-Mo-O	Среднее, Å	109.42	112.03	109.3	109.4
	Миним., Å	105.6	102.5	93.2	104.7
	Макс., Å	120.7	125.1	131.6	116.9
	Разница, Å	15.1	22.6	<b>38.4</b>	12.2

Причины возникновения несоразмерной структурной модуляции в шеелитоподобных фазах такого типа детально обсуждены в разделах 4.1.4 и 4.1.6. Показано, что первичным и основным фактором структурной модуляции является упорядочение  $K^+$  и  $R^{3+}$  в позиции А шеелитоподобной структуры. Часть структуры  $9a \times 8.5b \times 1c$  и упорядочение катионов K и Eu в  $\beta$ -фазе показано на рисунке 65. Как видно на рисунке 65, упорядоченное распределение  $K^+$  и  $Eu^{3+}$  в позиции А шеелитоподобной структуры является периодическим вдоль оси с, но

апериодично (модулируется) в плоскости  $ab$ . Разница в электронной структуре, заряде и радиусе, а также в разной способности к образованию ковалентной связи между катионами К и Eu в структуре  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , так же как между катионами К и R в структурах  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), приводят к разному кислородному окружению К и Eu.

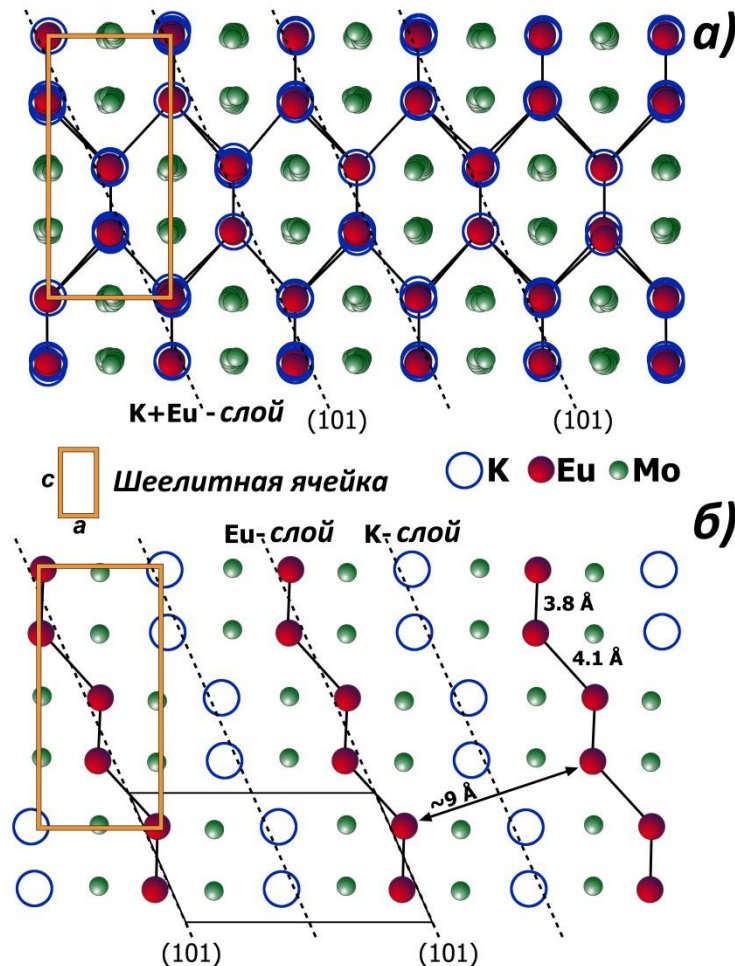


Рисунок 69 –  $ac$  проекции кристаллических структур модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (показаны только К, Eu и Mo):  $\beta$ - (а) и  $\alpha$ - (б).

В таблице 15 представлены средние, минимальные и максимальные межатомные расстояния (Å) в полиэдрах и углы ( $^\circ$ ) в тетраэдрах в структурах  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ . В ряду фаз с несоразмерно-модулированной структурой с уменьшением радиуса R от Nd ( $r_{\text{VIII}} = 1.109 \text{ \AA}$ ) к Eu ( $r_{\text{VIII}} = 1.066 \text{ \AA}$ ) [49] происходит закономерное уменьшение средних расстояний R-O в полиэдре  $\text{RO}_8$ , в то время как расстояния K-O в полиэдре  $\text{KO}_8$  практически не меняются. В то же время, искажение тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (разница между минимальными и максимальными

расстояниями Mo-O и углами O-Mo-O) и разброс в расстояниях  $R(K)$ -O растет с уменьшением радиуса  $R$  (таблица 15). Если в  $KNd(MoO_4)_2$  расстояния Mo-O и углы O-Mo-O в тетраэдрах  $MoO_4$  в  $KR(MoO_4)_2$  ( $R = Nd, Sm$ ) находятся в интервалах 1.688-1.827 Å ( $\langle Mo-O \rangle = 1.756$  Å;  $\Delta_{Mo-O} = 0.139$  Å) и 105.6–120.7 ° ( $\langle O-Mo-O \rangle = 109.4$  °;  $\Delta_{O-Mo-O} = 15.1$  °), то в  $\beta-KEu(MoO_4)_2$  аналогичные расстояния и углы составляют 1.700-1.920 Å ( $\langle Mo-O \rangle = 1.810$  Å;  $\Delta_{Mo-O} = 0.220$  Å) и 93.2–131.6 ° ( $\langle O-Mo-O \rangle = 109.3$  °;  $\Delta_{O-Mo-O} = 38.4$  °). Наибольший разброс в расстояниях  $R(K)$ -O, а, следовательно, и максимальное искажение координационных полиэдров наблюдаются в структуре  $\beta-KEu(MoO_4)_2$ , в то время как минимальное в  $\alpha-KEu(MoO_4)_2$  (таблица 15).

В отличие от структуры  $KNd(MoO_4)_2$ , в которой четыре колонки  $\{KMoO_4\}$  или  $\{NdMoO_4\}$  образуют одиночные или группирующиеся в димеры 4-членные блоки (рисунок 48), четыре  $\{KMoO_4\}$  или  $\{EuMoO_4\}$  в структуре  $\beta-KEu(MoO_4)_2$  (рисунок 65) образуют 4-членные блоки, группирующиеся в "димеры" и "тримеры" (жёлтый) вдоль направления  $[010]$ . Аперриодическое чередование "димеров" и "тримеров" можно рассматривать также, как причину «несоразмерности» в  $\beta$ -фазе.

На рисунке 69 представлены  $ac$  проекции структур полиморфных модификаций  $KEu(MoO_4)_2$ . Главная разница между структурами заключается в упорядочении катионов A-подрешетки шеелитоподобной структуры, отчетливо наблюдаемом в данных проекциях. Разница и сходство между структурами могут быть лучше поняты, если рассмотреть взаимное расположение  $Eu^{3+}$  и геометрию их окружения соседними катионами  $Eu^{3+}$ . В  $\alpha$ -фазе упорядочение катионов  $Eu^{3+}$  и  $K^+$  приводит к образованию зигзагообразных  $Eu^{3+}$ - и  $K^+$ - слоев, лежащих в плоскости (101) и чередующихся вдоль направления  $[100]$  ячейки шеелита (рисунок 69б). Два соседних слоя  $Eu^{3+}$  разделены зигзагообразным  $K^+$ - слоем. Наименьшее расстояние между двумя ближайшими  $Eu^{3+}$  составляет  $\sim 9$  Å между катионами соседних слоев и находится в интервале от 3.889(7) Å до 3.981(7) Å между катионами одного слоя (таблица П15 в Приложении 1). Шесть катионов  $Eu^{3+}$  формируют шестичленные кольца (рисунок 70а), и  $Eu^{3+}$ -слой может быть построен целиком из таких колец (рисунок 70б). Таким образом, упорядочение катионов  $Eu^{3+}$  и  $K^+$  в  $\alpha$ -фазе носит двухмерный характер. Подобные шестичленные кольца из катионов  $Eu^{3+}$  также

наблюдаются в структуре  $\beta$ -фазы (рисунок 70в) с расстояниями Eu-Eu между 3.83(7) и 4.20(9) (таблица П15 в Приложении 1). Тем не менее, в отличие от  $\alpha$ -фазы, эти кольца образуют 3-мерный каркас (рисунок 70г).

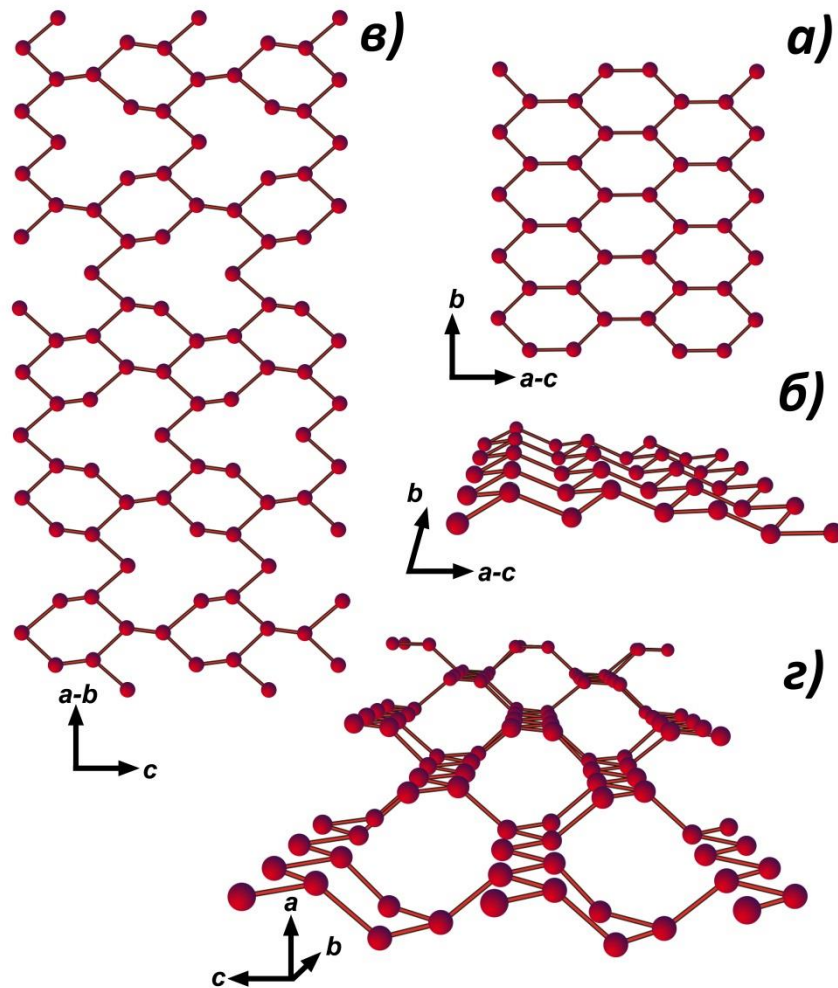


Рисунок 70 – Eu-слои в структурах  $\alpha$ - (а, б) и  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (в, г).

В литературном обзоре обобщены данные о кристаллических структурах и показана зависимость упорядочения катионов в позиции А шеелита от разницы радиусов А-катионов  $r(A')-r(A'')$  и количества катионных вакансий. Структуры  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{La}$  [62, 64]) характеризуются статистическим распределением катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{R}^{3+}$ . Дальнейшее увеличение разницы  $r(\text{K})-r(\text{R})$  с 0.367 Å (Ce) до 0.401 Å (Nd) меняет статистическое распределение катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  на упорядоченное и приводит к образованию фаз с несоразмерно-модулированной структурой ( $R = \text{Nd-Eu}$ ). Шеелитоподобные фазы с триклинной структурой образуются до  $R = \text{Dy}$  [63]. Увеличение разницы  $r(\text{K})-r(\text{R})$  с 0.483 Å (Dy) до 0.491 Å (Y) приводит к образованию

фаз только со структурой типа  $KY(MoO_4)_2$ . Таким образом, разница  $r(A')-r(A'')\sim 0.49 \text{ \AA}$  является, по-видимому, критической для образования фаз со структурой шеелита.

#### **4.2.5. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для модификаций $KEu(MoO_4)_2$**

Согласно данным рентгеновской дифракции (раздел 4.2.2), образование фазы  $KEu(MoO_4)_2$  с несоразмерно-модулированной структурой происходит при нагревании  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  уже при температуре 973 К. Методом рентгеновской дифракции невозможно выявить влияние температуры на тонкие изменения в структурах несоразмерных фаз, однако, как показали исследования люминесцентных свойств фаз, полученных в различных условиях, такие изменения в структурах присутствуют (глава 6). Для выявления такого влияния температуры на структурные изменения фазы  $KEu(MoO_4)_2$  были исследованы методом EELS в области низких потерь, так как данный метод является методом исследований локальной структуры вещества для отдельных кристаллитов или доменов.

Спектры потерь энергии электронов (EELS) для фаз  $KEu(MoO_4)_2$  получены на просвечивающем электронном микроскопе Titan<sup>3</sup> 80-300. На рисунке 71 представлены EELS спектры фаз  $K_2MoO_4$ ,  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$  и  $KEu(MoO_4)_2$  с несоразмерно-модулированной структурой. EELS спектры показаны в интервале длин волн 150-1200 нм, соответствующем интервалу энергий 0.95-8 эВ. В EELS спектрах можно выделить три спектральных области: I - область УФ излучения (<380 нм); II – область видимого света (380-740 нм); III – область ИК излучения (>740 нм). При сравнении EELS спектров и данных по исследованию люминесцентных свойств (спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения люминесценции (ВЛ)) необходимо учитывать, что EELS исследует все межзонные переходы, в том числе оптически запрещенные переходы, включающие недипольные переходы и переходы с передачей импульса. Поскольку неоптические переходы позволяют исследовать спектр зонной структуры материала, EELS спектры содержат менее выраженные особенности, чем на спектрах ФЛ или ВЛ, тем не менее, они позволяют обнаружить разницу между различными материалами.

Изменение структуры  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  с триклинной  $\alpha$ -фазы на моноклинную модулированную при нагревании при температуре 973 К (таблица 13) привело к сдвигу максимума в УФ-области EELS спектра с  $\sim 215$  нм до  $\sim 180$  нм (рисунок 71), тогда как дальнейшее увеличение температуры нагревания с 973 до 1173 К вернуло максимум полосы в исходное положение ( $\sim 215$  нм). Некоторые особенности наблюдаются в видимой области и ИК-диапазоне EELS спектров. Спектр EELS  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , используемого в качестве образца сравнения, характеризуется наличием второй полосы поглощения при  $\sim 500$  нм. EELS спектры  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , полученного при  $T=1173$ , и  $\beta$ -фазы не содержат явно выраженных полос в видимой и инфракрасной областях (рисунок 71), однако широкие полосы поглощения наблюдаются в области EELS спектра при 680 нм и ИК области при 875 нм для  $\alpha$ -фазы и для  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (полученного при  $T=973$  К), соответственно. Таким образом, трансформация триклинной структуры  $\alpha$ -фазы в моноклинную модулированную структуру приводит к исчезновению полосы при  $\sim 680$  нм и появлению новой широкой полосы поглощения в  $\sim 875$  нм.

Полоса поглощения, наблюдаемая в EELS спектрах в области 400-1000 нм (1-3 эВ), связана с  $4f-4f$  переходами ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .  $4f-4f$  переходы запрещены правилами отбора Лапорта, однако именно электрический дипольный и магнитный дипольный переходы (так называемые "гиперчувствительные переходы" [219]  $|\Delta L| \leq 2$ ,  $|\Delta J| \leq 2$ ,  $\Delta S = 0$ ), обычно наблюдаемые в СЛ и СВЛ спектрах [220-222], вызывают интерес к люминофорам, как к лазерным материалам и как к источникам света. Некоторые из дополнительных возбуждений являются запрещенными в оптических спектрах (те, где присутствует небольшая передача импульса или спина).

Однако они могут наблюдаться в EELS, как было показано много лет назад [223-224], вследствие вариации момента или коллективного спина, причем  $4f-4f$  переходы приводят к значительному увеличению полосы в EELS. Использование в экспериментах методом низких потерь EELS больших углов и более высоких скоростей электронов, чем в обычных EELS исследованиях, делает доступными дипольно-запрещенные переходы  $4f-4f$ . В результате  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1 - {}^5D_j$  переходы

наблюдаются в EELS спектрах в виде широкой полосы. Таким образом, локальные измерения низких потерь EELS показали четкое различие между триклинной  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  и модулированной моноклинной  $\beta$ -фазы и влияние условий синтеза на положение полос в EELS спектрах.

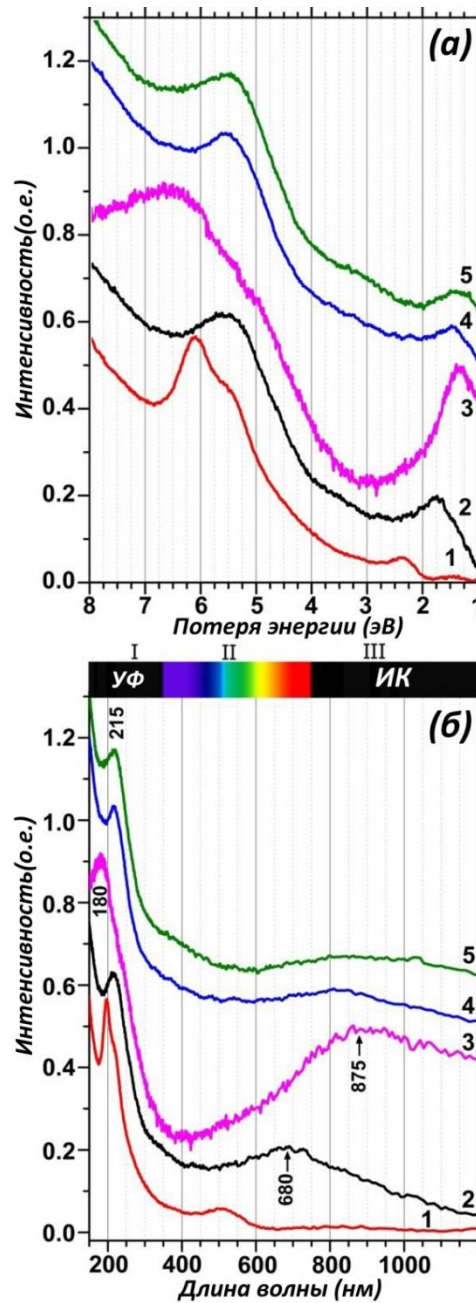


Рисунок 71 – (а) Зависимость EELS спектров  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  (1),  $\alpha$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (2),  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , полученных при температуре 973 К (3) и 1173 К (4) с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры и  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (5), как функция от потери энергии. (б) EELS спектры, построенные, как зависимость от длины волны.



## Глава 5. КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Со структурной точки зрения замещение  $A^{2+}$  на  $R^{3+}$  ( $R$  = редкоземельный элемент) может приводить к двум различным механизмам включения  $R^{3+}$  в структуры  $ABO_4$  ( $A$  = Ca, Sr, Pb;  $B$  = Mo, W): I) замещение  $A^{2+}$  на  $R^{3+}$  с образованием избыточных по кислороду фаз  $A_{1-x}R_xBO_{4+\delta}$  [132-133] (механизм с внедрением кислорода); II) замещение  $A^{2+}$  на  $R^{3+}$  с образованием катионных вакансий ( $\square$ ) в структуре и формированием катион-дефицитных  $A_{1-1.5x}R_x\square_{0.5x}BO_4$  фаз (механизм с образованием вакансий в А-позиции). *Jiang и др.* [131], специально изучавшие механизмы замещения  $A^{2+}$  на  $R^{3+}$ , показали, что для  $Ca^{2+}$ - и  $Sr^{2+}$ -содержащих шеелитов характерен механизм с образованием вакансий в А-позиции.

### 5.1. Семейство фаз $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ с (3+1)-мерной несоразмерно модулированной структурой

Как было отражено в литературном обзоре, в системах  $M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$  ( $M$  = Li, Na, Ag, K;  $R$  = р.з.э., Y, Bi), наряду с ранее подробно изученными в литературе фазами стехиометрического состава  $MR(MoO_4)_2$  (отношение  $(M+R):(MoO_4)=1:1$ ), обнаружены катион-дефицитные фазы  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  (отношение  $(M+R):MoO_4 = 3:4$ ), образующиеся между  $MR(MoO_4)_2$  и  $R_2(MoO_4)_3$  [37]. Согласно [37], двойные молибдаты  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  с искаженной шеелитоподобной структурой образуются только для  $R$  = La-Tb. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что все фазы  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  изоструктурны между собой. Строение фаз  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  и распределение  $Ag^+/R^{3+}$  и катионных вакансий на примере  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$  установлено по данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах.

Элементный состав  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  исследован методом EDX в микроскопе Philips CM20 с приставкой LINK 2000. Анализ методом EDX проводили с 4 точек 10 различных кристаллитов. Найденное соотношение катионов  $Ag:Pr:Mo = 0.94(6):4.89(0.19):8.00(0.17)$  показало близость состава к номинальному составу  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  ( $Ag:Pr:Mo = 1:5:8$ ) и равномерное распределение элементов в образце.

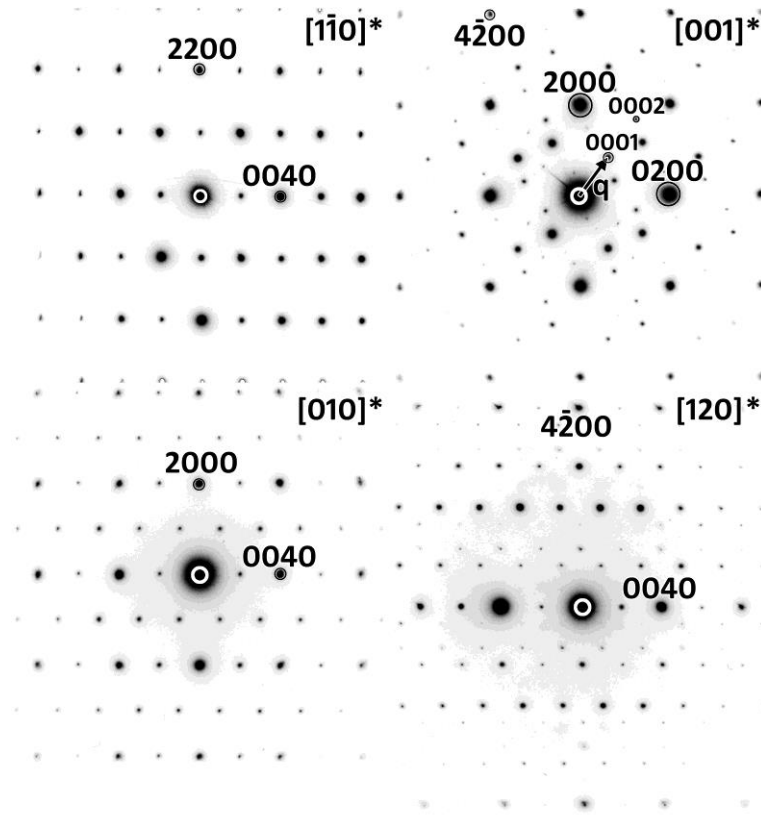


Рисунок 72 - Изображения электронной дифракции для  $Ag_{1/8}R_{5/8}MoO_4$ .

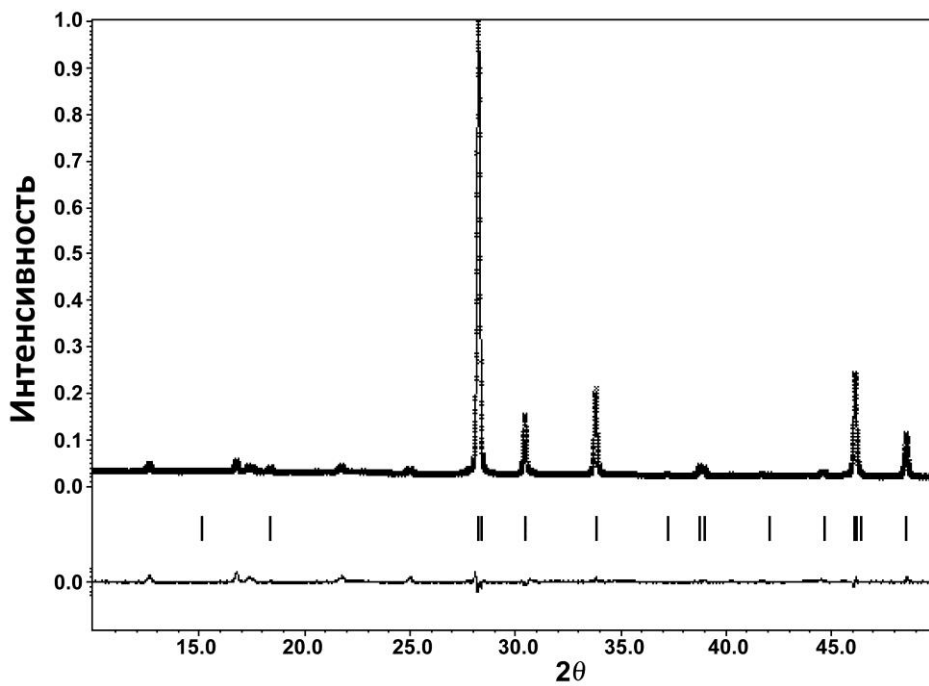


Рисунок 73 - Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для «средней» структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$  в пр. гр.  $I4_1/a$ .  
Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов.

Изображения ЭД для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ , полученные в микроскопе Philips CM20, показаны на рисунке 72.  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  и  $[010]^*$  изображения ЭД для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  мало отличаются от аналогичных изображений ЭД ранее изученных  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) с (3+1)-мерной несоразмерно модулированной структурой (рисунки 46, 47, 63). Все рефлексы на  $[\bar{1}\bar{1}0]^*$  и  $[010]^*$  изображениях ЭД могут быть проиндексированы в шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке с параметрами  $a_T \approx 5.30 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.74 \text{ \AA}$ . Дополнительные рефлексы, наблюдаемые на  $[001]^*$  и  $[120]^*$  изображениях ЭД, являются сателлитными рефлексами, свидетельствующие о модулированном характере шеелитоподобной структуры для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ . Сравнение  $[001]^*$  изображений для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) показывает разный характер их структурной модуляции. Как и в случае структур  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ , индексирование рефлексов на изображениях ЭД может быть сделано только с использованием 4 индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 1.15\mathbf{a}^* + 0.59\mathbf{b}^*$ . Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  (15.1.4. в таблицах Stokes - Campbell - van Smaalen,  $I2/b(\alpha\beta)00$  в стандартной установке [214]). Рефлексы с  $m=0$  и  $m \neq 0$  соответствуют основным и сателлитным рефлексам, соответственно.

Несоразмерно-модулированная структура  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  уточнена методом Ритвельда в программе JANA2000 [200-201] в (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 1.14690(14)\mathbf{a}^* + 0.58921(12)\mathbf{b}^*$  по рентгенограмме, полученной на порошковом дифрактометре STADI-P.

Определение кристаллической структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  по данным рентгеновской дифракции на поликристаллических образцах подтвердило сделанное на основании исследований ЭД заключение о аперидической структуре рассматриваемого соединения. Координаты атомов в структуре  $\text{CaWO}_4$  (пр. гр.  $I4_1/a$ ) использованы для определения «средней» структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  в пр. гр.  $I2/b$ . «Средняя» структура уточнена в предположении о статистическом распределении Ag и Pr ( $0.167\text{Ag} + 0.833\text{Pr}$ ) в позиции А шеелита. Уточнение фактора заселенности позиции А привело к значению  $3/4$ , что показало существование

вакансий в подрешетке А. Уточнение структуры в изотропном приближении ADP привело к приличным факторам сходимости экспериментальной и вычисленной рентгенограмм ( $R_p=0.043$ ,  $R_F=0.036$ ), но не позволило описать слабоинтенсивные рефлексы, наблюдающиеся в малоугловой области рентгенограммы (рисунок 73).

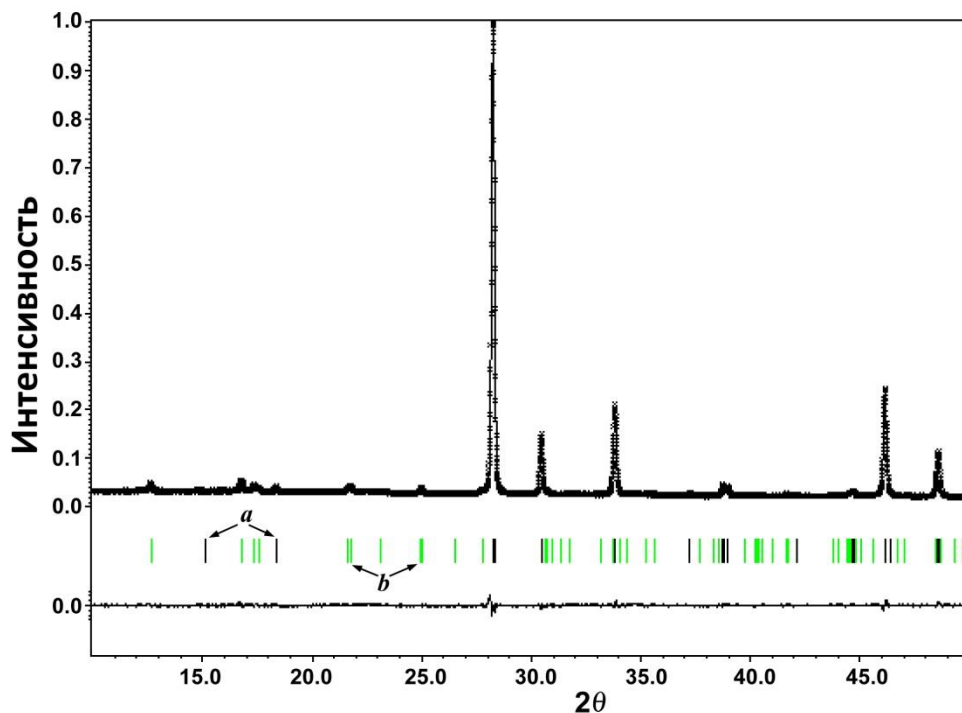


Рисунок 74 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для несоразмерно модулированной структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (a) и сателлитов (b).

По результатам анализа карт остаточной электронной плотности выбраны две ступенчатых функции модуляции заселенности (функции Кренеля) для распределения катионов  $Ag^+$  и  $Pr^{+3}$  с параметрами:  $Ag$  ( $\sigma = 0.125$  и  $\chi_4^0 = 0.0$ ) и  $Pr$  ( $\sigma = 0.625$  и  $\chi_4^0 = 0.5$ ). Параметры заселенности, принимая во внимание результаты EDX анализа, зафиксированы и не уточнялись в дальнейших расчетах. Данная структурная модель была успешно уточнена с использованием изотропных ADP. Окончательное уточнение для удобства проведено в шеелитовой установке, пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)$  ( $b = a$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ).

Таблица 16 – Условия экспериментов, структурные данные и результаты уточнения структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ .

Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
Параметры элементарной ячейки:	
$a, \text{Å}$	5.3013(4)
$b, \text{Å}$	5.3013
$c, \text{Å}$	11.7407(11)
$\gamma, ^\circ$	90.00
вектор модуляции $\mathbf{q}$	$1.14690(14)\mathbf{a}^*+0.58921(12)\mathbf{b}^*$
Z	0.5
$d$ (выч), $\text{г}^* \text{см}^{-3}$	5.262
Цвет	Светло-зеленый
<b>Условия эксперимента</b>	
Дифрактометр	STADI P, STOE
Излучение / Длина волны ( $\lambda, \text{Å}$ )	$\text{CuK}_\alpha / 1.5406$
Интервал измерений $2\theta (^\circ)$	10–100
<b>Уточнение</b>	
Число уточняемых параметров/ уточняемых атомных параметров	51 / 34
Добротность подгонки	1.36
$R_p/R_{wp}$	0.033 / 0.044
$R/R_w$	0.033 / 0.024
$R_m/R_{wm}$	0.029 / 0.022
$R_1/R_{w1}$	0.047 / 0.032

Уточнение структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  с использованием подходов (3+1)D-мерной кристаллографии привело к хорошему соответствию рассчитанных и экспериментальных профилей (рисунок 74). Условия экспериментов, структурные данные и результаты уточнения структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  приведены в таблице 16, атомные координаты, параметры позиционной модуляции и важнейшие

межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П18-П19 в Приложении 1.

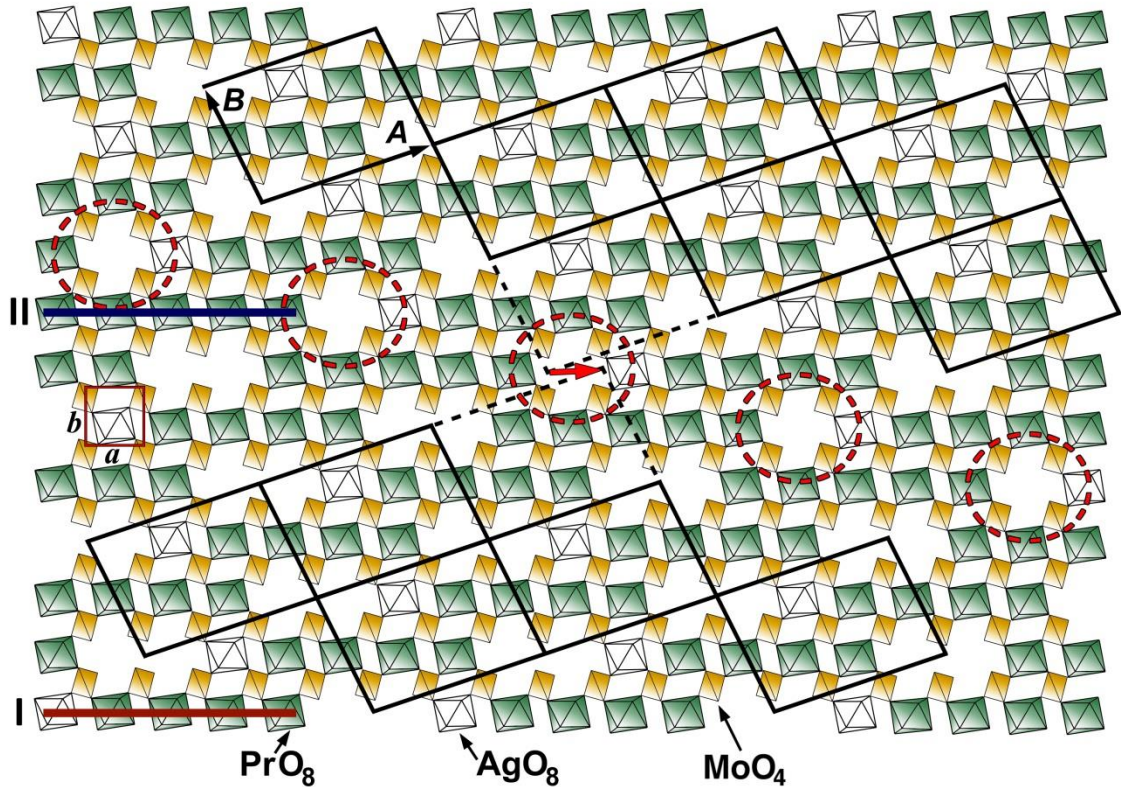


Рисунок 75 – Слой модулированной структуры  $\text{AgPr}_5(\text{MoO}_4)_8$ . Субъячейка  $12/b$  показана красным прямоугольником. Упорядочение вакансий и катионов создает сверхрешетку (обозначенную сплошными линиями), которая искажена на квазиантифазной границе образованием только одной вакансии (пунктирные эллипсы). Блоки I и II – блоки из полиэдров  $4\text{PrO}_8 + \text{AgO}_8$  и  $5\text{PrO}_8$ , соответственно. Стрелка показывает вектор смещения  $\vec{R}$  для структуры кристаллографического сдвига.

Слой  $18a \times 12b$  несоразмерно-модулированной структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  показан в проекции  $ab$  на рисунке 75. Как уже отмечалось раньше, структура  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ , как, впрочем, и структуры других шеелитоподобных соединений, могут быть представлены в терминах катион-анионных колонок вдоль оси  $c$ , состоящих из катионов  $A(\text{Ag}+\text{Pr})$  и тетраэдров  $\text{MoO}_4$ . Структура  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  может быть представлена в виде слоев, состоящих из блоков из пяти полиэдров  $\text{AO}_8$  ( $A = \text{Pr}, \text{Ag}$ ), чередующихся с двумя катионными вакансиями вдоль направления  $a$  элементарной ячейки. Структура содержит два блока из пяти

полиэдров  $\text{AO}_8$ :  $4\text{PrO}_8 + \text{AgO}_8$  (блок I) или целиком состоящий из  $\text{PrO}_8$  (блок II) (рисунок 75). Блок I, чередующийся с двумя катионными вакансиями, является преобладающим в структуре. Упорядочение вакансий приводит к сверхструктуре с параметрами решетки  $\vec{A} = 3\vec{a} + \vec{b}$ ,  $\vec{B} = -\vec{a} + 2\vec{b}$ , изображенными сплошной линией на рисунке 75. Несоразмерно-модулированная структура может быть представлена как структура кристаллографического сдвига с вектором смещения  $\vec{R} = [100]_{\text{CaMoO}_4}$ , при этом чередование блока I с двумя вакансиями нарушается появлением блока II с одной вакансией в области кристаллографического сдвига.

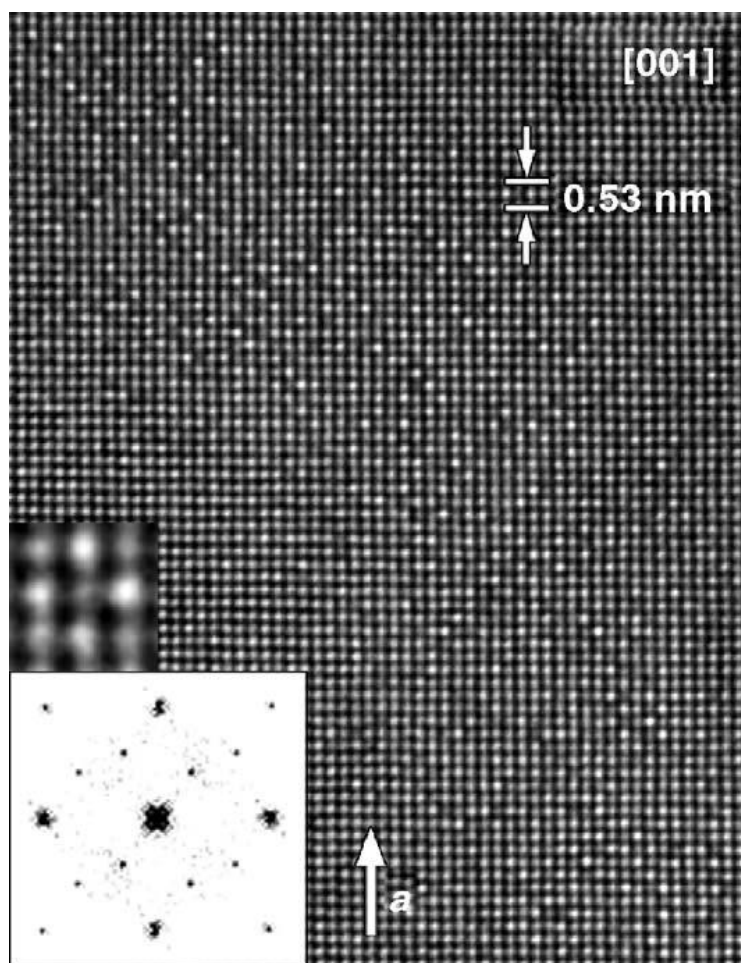


Рисунок 76 –  $[001]$  HRTEM изображение и соответствующее Фурье-преобразование (вычисленные изображения электронной дифракции) несоразмерно-модулированной структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ . Квадратное окружение катионной вакансии четырьмя яркими точками показано как вставка.

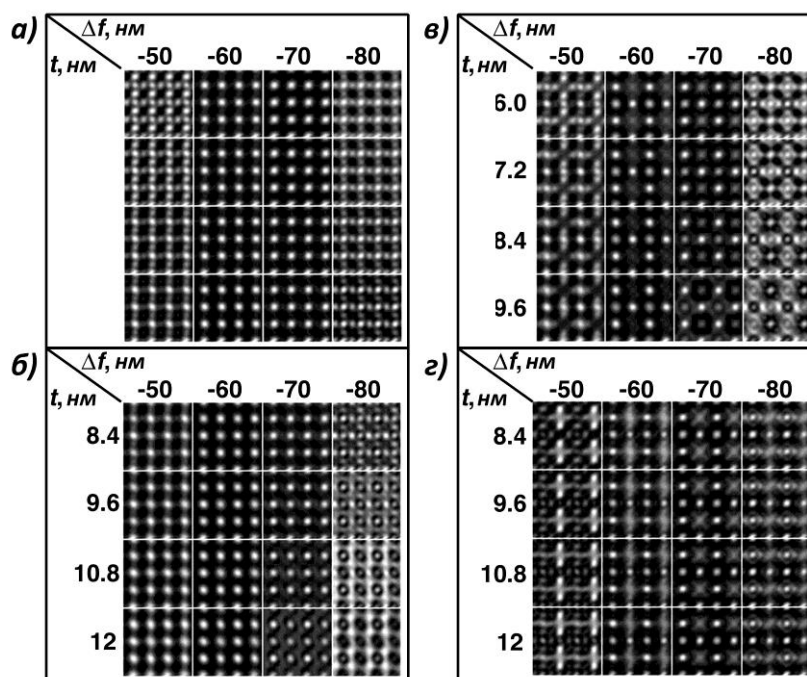


Рисунок 77 – Вычисленные [001] HRTEM изображения для разных значений дефокуса микроскопа ( $\Delta f$ ) и толщины кристалла ( $t$ ) для различных структурных моделей  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$  с различным распределением вакансий, катионов  $Ag^+$  и  $Pr^{3+}$ : а) для средней структуры с со статистическим распределением вакансий, катионов  $Ag^+$  и  $Pr^{3+}$  ( $A=0.125Ag^++0.625Pr^{3+}+0.25\Box$ ) в пр. гр.  $I2/b$ ; б) катионов  $Ag^+$  и  $Pr^{3+}$  в пр. гр.  $P1$ ; в) катионов  $Pr^{3+}$  и вакансий в пр. гр.  $P1$ ; г) вакансий, катионов  $Ag^+$  и  $Pr^{3+}$  в пр. гр.  $P1$ .

На рисунке 76 представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$ , полученное на микроскопе JEOL 4000 EX. Изображения HRTEM получены вдоль наиболее информативного направления (001), где шеелитоподобная структура, как уже говорилось ранее, может быть представлена в терминах катион-анионных колонок. Обычно интерпретация HREM изображений основана на сравнении экспериментальных и вычисленных изображений. Поскольку программное обеспечение для моделирования изображений HRTEM в случае несоразмерно-модулированных структур еще не разработано, при расчетах использовались позиционные параметры атомов средней структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$  (рисунок 77а), полученные методом Ритвельда в 3D-приближении и переведенные из пр. гр.  $I2/b$  в пр. гр.  $P1$  (рисунок 77б-г). В этом случае все атомы занимают независимые позиции, и



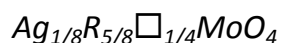
характер распределения вакансий и катионов проявляется в яркости точек на вычисленных в программе MacTempas изображениях HRTEM.

Сравнение контраста точек, полученных в экспериментах HRTEM, с вычисленными изображениями для разных моделей (рисунок 77), подтверждает заключение об упорядочении вакансий и катионов в структуре  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ , что и является причиной структурной модуляции этого соединения. Три типа пятен разной яркости (очень яркие, средней яркости, наименее яркие) наблюдаются на экспериментальном изображении HREM. Такой разницы в яркости точек не наблюдается на вычисленных изображениях со статистическим распределением катионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pr}^{3+}$  (рисунок 77а-б), тогда как появление в вычислениях катионных вакансий привело к увеличению разницы в яркости пятен (рисунок 77в-г). Наиболее и наименее яркие точки на [001] HREM изображениях соответствуют колонкам Pr(рисунок 77в)/Ag(рисунок 77г) и колонкам с катионными вакансиями, соответственно. В обоих случаях пятна средней яркости соответствуют катион-анионным колонкам, вокруг которых нет колонок с катионными вакансиями. То есть появление катионных вакансий приводит к увеличению интенсивности соседних колонок на [001] HREM изображениях. Такие фрагменты с квадратным окружением колонки с катионной вакансией более яркими пятнами отчетливо наблюдаются на экспериментальном [001] HREM изображении.

Полученные данные по уточнению структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  использованы для изучения строения других соединений  $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  ( $\text{R} = \text{La-Tb}$ ). Параметры элементарной ячейки уточнены методом разложения Ле-Бэйля в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ , используя данные для несоразмерно-модулированной структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  в качестве исходных параметров. Вектор модуляции  $\mathbf{q} = 1.1469\mathbf{a}^* + 0.5892\mathbf{b}^*$  (таблица 16), определенный для структуры  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ , был трансформирован в вектор  $\mathbf{q} = 0.5892\mathbf{a}^* + 0.8531\mathbf{b}^*$ , так чтобы  $\alpha$  и  $\beta$  компоненты вектора модуляции стали меньше 1. Два вектора модуляции связаны соотношением  $(\alpha, \beta, 0) - (\beta, 2-\alpha, 0)$ , и трансформация не приводит к изменению (3+1)-мерной пространственной симметрии. Сдвиг кренелевских доменов не влияет на модуляцию состава, и два

вектора приводят к одинаковому (3+1)-мерному описанию структуры. Параметры элементарных ячеек двойных молибдатов  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ , определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля, приведены в таблице 17. Методом рентгеновской дифракции установлено, что все  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  ( $R = La-Tb$ ) изоструктурны между собой (рисунок 78). При переходе от  $La^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  происходит уменьшение объема и других параметров элементарной ячейки, в том числе и компонент вектора модуляции.

Таблица 17 – Параметры элементарных ячеек двойных молибдатов



R	$r_{VIII}$ , Å	a, Å	b, Å	c, Å	$\gamma$ , °	V, Å <sup>3</sup>	$q = \alpha a^* + \beta b^*$	
							$\alpha$	$\beta$
La	1.160	5.36159(3)	5.36874(3)	11.89790(5)	90.1243(4)	342.480(2)	0.62990(9)	0.86998(8)
Ce	1.143	5.33293(3)	5.33980(3)	11.81309(4)	90.1271(5)	336.397(2)	0.62290(4)	0.85842(4)
Pr	1.126	5.29673(7)	5.30192(6)	11.7356(1)	90.064(2)	329.570(4)	0.5880(1)	0.8551(1)
Nd	1.109	5.28958(3)	5.29886(3)	11.69987(5)	90.1673(3)	327.931(2)	0.61119(5)	0.84450(6)
Sm	1.079	5.25263(4)	5.26272(3)	11.60266(7)	90.1978(4)	320.732(4)	0.5978(1)	0.82092(9)
Eu	1.066	5.23699(3)	5.24892(3)	11.56659(6)	90.2215(4)	317.946(2)	0.5896(1)	0.8141(1)
Gd	1.053	5.22290(4)	5.23481(3)	11.53339(7)	90.2499(4)	315.330(4)	0.5830(1)	0.8056(1)
Tb	1.040	5.20439(3)	5.21604(3)	11.48591(6)	90.2510(5)	311.797(3)	0.57120(9)	0.7992(1)

Таким образом, совместное использование методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  позволило выявить несоразмерно-модулированный характер их структуры, причем упорядочение вакансий и катионов является причиной структурной модуляции. Определение структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$  показало, что замещение  $Ag^+$  на  $R^{3+}$  в  $AgR(MoO_4)_2$  приводит к образованию катионных вакансий в структуре и формированию катион-дефицитных фаз  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ . На основании анализа структуры  $Ag_{1/8}Pr_{5/8}MoO_4$  сделано предположение, что это соединение является первым представителем обширного семейства несоразмерно-модулированных

шеелитоподобных соединений с общей формулой  $M_{x/8}R_{(16-x)/24}\square_{(4-x)/12}\text{MoO}_4$  ( $M$  = щелочные металлы, Ag;  $R$  = PЗЭ, Y, Bi).

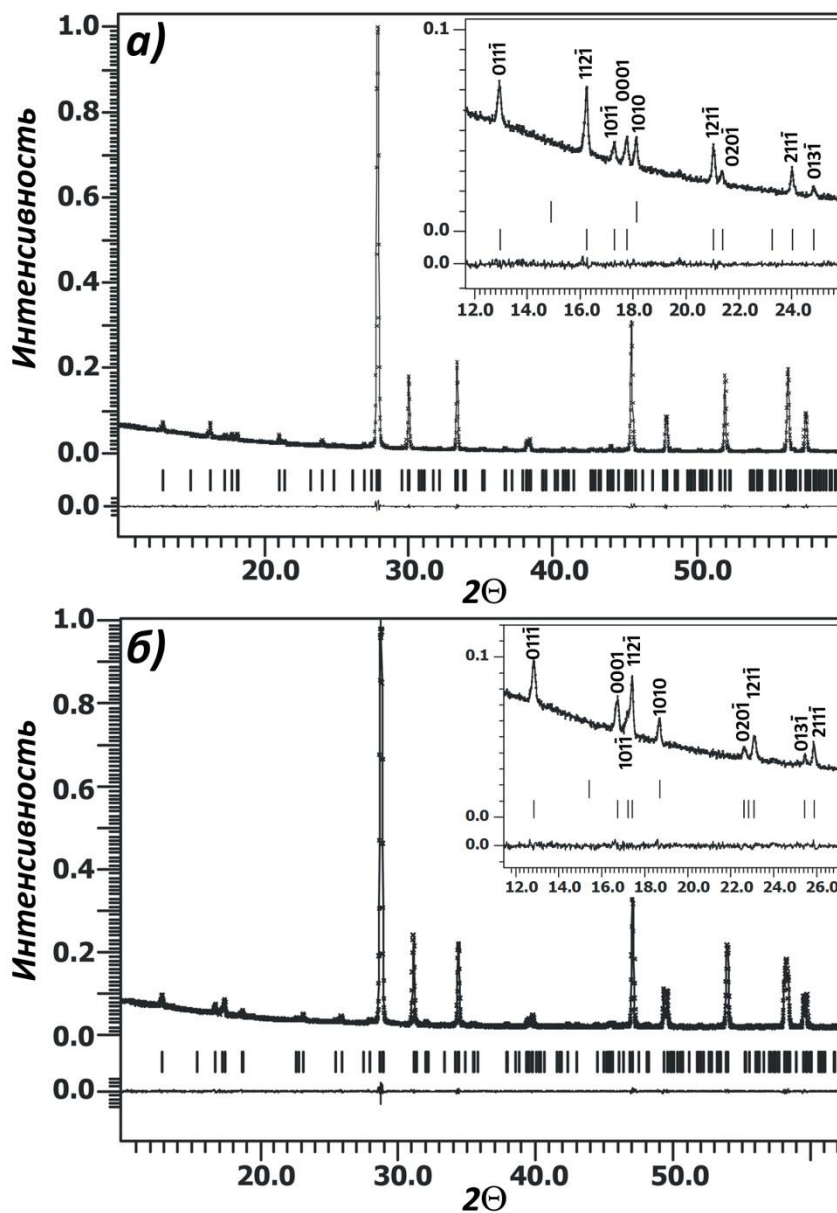


Рисунок 78 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для несоразмерно-модулированных структур  $\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  ( $R = \text{La}$ (а) и  $\text{Tb}$ (б)) после разложения Ле-Бэяля. Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов.

## 5.2. (3+2)-мерная несоразмерно-модулированная структура $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$

Наряду с образованием в системах  $M_2\text{MoO}_4$ –  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) фаз  $M_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ , в которых четверть катионных позиций в катионной А-подрешетке шеелита вакантна [37], из литературных данных известно о существовании фаз  $M_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  с меньшим количеством катионных вакансий. Структуры соединений с отношением  $(M+R):\text{MoO}_4=6:7$  описывались в литературе, как характеризующиеся тетрагональной элементарной ячейкой (пр. гр.  $I4_1/a$ ) со статистическим распределением катионов и катионных вакансий.

Элементный состав монокристалла  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ , выращенного методом Чохральского, установлен с помощью метода WDXRF на спектрометре Thermo ARL Optim'X. В пересчете на оксиды выращенный монокристалл содержит:  $3.54\pm 0.35$  масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $40.65\pm 0.25$  масс. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $55.81\pm 0.35$  масс. %  $\text{MoO}_3$ . Отношение оксидов  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3 = 1.03:2.02:7$  доказывает близость состава кристалла к составу  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  (2.06:4.04:7).

Соотношение Gd:Mo, определенное в кристалле  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  методом WDXRF, подтверждено методом EDX в микроскопе Philips CM20 с приставкой LINK 2000 на кристаллических пластинах с ориентациями (001) и (100). Анализ методом EDX проводили с десяти точек каждого образца. Найденное соотношение Gd:Mo=4.2(2):7 ( $37.8\pm 1.6$  ат. % Gd,  $62.3\pm 0.9$  ат. % Mo) согласуется с результатами WDXRF-анализа.

### 5.2.1. Электронная дифракция для $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$

Изображения ЭД для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ , полученные в микроскопе Philips CM20 с кристаллических пластин с ориентациями (001) и (100), показаны на рисунке 79.  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[100]^*$  изображения ЭД для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  схожи с аналогичными для ранее изученных шеелитов  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ), тогда как изображения электронной дифракции в зоне  $[001]^*$  сильно отличаются (рисунок 80). Все рефлексы на  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[010]^*$  изображениях ЭД могут быть проиндексированы в шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке с параметрами  $a_T \approx 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.45 \text{ \AA}$ .

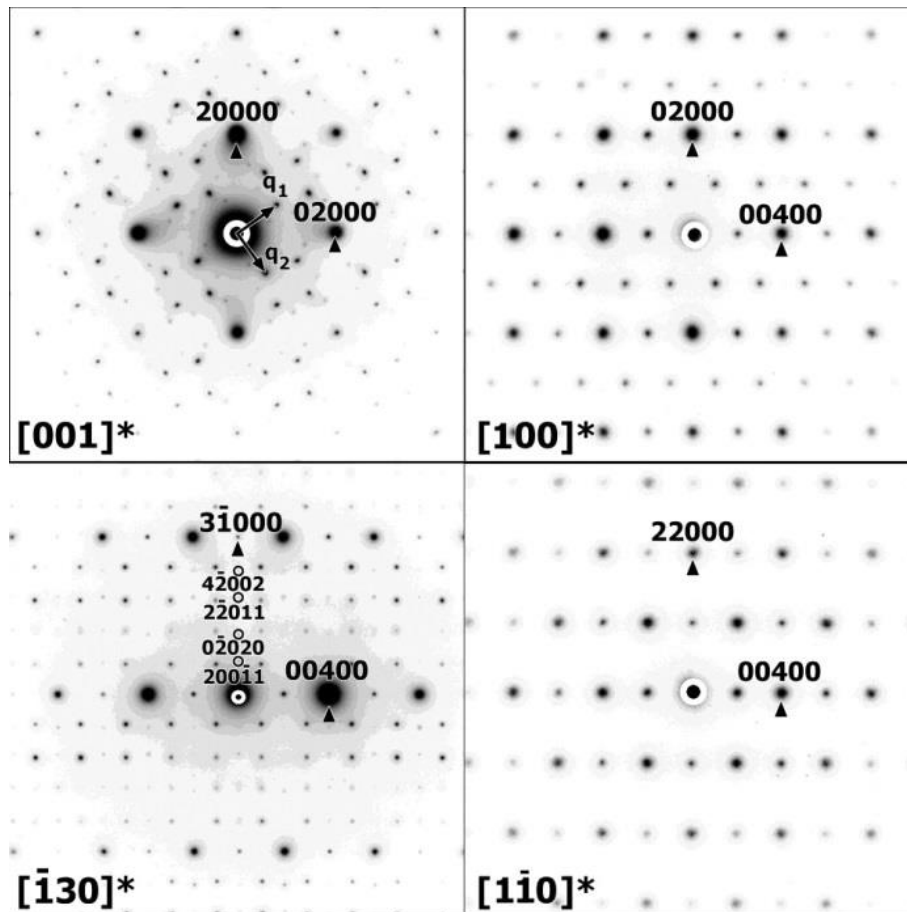


Рисунок 79 –  $[001]^*$ ,  $[\bar{1}30]^*$ ,  $[100]^*$  и  $[1\bar{1}0]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$

На  $[100]^*$ ,  $[1\bar{1}0]^*$  и  $[\bar{1}30]^*$  изображениях ЭД наблюдаются четные рефлексы  $00l$ :  $l \neq 4n$ , запрещенные условиями погасания симметрии  $I4_1/a$ , обычно наблюдаемой для соединений с неискаженной шеелитоподобной структурой. Интенсивности этих рефлексов значительно меньше, чем интенсивность рефлексов с  $00l$ :  $l = 4n$ . Вращение образца вдоль оси  $00l$  не привело к исчезновению рефлексов  $00l$ :  $l \neq 4n$ , что свидетельствовало о том, что появление запрещенных симметрией  $I4_1/a$  рефлексов не обусловлено явлением двойной дифракции, а связано с тем, что структура  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  не описывается пр. гр.  $I4_1/a$ . Исчезновение только условий погасания  $00l$ :  $l = 4n$  свидетельствует об изменении структуры с  $I4_1/a$  на  $I-4$ . Аналогичные изменения симметрии решетки с  $I4_1/a$  на  $I-4$  ранее наблюдались для других шеелитоподобных соединений:  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  [100],  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  [225],  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  [226].

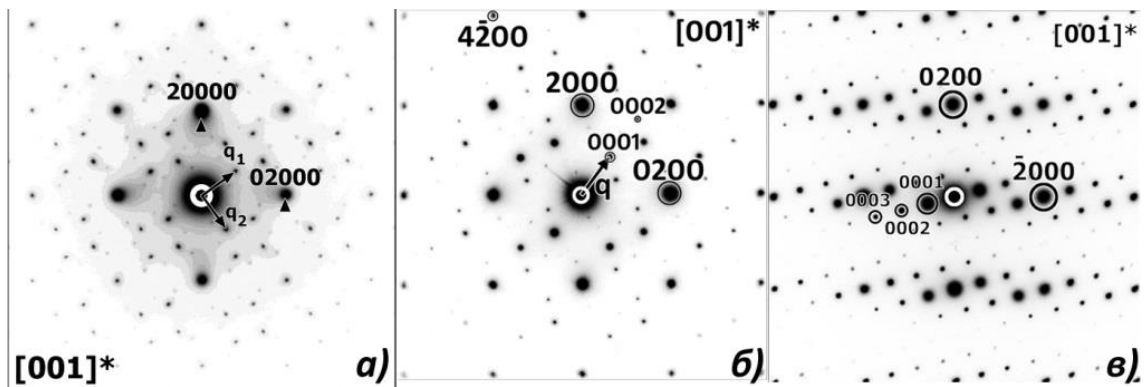


Рисунок 80 –  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  (а),  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  (б) и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  (в).

По сравнению с изображениями электронной дифракции для несоразмерно модулированных структур  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$ , на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  наблюдаются рефлексы, которые невозможно проиндексировать с использованием только 4 индексов  $hklm$ , составляющих сумму дифракционного вектора  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ , где  $\mathbf{q}$  – вектор модуляции.

Схемы индексирования  $[001]^*$  изображений ЭД для шеелитоподобных структур показаны на рисунке 80. Наличие рефлексов  $hk/11$  на  $[001]^*$  изображении ЭД подтверждает, что структура  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  является тетрагональной с двумя векторами модуляции, поскольку эти слабые рефлексы не могут быть индексированы в моноклинной (3+1)-мерной структуре. Индексирование рефлексов на  $[001]^*$  изображении ЭД для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  может быть проведено только с использованием 5 индексов  $hklmn$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$ , с векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.81\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.81\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ .

Рефлексы с  $m, n = 0$  и  $m, n \neq 0$  соответствуют основным и сателлитным рефлексам, соответственно (рисунки 79-81). Ввиду того, что компоненты векторов модуляции значительно отличаются от рациональных значений, структуру  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  следует рассматривать как несоразмерно модулированную. Таким образом, изображения ЭД для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  могут быть полностью проиндексированы только в (3+2)-мерной суперпространственной группе  $I\bar{4}$  ( $\alpha$ -

$\beta 0, \beta \alpha 0) 00$  с параметрами элементарной ячейки  $a \approx 5.22 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11.45 \text{ \AA}$  и двумя векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.81\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.81\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ .

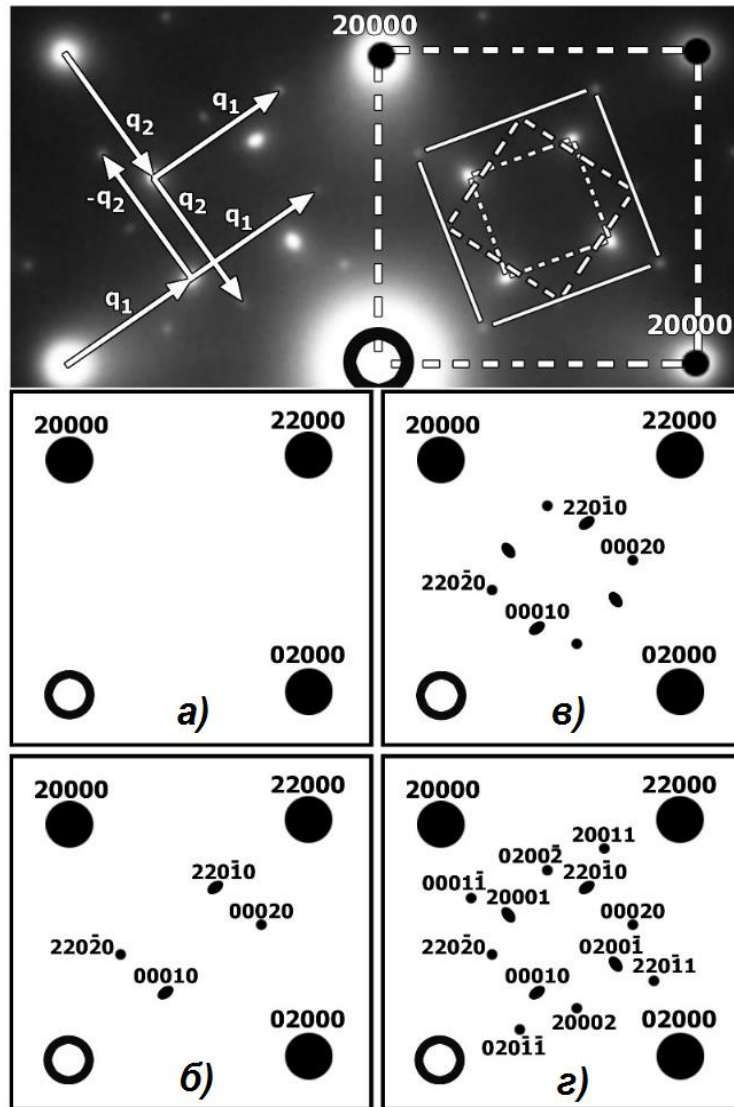


Рисунок 81 –  $[001]^*$  изображение ЭД для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  и схемы индирования  $[001]^*$  изображений: (а) для  $\text{CaWO}_4$  с пр. гр.  $I4_1/a$ ; (б) для  $(3+1)$ -мерной моноклинной структуры с супер. пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ ; (в) для  $(3+1)$ -мерной моноклинной структуры с супер. пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  при существовании доменов, повернутых на  $90^\circ$ ; (г) для  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  с  $(3+2)$ -мерной супер. пр. гр.  $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$ .

### 5.2.2. Определение кристаллической структуры $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$

Предварительно прокатанный для придания сферической формы светло-фиолетовый кристалл  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  размером  $0.1 \times 0.15 \times 0.2$  мм был использован для рентгеновского монокристалльного эксперимента. Детали монокристалльного

рентгеновского эксперимента и результаты определения структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  представлены в таблице 18. Монокристалльный эксперимент получен при комнатной температуре на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R. Всего найдено 234208 рефлексов в интервале  $2.45 \leq \vartheta \leq 40.29^\circ$  и  $-10 \leq h \leq 10$ ;  $-10 \leq k \leq 10$ ;  $-20 \leq l \leq 20$ ,  $-1 \leq m \leq 1$ ,  $-1 \leq n \leq 1$ . Коррекция поглощения осуществлена эмпирически в программе SCALE3 ABSPACK из программного обеспечения дифрактометра.

Определение структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  проведено в программе JANA2006 [200-201] в (3+2)-мерной суперпространственной группе  $I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$ . Пространственная группа определена из данных электронной дифракции и в соответствии с условиями погасания ( $hklmn: h + k + l + m + n \neq 2p$ ), по наблюдаемым рефлексам, индцированным со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.2127(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4523(11) \text{ \AA}$  и векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 = 0.5644(1)\mathbf{a}^* + 0.7976(1)\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{q}_2 = -0.7976(1)\mathbf{a}^* + 0.5644(1)\mathbf{b}^*$ .

Координаты атомов в структуре  $\text{CaWO}_4$  (пр. гр.  $I4_1/a$ ) использованы для расшифровки «средней» структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  в пр. гр.  $I\bar{4}$  в предположении, что позиции катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в катионной A-подрешетке статистически заняты катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , а позиции катионов  $\text{W}^{6+}$  в катионной B-подрешетке заняты катионами  $\text{Mo}^{6+}$ . В результате изменения пространственной группы с  $I4_1/a$  на  $I\bar{4}$ , каждая атомная позиция в пр. гр.  $I4_1/a$  разделилась на две позиции в пр. гр.  $I\bar{4}$ . В результате модель для уточнения «средней» структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  содержала в себе 2 позиции для катионов A (M1 и M2), статистически заселенные катионами Na1, Gd1, Na2 и Gd2, соответственно. При расшифровке структуры использованы данные элементного состава и суммарное отношение  $\text{Na}(\text{Na1} + \text{Na2}):\text{Gd}(\text{Gd1} + \text{Gd2}) = 1:2$ .

Уточнение координат атомов и их модуляций (таблица П20 в Приложении 1) выполнено вместе с уточнением волн заселенности катионов в позициях Na1, Na2, Gd1 и Gd2. Определенные Фурье-амплитуды функции модуляции смещения приведены в таблице П21 в Приложении 1. Изображения *ut*-проекции функций для



Таблица 18 – Условия экспериментов, структурные данные и результаты определения структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ .

Симметрия	Тетрагональная
Пр.гр.	$I-4(\alpha-\beta 0, \beta \alpha 0)0$
Параметры решетки: $a$ (Å) $c$ (Å) $V$ (Å <sup>3</sup> ) $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ вектора	5.2127(2) 11.4523(11) 311.18(3) $0.5644\mathbf{a}^* + 0.7976\mathbf{b}^*; -0.7976\mathbf{a}^* + 0.5644\mathbf{b}^*$
Число формульных единиц, $Z$	4
Рассчитанная плотность, $D_x$ (г*см <sup>-3</sup> )	5.4705
<b>Условия эксперимента</b>	
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R
Излучение / Длина волны ( $\lambda$ , Å)	MoK $\alpha$ / 0.7107 Å
Общее количество рефлексов	234208
Покрытие	99%
Количество наблюдаемых рефлексов	91583
Схема съемки	$\omega$ - $\vartheta$
Критерии наблюдения	$I > 3\sigma(I)$
Количество основных рефлексов (Всего/ Наблюдаемые)	5456 / 8829
$R_{\text{int}}$ , % (Всего/ Наблюдаемые)	3.43 / 3.60
<b>Уточнение</b>	
К-во рефлексов (Всего/ Наблюдаемых)	8829 / 5643
Основные	986 / 935
Сателлитные 1-ого порядка	3924 / 3446
Сателлитные 2-ого порядка	3919 / 1262
Векторы волн, входящих в уточнение	$\mathbf{q}_1$ (1,0); $\mathbf{q}_2$ (0,1); $-\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ (-1,1); $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ (1,1)
Количество уточняемых параметров	250
Добротность (Всего/ Наблюдаемые)	2.46 / 2.02
$R$ и $R_w$ , % ( $R_{\text{all}}/R_{\text{obs}}$ )	3.49/5.38 и 4.73/4.89
Основные	3.31/3.37 и 5.92/5.93
Сателлитные 1-ого порядка	3.23/3.79 и 3.84/3.90
Сателлитные 2-ого порядка	11.02/12.27 и 35.28/15.08
Матрицы двойникования	(100 / 010 / 001), (-100 / 0-10 / 00-1)
Коэффициенты матриц двойникования	0.507(5), 0.493(5)
Макс./мин. остаточная плотность ( $e^*\text{Å}^{-3}$ )	3.61 / -1.40

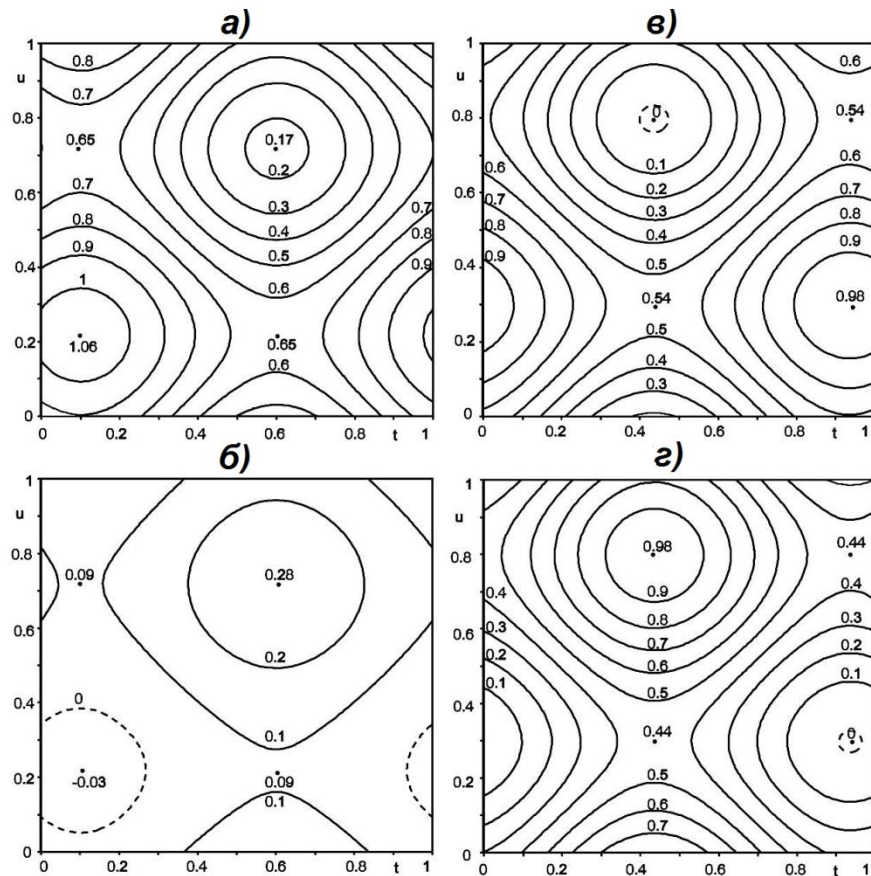


Рисунок 82 – Изображения  $ut$ -проекции функций для модуляции заселенности позиций  $M1$  ( $Gd1(a)$  и  $Na1(b)$ ) и  $M2$  ( $Gd2(v)$  и  $Na2(z)$ ). Сплошной и пунктирной линиями отмечены положительные и отрицательные значения заселенности, соответственно.

модуляций заселенности позиций  $M$ , относящихся к  $Gd$  и  $Na$ , в структуре  $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$  приведены на рисунке 82. Наличие большого массива данных (5456 рефлекса с интенсивностью  $I > 3\sigma(I)$ ) позволило определить параметры анизотропного атомного смещения и их модуляции (таблица П22 в Приложении 1). Количество рефлексов на один уточняемый параметр составляло более 20.  $R$ -фактор составил  $R_{all} = 3.49\%$ , что свидетельствует о хорошем соответствии между рассчитанными и экспериментально полученными интенсивностями всех рефлексов, включая сателлитные.

Согласно данным структурного анализа, распределение катионов  $Na^+$  и  $Gd^{3+}$  по позициям  $A$  ( $M1$  и  $M2$ ) структуры  $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$  является частично упорядоченным. Позиция  $M2$  практически полностью заселена приблизительно равным количеством катионов  $Na^+$  и  $Gd^{3+}$ : 0.4629(13)  $Na2$  и 0.5124(4)  $Gd2$  (рисунок

82в, г). Заселенность позиции  $M2$  варьируется от заполнения только катионами  $Gd^{3+}$  ( $0.98Gd^{3+} + 0Na^{+}$  при  $t = 0.45, u = 0.8$  до заполнения только катионами  $Na^{+}$  ( $0.98Na^{+} + 0Gd^{3+}$  при  $t = 0.95, u = 0.3$ ) (рисунок 82в, г). Вакансии в А-подрешетке шеелита наблюдаются только для позиции  $M1$  (рисунок 82а, б) с заселенностью от 0.26 ( $0.65Gd^{3+} + 0.09Na^{+}$  при  $t = 0.6, u = 0.22$ ) до 0.55 ( $0.17Gd^{3+} + 0.28Na^{+}$  при  $t = 0.6, u = 0.72$ ).

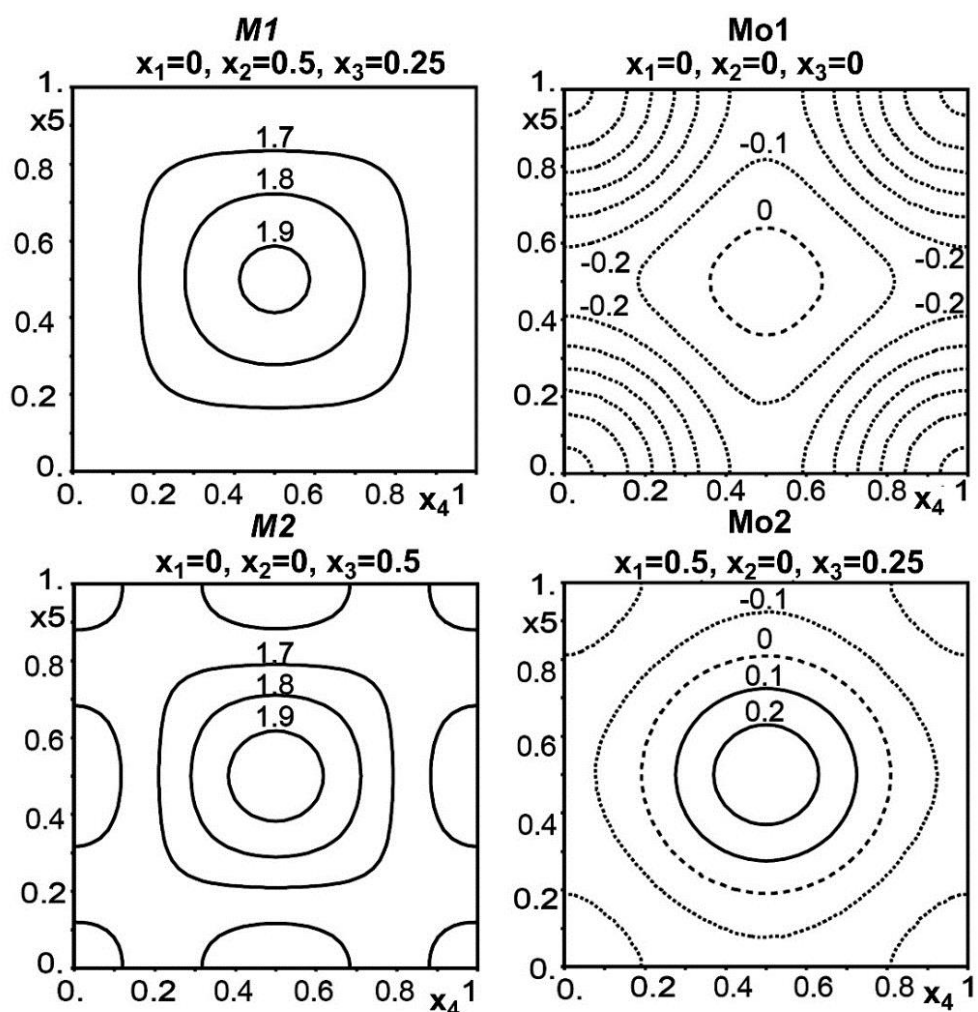


Рисунок 83 – Изображения карт остаточной электронной плотности ( $e\text{\AA}^{-3}$ ) вблизи позиций  $M1, M2, Mo1$  и  $Mo2$ . Сплошной и пунктирной линиями отмечены положительные и отрицательные значения электронной плотности, соответственно.

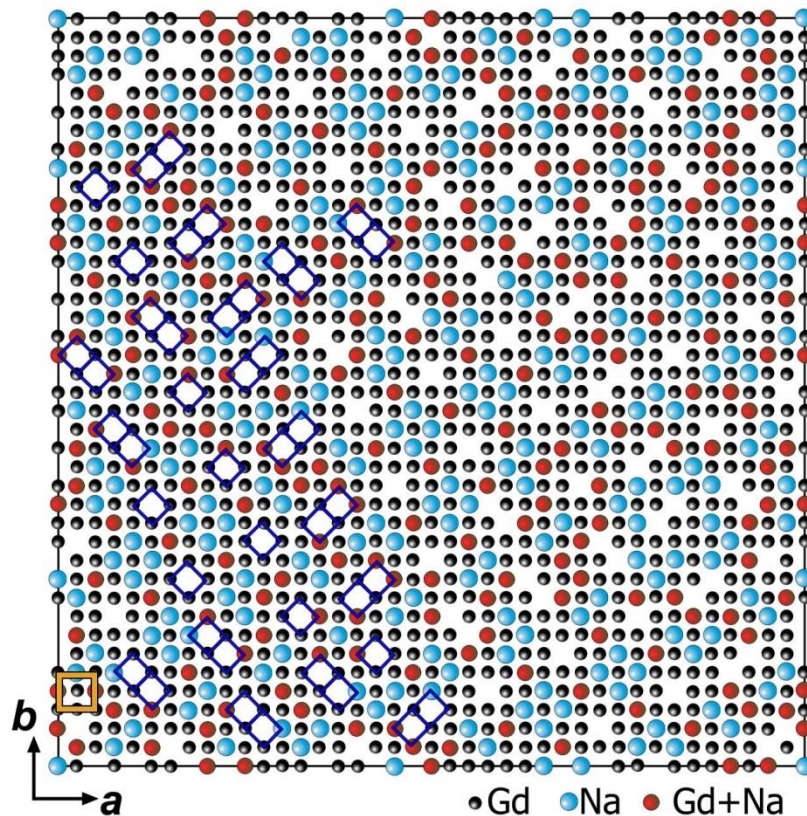


Рисунок 84 – Схема упорядочения катионных вакансий, катионов  $Gd^{3+}$  и  $Na^+$  в  $(3+2)$ -мерной несоразмерно модулированной структуре  $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$ .

Карты остаточной электронной плотности, рассчитанные в непосредственной близости от позиций  $M1$ ,  $M2$ ,  $Mo1$  и  $Mo2$ , представлены на рисунке 83. Относительно высокая остаточная электронная плотность ( $\rho_{\max} = 1.9 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) наблюдается в области позиций  $M$ , в то время как вблизи позиций  $Mo$  максимум плотности составляет  $\rho_{\max} = \pm 0.2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ . Как было показано ранее, для описания функции распределения атомов в  $(3+1)$ -мерных несоразмерно модулированных структурах могут быть использованы два типа функций: функции Кренеля (ступенчатые функции) и гармонические функции (функции комплементарной волны). Относительно высокая остаточная электронная плотность, наблюдаемая вблизи позиций  $M$ , может быть связана с аппроксимацией модуляции заселенности позиции  $M$  волновыми функциями. Возможно, некоторые другие функции заселенности (например, функция Кренеля), которые позволяют считать, что в позиции находится или только катион  $Na^+$ , или только катион  $Gd^{3+}$ , могли бы лучше описать наблюдаемое явление. Однако, такая

возможность, а именно описание распределения атомов в (3+2)-мерных несоразмерно модулированных структурах, недоступна в программе JANA2006 при расчете двух векторов модуляции  $\mathbf{q}$ , и описание распределения атомов возможно только с использованием гармонических функций.

Визуализация распределения атомов в (3+2)-мерной несоразмерно модулированной структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  была проведена в программе DIAMOND. На рисунке 84 представлена схема упорядочения катионных вакансий, катионов  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  в (3+2)-мерной несоразмерно модулированной структуре  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ . Главной особенностью катион-дефицитной структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  является частичное упорядочение катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в позиции А структуры, так же как в структуре  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , в отличие от структур  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $R = \text{Nd}, \text{Eu}$ ) и  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ , где катионы  $\text{K}^+/\text{Ag}^+$  и  $\text{R}^{3+}$  полностью упорядочены. Замещение  $\text{Ca}^{2+}$  на катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в  $\text{CaMoO}_4$  приводит к образованию катионных вакансий в позиции А шеелитоподобной структуры, так же как в структуре  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ . Однако, упорядочение катионных вакансий в двух структурах носит разный характер, несмотря на то, что для обеих структур характерно или образование блоков из двух вакансий, или одиночные вакансии в структуре. Если в структуре  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$  блоки из двух вакансий ориентированы вдоль направления  $a$  элементарной ячейки (рисунок 84), то в структуре  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  блоки ориентированы по направлению  $[110]$ .

### 5.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения для $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$

На рисунке 85 представлено изображение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ , полученное на микроскопе JEOL 4000 EX. Изображения HRTEM получены вдоль наиболее информативного направления (001), где шеелитоподобная структура, как уже говорилось ранее, может быть представлена в терминах катион-анионных колонок. Соответствующее изображение Фурье-преобразования (рисунок 85) подтвердило данные электронной дифракции (раздел 5.2.1, рисунок 79) о структуре этих образцов. Использование монокристаллических образцов для HRTEM

исследований привело к большей стабильности образцов под действием электронного пучка микроскопа, что позволило получить хорошую контрастность изображений. Для увеличения отношения сигнал/шум и, как следствие, лучшей контрастности на изображениях HRTEM, применяли фильтры для Фурье-преобразований с использованием Брэгговских масок. Размер маски был выбран таким образом, чтобы не потерять информацию о структуре, но при этом, чтобы не образовывались какие-либо артефакты вследствие применения фильтров.

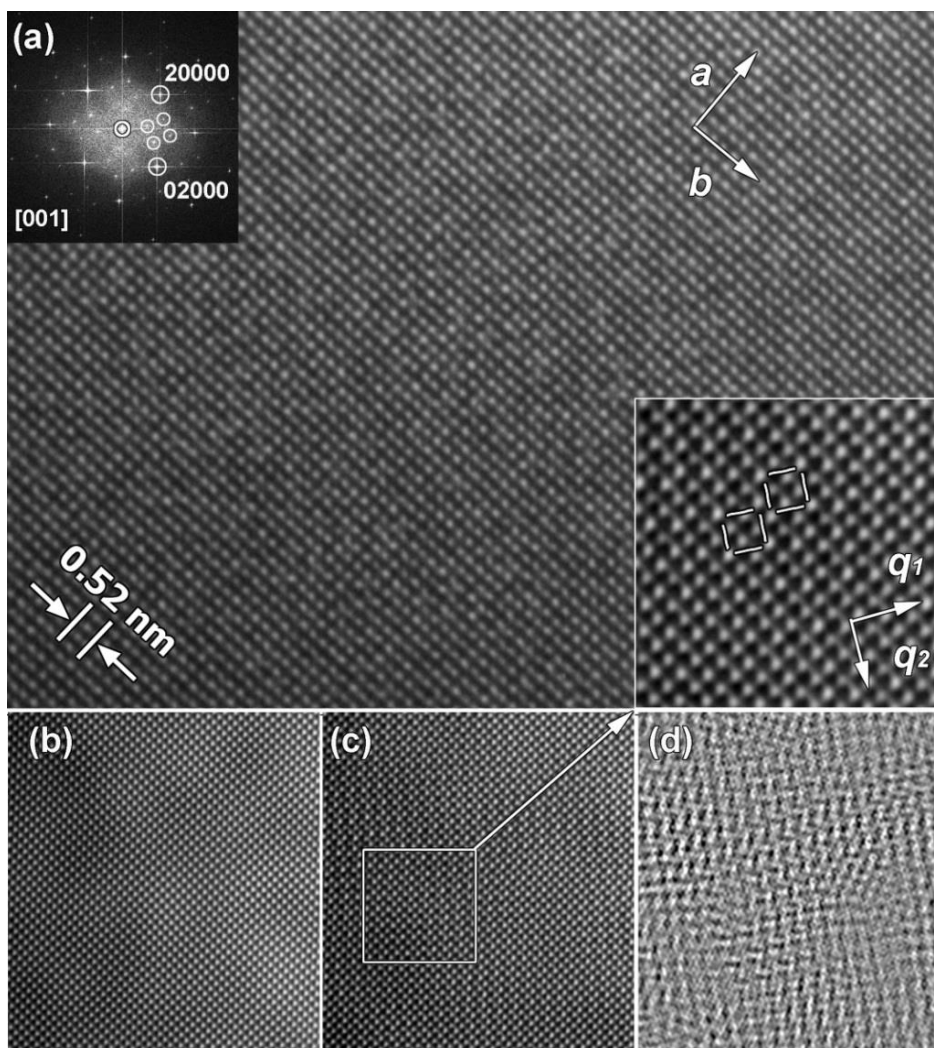


Рисунок 85 – [001] изображения HRTEM  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  и соответствующее изображение Фурье-преобразований (a), [001] изображение HRTEM с применением фильтра «Bragg-mask» (b), с использованием основных и сателлитных рефлексов (c), с использованием только сателлитных рефлексов (d).

На рисунке 85b представлено изображение HRTEM, полученное с применением фильтра, использующего только основные рефлексы  $hklmn$ : 20000 и

02000. Несмотря на применение фильтра, полного совпадения экспериментального и рассчитанного на основе рентгеновских данных HRTEM изображения не наблюдалось, что показало более сложную структуру, связанную с проявлением структурной модуляции. На рисунке 85с показано HRTEM изображение для образца  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ , полученное с применением фильтра, использующего как основные, так и сателлитные рефлексы. На изображении можно выделить квадратные блоки, построенные на базе из 4 более ярких пятен (отмечены белыми квадратами на рисунке 85а) и 4 менее ярких пятен, находящихся внутри этих блоков. Определить упорядочение данных блоков является достаточно сложной задачей, поскольку в данном кристалле может быть трехмерная доменная структура, о чем свидетельствует изображение, полученное с использованием только сателлитных рефлексов (рисунок 85d).

### 5.3. Строение фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )

Элементный состав фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ) установлен методом оптической эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Результаты определения приведены в таблице 19.

#### 5.3.1. Определение кристаллических структур фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )

Структуры фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ) уточнены в программе JANA2006 [200-201] по рентгенограммам, полученным на синхротронной линии BM01A (ESRF, г. Гренобль, Франция). Длины волн на линии BM01A выбирали с помощью вторичного кристалла монохроматора Si (111). Синхротронный пучок фокусировался в пятно диаметром 0.3 мм. Для проведения исследований образцы помещались в тонкостенный капилляр диаметром ~ 0.5 мм.

На рисунке 86 показаны рентгенограммы фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ). На синхротронных рентгенограммах  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.25$ ) в малоугловой области наблюдались слабые сверхструктурные рефлексы (рисунок 86), начиная с  $x < 2/7 = 0.286$ , не описываемые в тетрагональной пространственной группе шеелита  $I4_1/a$ . В отличие

от ранее изученной структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  (раздел 5.2.), на рентгенограмме  $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  не наблюдалось дополнительных сверхструктурных рефлексов, не описываемых в пространственной группе  $I4_1/a$ . Структуры  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  уточнены в пр. гр.  $I2_1/a$ . В соответствии с ранее предложенной схемой [90], структуры  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.25$ ) расшифрованы в (3+1)-мерной пространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ .

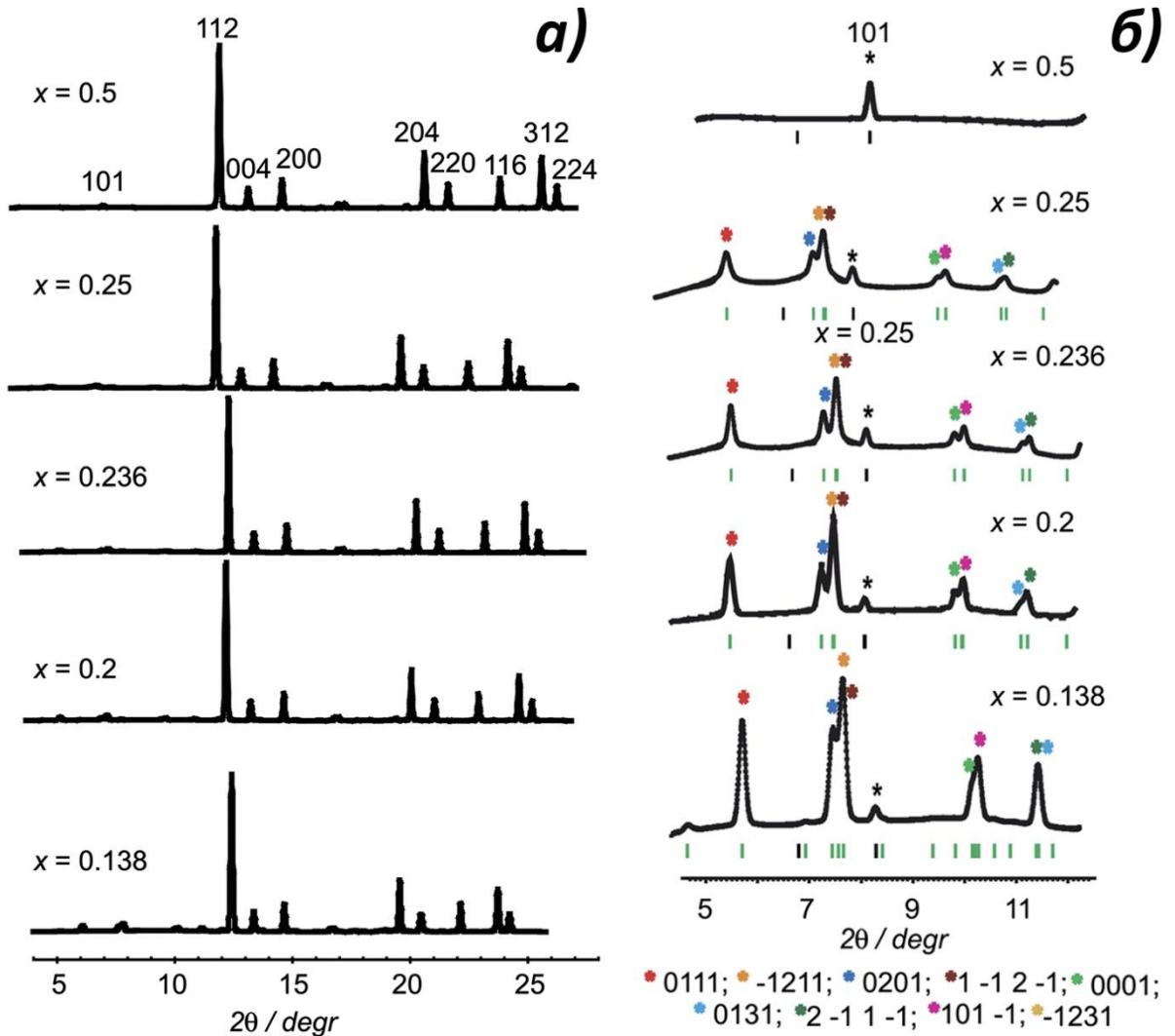


Рисунок 86 – (а) Рентгенограммы фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ); (б) малоугловая часть рентгенограмм. Цветом (\*) показаны сателлитные рефлексы  $hklt$ .



Таблица 19. Кристаллографические характеристики и результаты

расшифровки структур  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ )

Формула	Na:Eu (ICP- OES)	Пр. гр.	Параметры ячейки	Вектор модуляции $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^*$	$R(\text{наб.}) / R(\text{все});$ $R_w(\text{наб.}) /$ $R_w(\text{все});$ GOF; $R_p; R_{wp}$
$\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$	0.540(20) : 0.505(2)	$I2/b$	$a = 5.2421(1)$ $b = 5.2385(1)$ $c = 11.4543(2)$ $\gamma = 89.949(3)$		0.0236 / 0.0265; 0.0314 / 0.0328; 0.93; 0.0232; 0.0343
$\text{Na}_{2/7}\text{Eu}_{4/7}\text{MoO}_4$	0.285(5): 0.572(6)	$I2/b$	$a = 5.2391(1)$ $b = 5.2393(1)$ $c = 11.4954(2)$ $\gamma = 90.049(3)$		3.25
$\text{Na}_{0.25}\text{Eu}_{0.583}\text{MoO}_4$	0.248(5): 0.584(6)	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$a = 5.2393(2)$ $b = 5.2395(2)$ $c = 11.5155(1)$ $\gamma = 90.058(2)$	$0.5752(2)\mathbf{a}^* -$ $1.1939(2)\mathbf{b}^*$	0.0214 / 0.0231; 0.0334 / 0.0341; 1.36; 0.0284; 0.0375
$\text{Na}_{0.236}\text{Eu}_{0.588}\text{MoO}_4$	0.240(8): 0.587(6)	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$a = 5.2395(1)$ $b = 5.2382(1)$ $c = 11.5089(2)$ $\gamma = 90.042(1)$	$0.5721(1)\mathbf{a}^* -$ $1.1917(1)\mathbf{b}^*$	0.019 / 0.020; 0.0292 / 0.0295; 1.15; 0.0235; 0.0302
$\text{Na}_{0.2}\text{Eu}_{0.6}\text{MoO}_4$	0.214(4): 0.602(6)	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$a = 5.2329(3)$ $b = 5.2339(3)$ $c = 11.5210(2)$ $\gamma = 89.939(3)$	$0.5754(2)\mathbf{a}^* -$ $1.1945(2)\mathbf{b}^*$	0.0315 / 0.0342; 0.0397 / 0.0409; 1.66; 0.0298; 0.0405
$\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$	0.142(4): 0.619(5)	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$a = 5.2388(1)$ $b = 5.2442(1)$ $c = 11.5592(2)$ $\gamma =$ $90.1776(5)$	$0.5860(5)\mathbf{a}^* -$ $1.2033(1)\mathbf{b}^*$	0.0208 / 0.0211; 0.0313 / 0.0314; 1.33; 0.0234; 0.0308
* $\text{Na}_{0.134}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$	0.091(2): 0.636(7)	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$a = 5.2318(3)$ $b = 5.2310(3)$ $c = 11.5331(1)$ $\gamma = 90.232(2)$	$0.5987(2)\mathbf{a}^* -$ $1.2134(2)\mathbf{b}^*$	0.0243 / 0.0246; 0.0262 / 0.0263; 1.67; 0.0283; 0.0414

\* Найденный ICP-OES состав  $\text{Na}_{0.091(2)}\text{Eu}_{0.636(7)}\text{MoO}_4$  содержит 94%  $\text{Na}_{0.134}\text{Eu}_{0.622}\text{MoO}_4$   
+ 6%  $\text{Na}_{0.014}\text{Eu}_{0.662}\text{MoO}_4$

Структурные данные и результаты уточнения структур фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ) приведены в таблице 19. Атомные координаты, параметры позиционной модуляции и некоторые межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П23 в Приложении 1. На рисунке 87 показаны фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных рентгенограмм  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ).

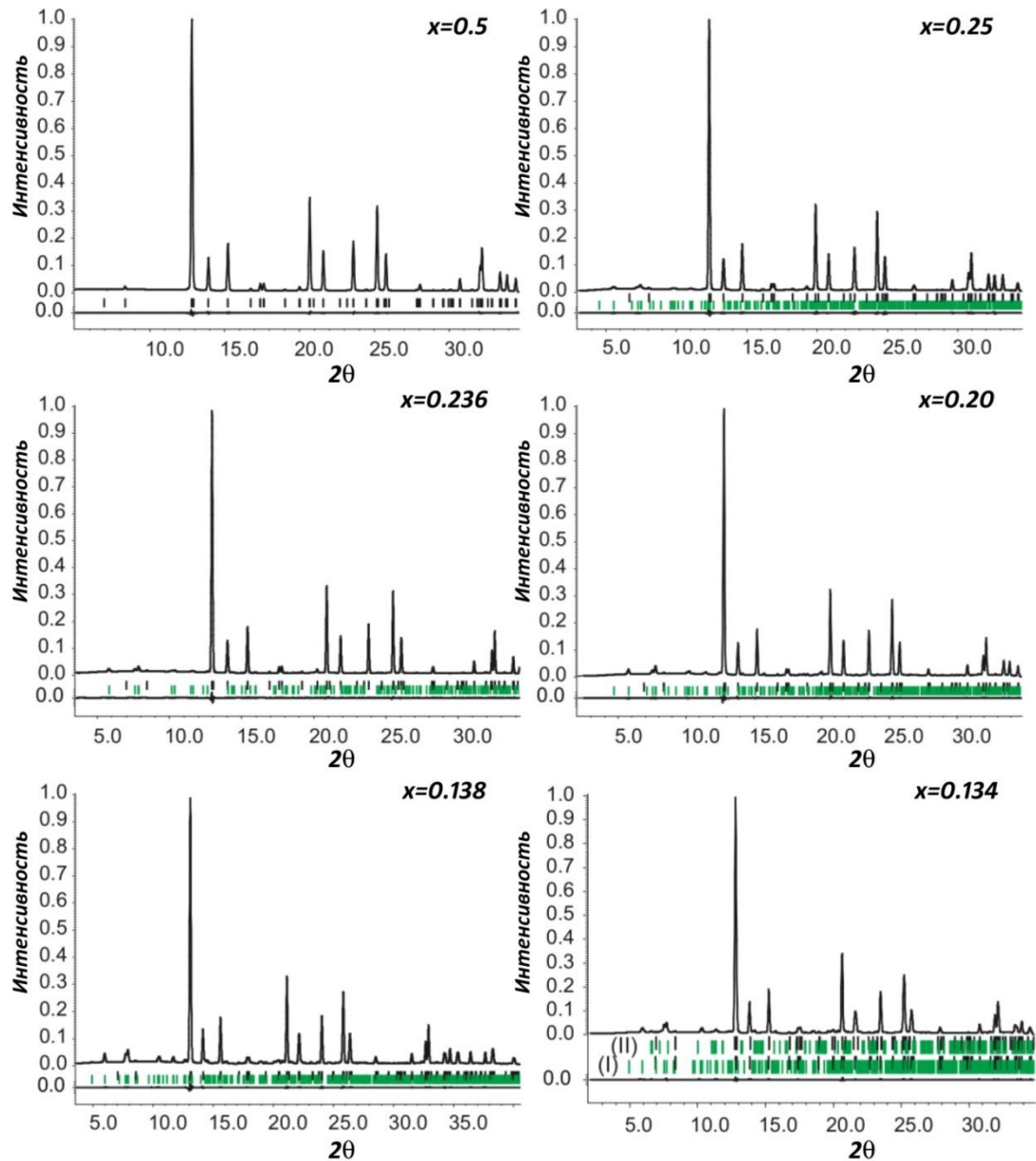


Рисунок 87 – Фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных рентгенограмм  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ). Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).

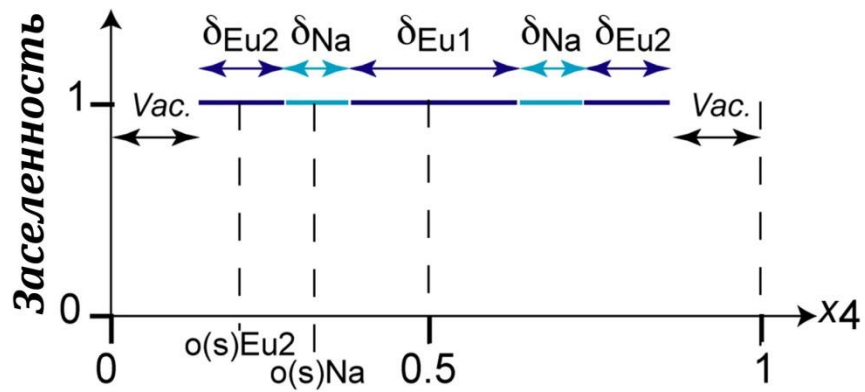


Рисунок 88 – Схема функции модуляции заселения для позиции М.

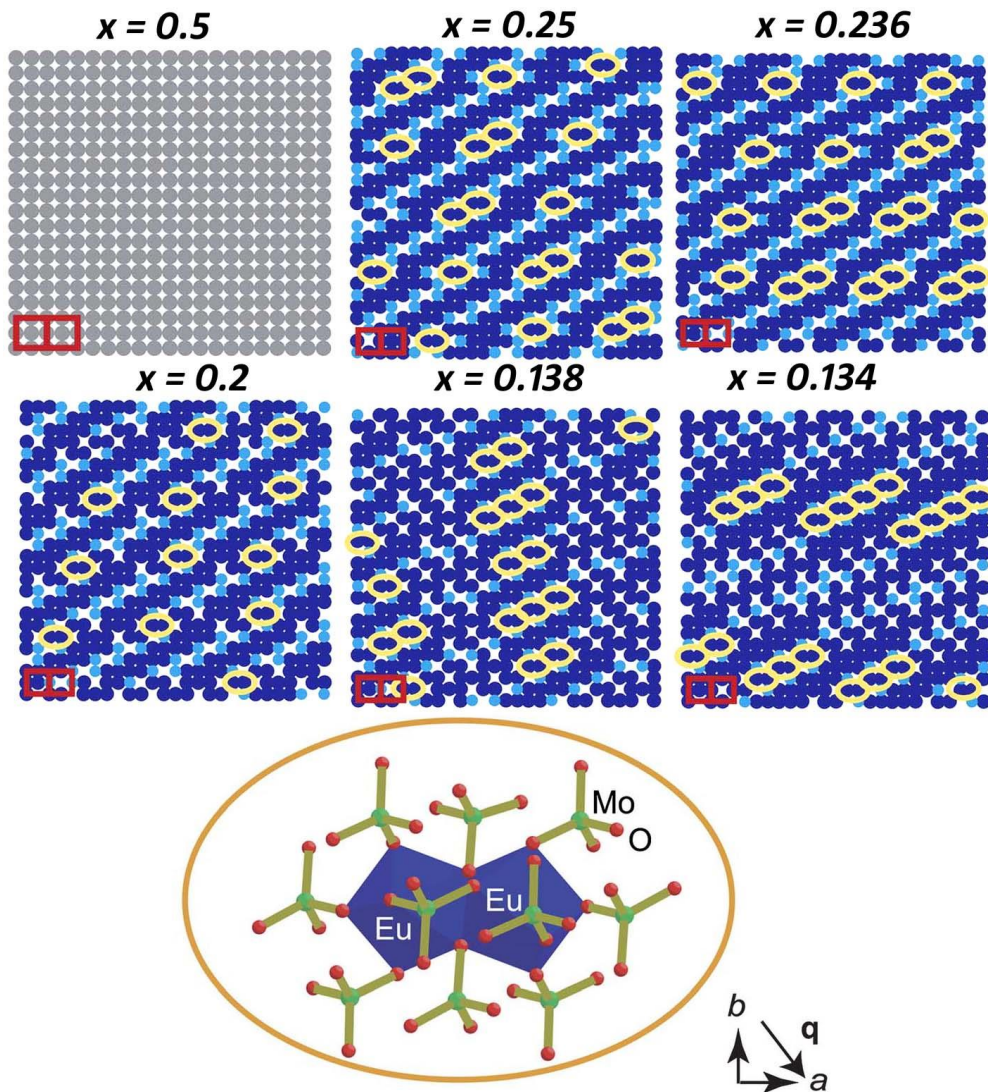


Рисунок 89 –  $ab$  проекции структур  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ . Синим и голубым цветами показаны атомы Eu и Na. Серым цветом - позиции со статистическим распределением Eu и Na. Димеры Eu (показанные снизу) выделены желтым.

Структуры фаз переменного состава отличаются распределением вакансий, катионов Na и Eu в A-подрешетке. Распределения вакансий, катионов Na и Eu в *ab* проекции структур показаны на рисунок 88. Катионы Na и Eu статистически распределены только в двух немодулированных структурах ( $x = 0.5$  и  $x = 2/7$ ). В несоразмерно-модулированных фазах упорядочение вакансий, катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в A-подрешетке аperiodично вдоль направлений *a* и *b*. Конкретные коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  вектора модуляции  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^*$  (таблица 19) и индивидуальные параметры трех атомных доменов (Eu1, Eu2 и Na), составляющих одну катионную позицию (рисунок 88, таблица П23 в Приложении 1), определяют конкретное упорядочение катионов для каждой модулированной структуры (рисунок 89).

В упорядоченных структурах фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.25$ ) можно выделить два типа  $\text{Eu}^{3+}$ -агломератов. Во-первых,  $\text{Eu}^{3+}$ -димеры или двухатомные кластеры (рисунок 89) аналогичные кластерам, найденным в силикате AV-24,  $\text{K}_7[\text{Ln}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [226]. Во-вторых, сложные слои, параллельные оси *c* и перпендикулярные вектору модуляции  $\mathbf{q}$ . Кратчайшее расстояние Eu - Eu равно примерно 3.95 Å в обоих типах Eu-агломератов, в то время как кратчайшее расстояние Eu - Eu между ними больше 5.1 Å. В *ab* проекции в A-подрешетке (рисунок 89)  $\text{Eu}^{3+}$ -димеры являются изолированными от других катионов  $\text{Eu}^{3+}$  катионами  $\text{Na}^+$  и катионными вакансиями.

### 5.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )

Изображения электронной дифракции, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 4000 EX для фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ , показаны на рисунках 90-92.

$\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (отношение Na:Eu=1:4.5).

[001], [010] и  $[\bar{1}10]$  изображения ЭД для  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (отношение Na:Eu=1:4.5) схожи с аналогичными изображениями для  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  с (3+1)-мерной несоразмерно модулированной структурой (рисунок 74). Наиболее интенсивные рефлексы на изображениях ЭД могут быть проиндицированы в

шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке с параметрами  $a_T \approx 5.2 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.5 \text{ \AA}$ . Как и в случае  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ , более слабые рефлексы, наблюдаемые на [001] изображении ЭД, являются сателлитными рефлексами и могут быть проиндексированы с помощью индексов  $hklm$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.59\mathbf{a}^* - 1.21\mathbf{b}^*$  (рисунок 90) and  $m \neq 0$ . Вектор модуляции  $\mathbf{q}$  близок к вектору модуляции  $\mathbf{q} = 0.5860(5)\mathbf{a}^* - 1.2033(1)\mathbf{b}^*$ , определенному по синхротронным рентгеновским данным (таблица 19) при уточнении структуры (раздел 5.3.1.).

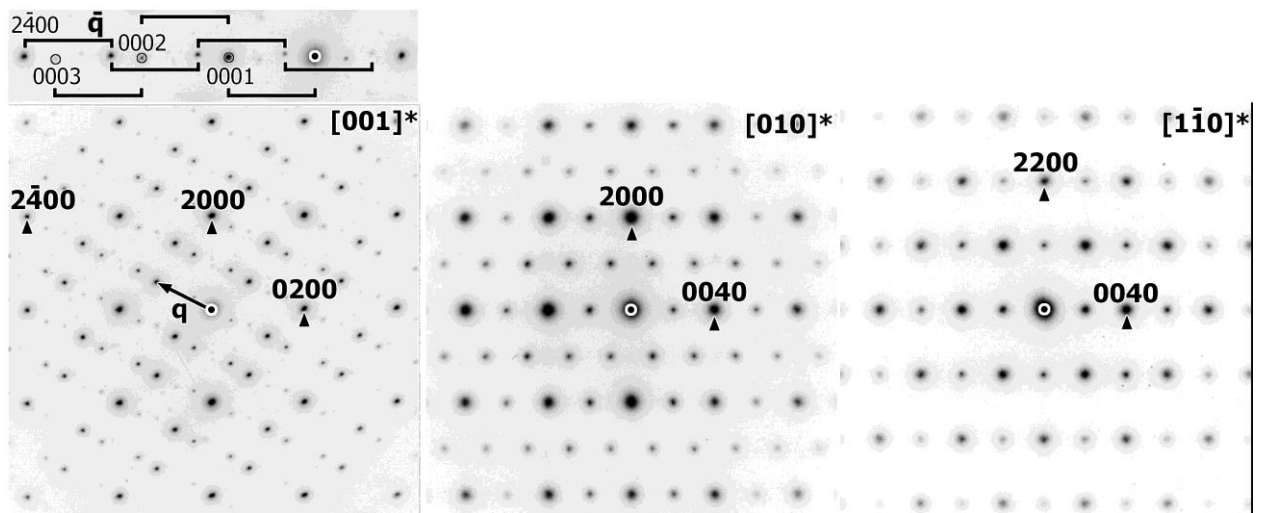


Рисунок 90 – Изображения электронной дифракции для  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$

Более очевидным выбором вектора модуляции был бы  $\mathbf{q} = 0.59\mathbf{a}^* + 0.79\mathbf{b}^*$ , так чтобы  $\alpha$  и  $\beta$  компоненты вектора модуляции стали меньше 1. Однако, так как данные по уточнению структур  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  опубликованы раньше, то был сохранен именно такой выбор вектора. Два вектора модуляции связаны соотношением  $(\alpha, \beta, 0) - (\alpha, \beta, -2, 0)$ , и трансформация не приводит к изменению (3+1)-мерной пространственной симметрии. Сдвиг кренелевских доменов на  $x_4 = \frac{1}{2}$  не влияет на модуляцию состава, и два вектора приводят к одинаковому (3+1)-мерному описанию структуры. Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют (3+1)-мерной суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  (15.1.4. в таблицах Stokes - Campbell - van Smaalen,  $B2/b(\alpha\beta)00$  в стандартной установке [214]). Все изображения электронной дифракции могут быть полностью проиндексированы в супер пр. гр.  $I2/b(\alpha\beta)00$  с параметрами элементарной ячейки, определенными ранее (таблица 19).

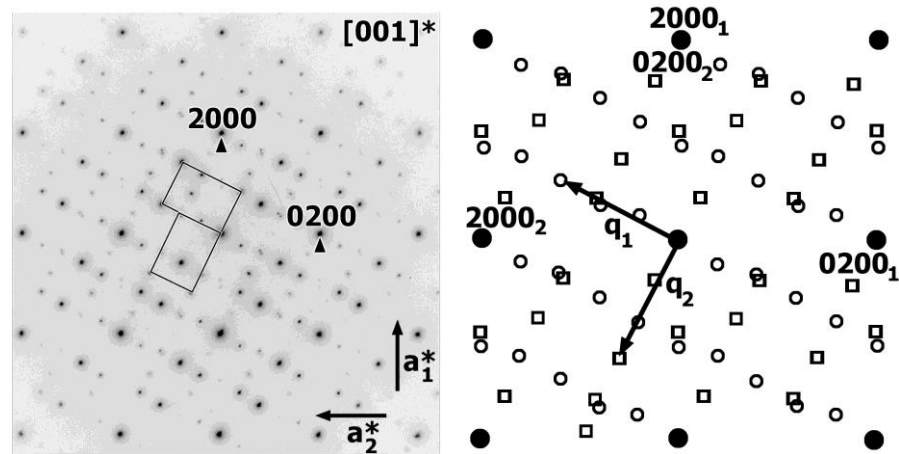


Рисунок 91 – Суперпозиция  $[001]$  изображений электронной дифракции для двух  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  доменов, повернутых на  $90^\circ$  по оси  $c$ , и схематическое их представление (1 и 2 – первый и второй домены). Круги соответствуют основным рефлексам, кольца – сателлитам для 1-го домена, квадраты – сателлитам 2-го домена.

На рисунке 91 показано  $[001]$  изображение электронной дифракции  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$ , являющееся суперпозицией  $[001]$  изображений электронной дифракции для двух  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  доменов, повернутых на угол  $90^\circ$  относительно друг друга по оси  $c$ . Следует отметить, что только наличие сателлитных рефлексов позволило обнаружить формирование двойников в кристалле. Вследствие незначительной разницы в параметрах элементарной ячейки и небольшого отклонения угла моноклинности  $\gamma$  от  $90^\circ$  ( $a = 5.2318 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2310 \text{ \AA}$  и  $\gamma = 90.232^\circ$ ), положения основных рефлексов не отличаются для двух доменов после поворота на  $90^\circ$  (в пределах ограниченного разрешения на изображениях электронной дифракции). Черные прямоугольники на рисунке 91, построенные на сателлитах 1-го ( $0001$  and  $2\bar{2}0\bar{1}$ ) и 2-го порядка ( $2\bar{2}0\bar{2}$ ) для двух доменов, ясно показывают поворот доменов на  $90^\circ$ . Отклонением угла  $\gamma$  от  $90^\circ$  приводит к раздвоению некоторых рефлексов с малой интенсивностью. Кроме того, интенсивность сателлитных рефлексов для второго домена значительно меньше, чем для первого домена, в предположении различных количеств обоих доменов. Схематическое изображение показано на рисунке 91.

$Na_xEu_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  ( $x = 0.5, 0.286$  ( $Na:Eu \sim 1:2$ ),  $0.200$  ( $Na:Eu \sim 1:3$ )).

[001]\* изображения ЭД для  $Na_xEu_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  ( $x = 0.5, 0.286, 0.200$ ) показаны на рисунке 92.

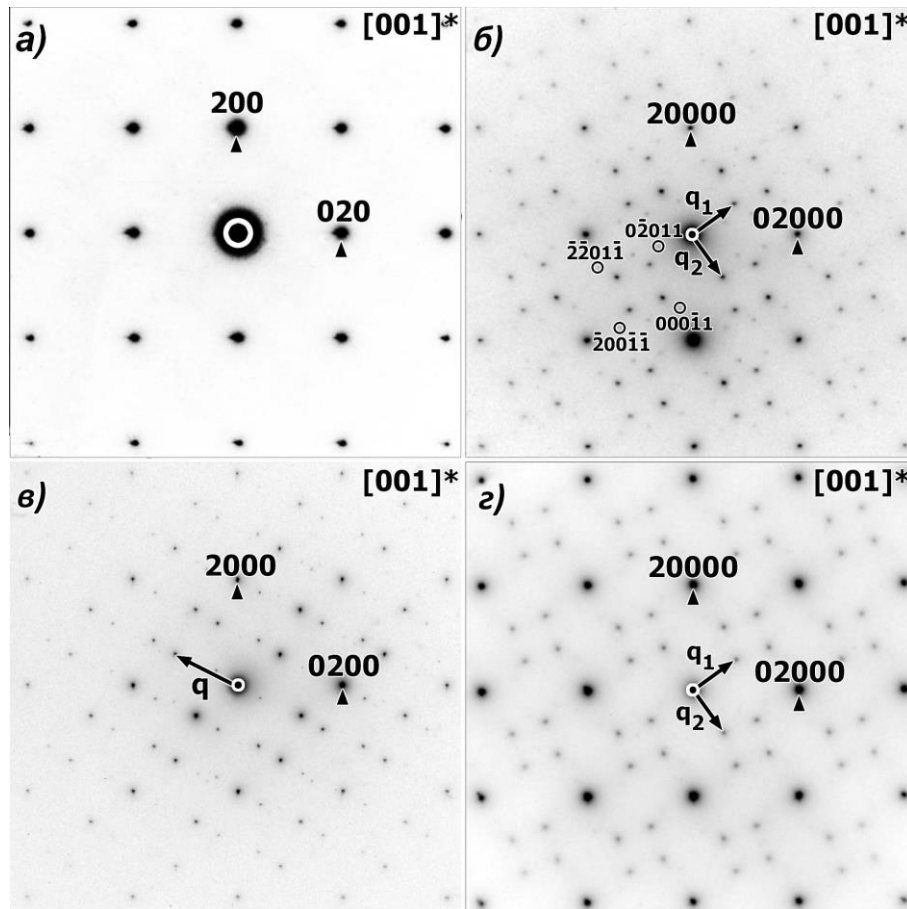


Рисунок 92 – [001] изображения электронной дифракции для  $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  фаз ( $x = 0.5$  (а),  $0.286$  (б),  $0.200$  (в, г)). Показаны  $hk0mn$  рефлексы с  $|m|=|n|=1$ .

[001]\* изображение ЭД для  $Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$  (рисунке 92а) не содержит дополнительных рефлексов, в отличие от всех других фаз в системе  $Na_2MoO_4$ – $Eu_{2/3}MoO_4$ . Все интенсивные рефлексы на изображениях ЭД могут быть проиндексированы в шеелитной тетрагональной  $I4_1/a$  ячейке с параметрами  $a_T \approx 5.2 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.5 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о статистическом распределении катионов  $Na^+$  и  $Eu^{3+}$  в структуре.

[001]\* изображение ЭД для  $Na_{0.286}Eu_{0.571}MoO_4$  (рисунке 92б) не отличается от аналогичного [001]\* изображения для  $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$  (рисунке 79), исследованного ранее и характеризующегося (3+2)-мерной несоразмерно-

модулированной структурой. Таким образом, структура  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  также является (3+2)-мерной несоразмерно-модулированной с частично упорядоченным распределением катионных вакансий, катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . В отличие от  $[001]^*$  изображения для (3+1)-мерной структуры  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$ , слабые рефлексы на  $[001]^*$  ЭД для  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  невозможно проиндексировать с использованием только четырех индексов  $hk0m$ . Индексирование рефлексов можно провести только с использованием 5 индексов  $hk0mn$ , 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  $\mathbf{q}_1 \approx 0.57\mathbf{a}^* + 0.80\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.80\mathbf{a}^* + 0.57\mathbf{b}^*$ .

$\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  векторы симметрично связаны в соответствии с тетрагональной симметрией основной базовой структуры шеелита для этого состава.  $hkln$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0mn$ :  $h, k = 2n$  соответствуют условиям погасания для пр. гр.  $I4_1/a$  для базовой структуры. Таким образом, изображения ЭД для  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  индексируются (аналогично с  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ ) в тетрагональной суперпространственной группе с параметрами ячейки  $a_T \approx 5.24 \text{ \AA}$ ,  $c_T \approx 11.50 \text{ \AA}$  и двумя векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.57\mathbf{a}^* + 0.80\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.80\mathbf{a}^* + 0.57\mathbf{b}^*$ . Результаты ЭД ясно показывают, в отличие от данных синхротронных рентгеновских экспериментов, присутствие сателлитных рефлексов. Интенсивность их значительно меньше, чем для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ , что, возможно, является причиной того, что они не наблюдались на синхротронных рентгенограммах.

В отличие от всех других фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  для состава с  $x = 0.200$  наблюдалось два типа  $[001]^*$  изображений ЭД (рисунок 92в,г). Изображение ЭД на рисунке 92в близко к  $[001]^*$  изображению для фазы  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (рисунок 90), и рефлексы полностью индексируются в супергруппе  $I2/b(\alpha\beta)00$  с параметрами ячейки и вектором модуляции  $\mathbf{q}$ , определенными ранее (таблица 19). Второе изображение (рисунок 92г) близко к  $[001]^*$  изображению ЭД для фазы  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  с двумя векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.55\mathbf{a}^* + 0.79\mathbf{b}^*$  and  $\mathbf{q}_2 \approx -0.79\mathbf{a}^* + 0.55\mathbf{b}^*$ . Рефлексы  $hk010$  и  $hk001$  также присутствуют, однако интенсивность их гораздо меньше, чем для  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$ . С другой стороны, на  $[001]^*$  изображении ЭД (рисунок 92г) отсутствуют рефлексы  $hk/11$ , которые



являются единственным отличием изображений ЭД для (3+2)-мерной тетрагональной и (3+1)-мерной моноклинной структуры при существовании доменов, повернутых на  $90^\circ$  (рисунок 81). Таким образом, данное изображение является результатом наложения  $[001]^*$  изображений ЭД с двух доменов с (3+1)-мерной моноклинной структурой, повернутых на  $90^\circ$ . Для ответа на вопрос о структуре второго фрагмента для фазы  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$  проведены исследования методом просвечивающей микроскопии высокого разрешения (HRTEM).

На рисунках 93-95 представлены изображения HRTEM для фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  с  $x = 0.138$  и  $x = 0.200$ , полученные на микроскопе JEOL 4000 EX. Изображения HRTEM получены вдоль наиболее информативного направления (001), где шеелитоподобная структура, как уже говорилось ранее, может быть представлена в терминах катион-анионных колонок.

$[001]$  HRTEM и соответствующие им изображения ЭД для  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$ , показанные на рисунке 93, содержат два типа модуляций. В одних частях HRTEM изображений (рисунок 93а) вариация яркости точек характеризует (3+1)-мерную структуру с вектором модуляции  $\mathbf{q}$ , найденным на изображении ЭД (рисунок 80). Разница в яркости точек отчетливо наблюдается в результате волнообразного контраста, обусловленного модуляцией состава. В других областях волны модуляции распространяются в двух взаимно перпендикулярных направлениях, показанных стрелками на рисунке 93б. HRTEM изображение для (3+1)-мерной структуры (рисунок 93а) состоит из линейных цепей четырех ярких точек, соответствующих колонкам атомов  $[\dots-\text{AO}_8-\text{MoO}_4-\dots]$  (отмечены белыми прямоугольниками) вдоль оси  $c$  и одинаково ориентированных, но сдвинутых относительно друг друга в соответствии с вектором модуляции  $\mathbf{q}$ . Изображение HRTEM на рисунке 93б с волнами модуляции в двух взаимно перпендикулярных направлениях содержит два семейства похожих цепочек, повернутых относительно друг друга на угол  $90^\circ$ , и соответственно, является областью существования «двойников». Таким образом, исследование методом HRTEM подтвердило структурную модель и интерпретацию, предложенную для изображения ЭД на рисунке 91.

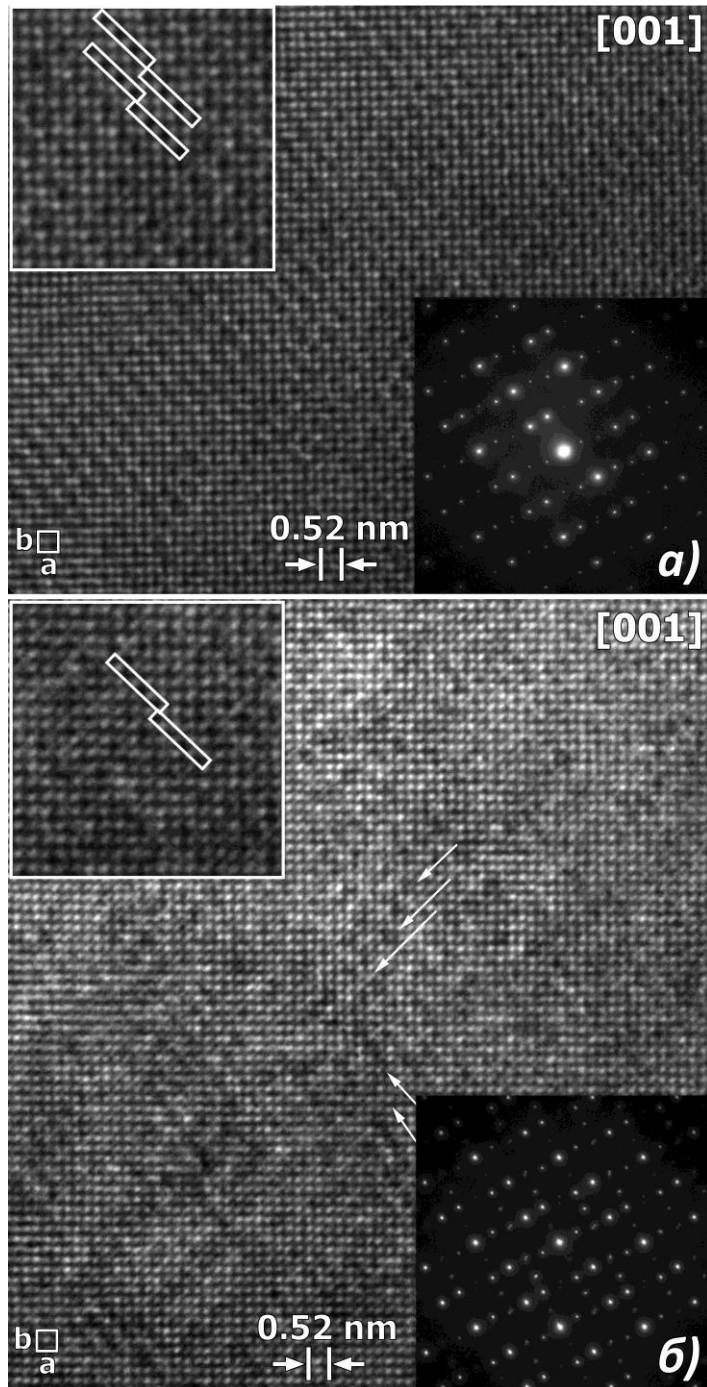


Рисунок 93 – [001] HRTEM изображения для  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$ . Вставками показаны соответствующие изображения электронной дифракции.

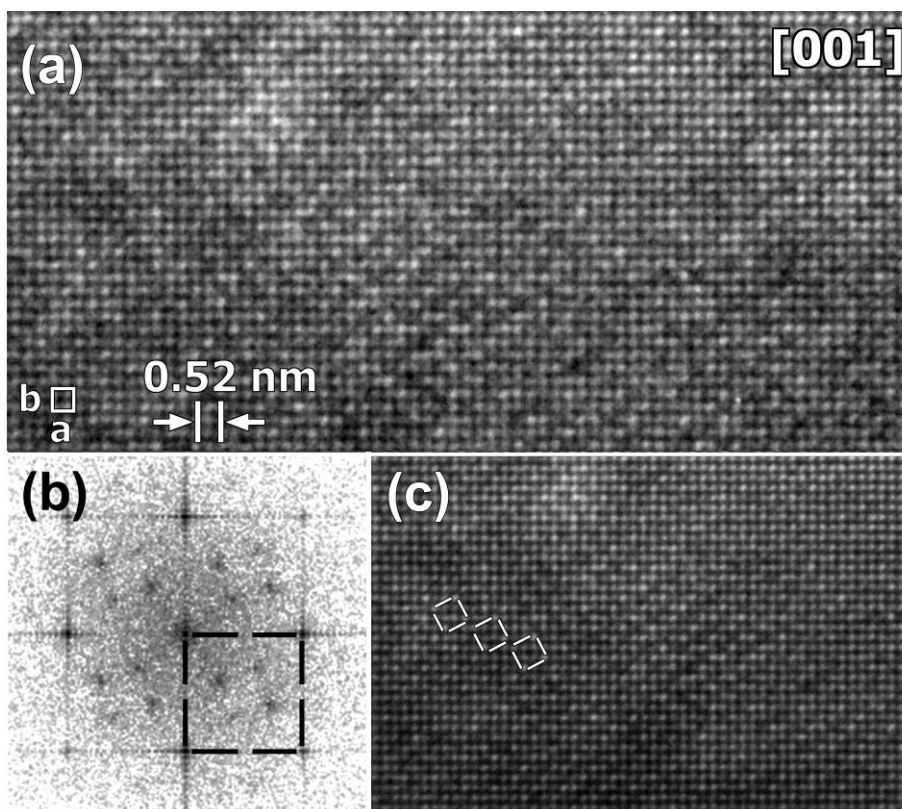


Рисунок 94 – (a) [001] HRTEM изображение для  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$ , (b) соответствующее изображение Фурье-преобразования и (c) изображение ПЭМ меньшего увеличения (с большей площади, чем на (a)), после фильтрации для улучшения соотношения сигнал-шум с использованием Брэгговских масок на базе основных рефлексов, показанных черным квадратом на (b). Показан толстый кусок, так как сателлитные рефлексы исчезают под действием электронного пучка микроскопа.

[001] HRTEM изображения для  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$  показаны на рисунках 94-95. Соответствующие изображения Фурье-преобразований (рисунки 94b и 95b) подтвердили данные ЭД (рисунок 92в,г) о структуре  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$ . Для увеличения отношения сигнал-шум на HRTEM изображении и выяснения характера сателлитных рефлексов на изображениях ЭД, применяли фильтры для Фурье-преобразования с использованием Брэгговских масок. Размер маски был выбран таким образом, чтобы не потерять информацию о структуре, но при этом, чтобы не образовывались какие-либо артефакты вследствие применения фильтров. На рисунках 94c и 95c показаны HRTEM изображения после применения фильтра с

использованием основных рефлексов, показанных черными квадратами на изображениях Фурье-преобразований (рисунки 94b и 95b).

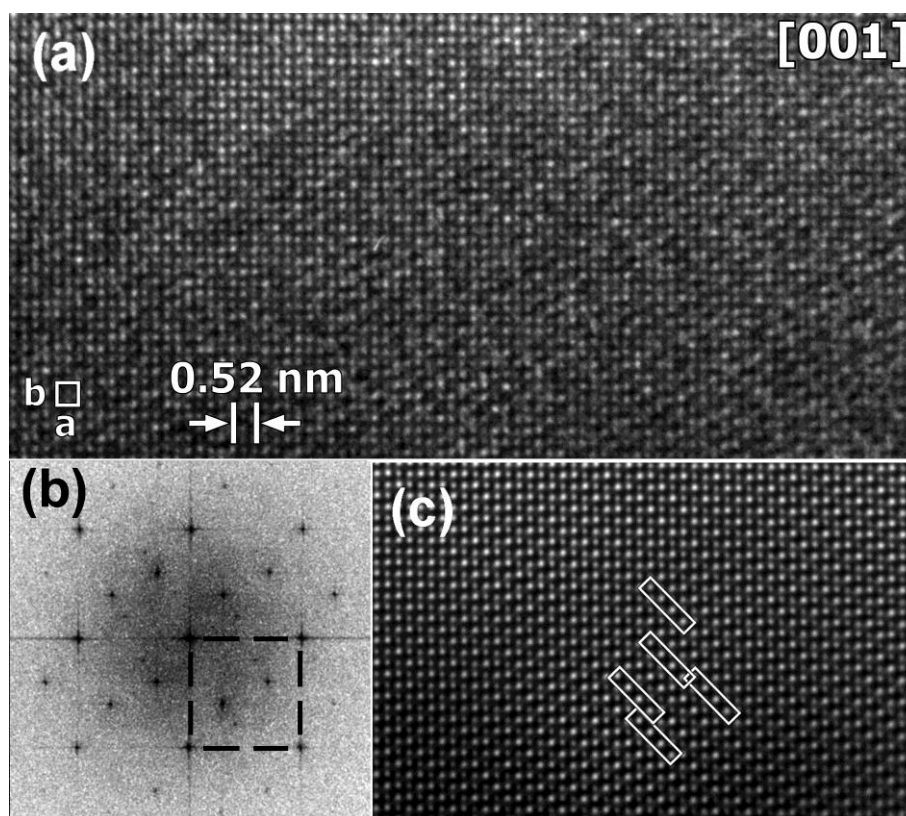


Рисунок 95 – (a) [001] HRTEM изображение для  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$ , (b) соответствующее изображение Фурье-преобразования, (c) HRTEM изображение после фильтрации для улучшения соотношения сигнал-шум с использованием Брэгговских масок по основным рефлексам, показанным черным квадратом (b).

На [001] HRTEM изображении для  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$  (рисунок 94) можно выделить квадратные блоки, построенные на базе из 4 более ярких пятен (отмечены белыми квадратами на рисунке 94a) и 4 менее ярких пятен, находящихся внутри этих блоков. Ранее такого типа квадратные блоки обнаружили на [001] HRTEM изображении для  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  (рисунок 85). Сдвиг блоков из ярких точек относительно друг друга вдоль двух перпендикулярных направлений соответствует спутным рефлексам на изображении ЭД (рисунок 92г). Таким образом, изображение HRTEM подтвердило, что структура фрагмента  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$ , показанного на рисунке 94, является (3+2)-мерной несоразмерно-модулированной, а не содержит два домена с (3+1)-мерной моноклинной структурой, повернутые на  $90^\circ$ . Волны модуляции распространяются

вдоль двух перпендикулярных направлений во всех областях, и оба вектора модуляции  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  присутствуют на преобразовании Фурье (рисунок 94).

[001] HRTEM изображение со второго фрагмента  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$  (рисунок 95) практически не отличается от [001] HRTEM изображения для  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  с (3+1)-мерной моноклинной структурой. На [001] HRTEM изображении для  $\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$  (рисунок 95) наблюдаются такие же линейные цепочки четырех ярких точек, соответствующих колонкам атомов [...- $\text{AO}_8$ - $\text{MoO}_4$ -...] вдоль оси  $c$ , как и на [001] HRTEM изображении  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (рисунок 90а). Таким образом, в отличие от всех остальных фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ , для  $x=0.200$  характерно существование двух типов несоразмерно-модулированных структур: (3+2)-мерной тетрагональной и (3+1)-мерной моноклинной. Изменение структуры с (3+1)-мерной на (3+2)-мерную включает возникновение второго вектора модуляции, перпендикулярного вектору в (3+1)-мерной структуре, имеющего ту же длину.

### 5.3.3. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для фаз переменного состава $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ )

Для выявления такого влияния кристаллической структуры и упорядочения катионов на люминесцентные свойства, фазы переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.134 \leq x \leq 0.5$ ) исследованы методом EELS, так как данный метод является методом исследования локальной структуры вещества для отдельных кристаллитов или доменов.

Спектры EELS получены на просвечивающем электронном микроскопе Titan<sup>3</sup> 80-300. На рисунке 96 представлены EELS спектры  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ) и  $\alpha\text{-Eu}_{2/3}\text{MoO}_4$ .  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  использованы в качестве образцов сравнения. EELS спектры показаны в интервале длин волн 150-1300 нм, соответствующем интервалу энергий 0.95-8.27 эВ. В EELS спектрах можно выделить три спектральных области: I - область УФ-излучения (<380 нм); II – область видимого света (380-740 нм); III – область ИК-излучения (>740 нм).

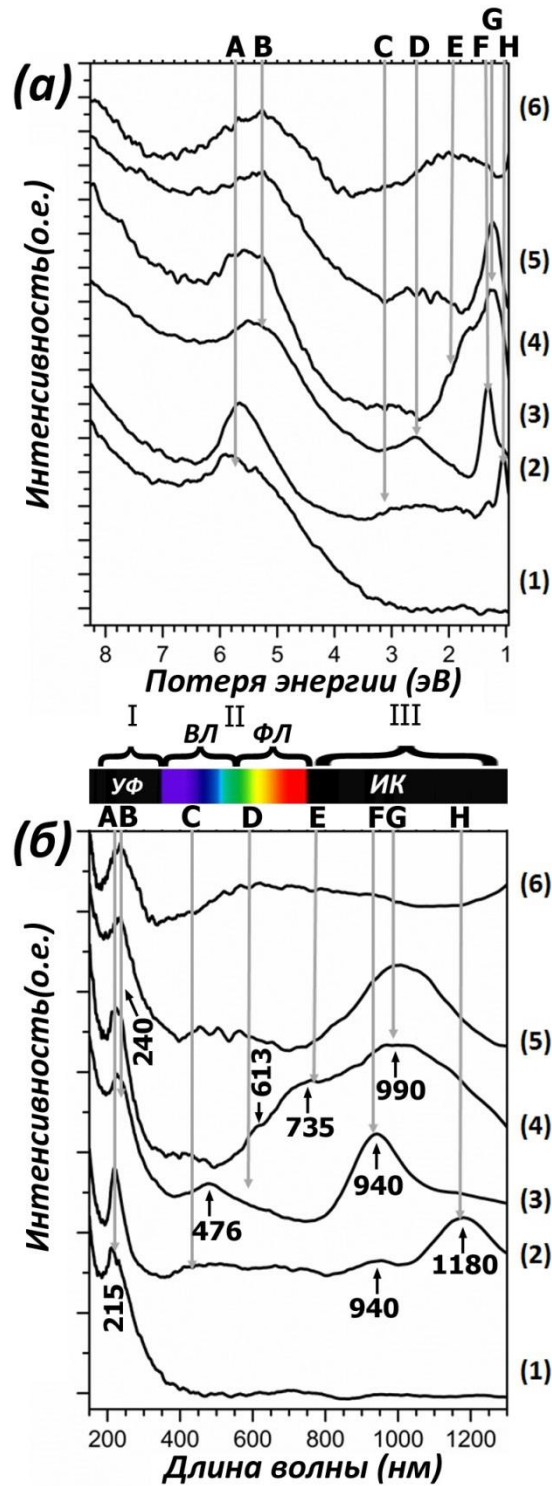


Рисунок 96 – (а) EELS спектры  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (1),  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (2),  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  (3),  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  (4),  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (5) и  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (6) как функция от потери энергии. (б) EELS спектры, построенные как зависимость от длины волны (I – УФ-область, II – область видимого света (ВЛ- область спектров возбуждения люминесценции, ФЛ – область спектров фотолюминесценции) и III – ИК-область).

Все EELS спектры похожи между собой в интервале длин волн 150-380 нм (УФ- область) и содержат только одну широкую полосу. Положение широкой полосы (~215-240 нм) близко к положению полосы поглощения, характеризующей перенос заряда от  $O^{2-}$  в группах  $MoO_4^{2-}$  через связи  $Mo-O$  к люминесцентным центрам (в английской литературе charge transfer (CT)) (раздел 6). Эта широкая полоса в EELS спектрах, по-видимому, также связана с процессом переноса заряда. Увеличение концентрации  $Eu^{3+}$  от  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  до  $Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$  приводит к заметному уширению СТ полосы и сдвигу ее максимума с ~215 нм (полоса А) до ~240 нм (полоса В на рисунке 96б). Похожее смещение СТ полосы наблюдалось и в спектрах возбуждения люминесценции с увеличением концентрации  $Eu^{3+}$  от  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  до  $Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$ .

Особенности в EELS спектрах изученных соединений и фаз переменного состава наблюдаются в ИК-области и области видимого света (рисунок 96). Как показано на рисунке 96, EELS спектр  $Na_2MoO_4$  содержит только одну полосу, широкий пик при ~215 нм, тогда как в EELS спектре  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$ , кроме изменения положения максимума этой полосы с ~215 нм до ~240 нм, происходит появление второй широкой полосы в интервале 350-1000 нм. Максимум второй широкой полосы находится при ~610 нм (D полоса на рисунке 96б) и соответствует положению максимумов  ${}^5D_0-{}^7F_2$  полос при ~613 нм и ~616 нм на спектрах люминесценции (раздел 6). EELS спектр  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  в области 350-1300 нм содержит три полосы поглощения: одну широкую полосу в области видимого света и две полосы в ИК-области при ~940 нм и ~1180 нм. Изменение характера упорядочения катионов  $Na^+$  и  $Eu^{3+}$  с упорядоченного в  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  на статистическое в структуре  $Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$  приводит к: 1) исчезновению полосы при ~1180 нм, 2) увеличению интенсивности полосы при ~ 940 нм и 3) появлению новой полосы при ~ 476 нм.

Дальнейшее увеличение концентрации  $Eu^{3+}$  и изменение распределения катионов вследствие образования несоответственно-модулированных структур также ведет к изменению числа полос в спектре, уширению наиболее интенсивной полосы с изменением положения ее максимума с ~940 нм до ~990 нм, но не

приводит к ее исчезновению. Полосы поглощения при  $\sim 940$  нм и  $\sim 1180$  нм в ИК-области ассоциированы со взаимодействиями Eu-Eu или Eu-Na, соответственно. С одной стороны, для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  наблюдается максимальная интенсивность люминесценции в интервале от 600 нм до 620 нм (для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ ) среди «красных» люминофоров  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  и полоса при  $\sim 1180$  нм в ИК-области наблюдается только в EELS спектре  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . С другой стороны, для структуры  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  наблюдаются самые длинные расстояния Eu-Eu среди  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  молибдатов, и таким образом, наиболее слабые взаимодействия Eu-Eu.

В то время как спектры возбуждения люминесценции  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  практически не отличаются друг от друга, а спектры фотолюминесценции отличаются только интенсивностью пиков, то исследования методом EELS показали четкое различие между образцами. Возможно, отличие в EELS спектрах фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  связано с различиями в симметрии для (3+1)-мерной моноклинной и (3+2)-мерной тетрагональной несоразмерно модулированных структур.



#### 5.4. Твердые растворы $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ )

Элементный состав  $\text{CaR}_2\text{□}(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ;  $B = \text{Mo, W}$ ) исследован методом EDX в микроскопе Philips CM20 с приставкой LINK 2000. Анализ методом EDX проводили с 4 точек 10 различных кристаллитов. Результаты анализа элементного состава представлены в таблице 20. Отношение элементов для различных кристаллитов двух модификаций показало близость составов к  $\text{CaR}_2\text{□}(\text{BO}_4)_4$  ( $R = \text{Eu, Gd}$ ;  $B = \text{Mo, W}$ ) и равномерное распределение элементов.

Таблица 20 - Результаты элементного анализа  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$ .

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

##### 5.4.1. Рентгеновская дифракция

На рисунке 97 приведены фрагменты рентгенограмм для твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ), полученных на порошковом дифрактометре Thermo ARL X'TRA. Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ), определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля в программе JANA2006, приведены в таблице 21. Индицирование проводили без учета слабых рефлексов, не описываемых в 3-мерной пространственной группе. Анализ данных рентгеновской дифракции показал, что образование твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) с тетрагональной шеелитоподобной структурой (пр. гр.  $I4_1/a$ ) происходит в диапазоне  $0 \leq x \leq 2$  и  $0 \leq y \leq 2$  (рисунок 97, таблица 21). Дальнейшее замещение  $\text{MoO}_4^{2-}$  на  $\text{WO}_4^{2-}$  приводит к моноклинному искажению шеелитоподобной структуры (рисунок 97а,б), и твердые растворы кристаллизуются в моноклинной шеелитной структуре с пр. гр.  $I2/b$  в интервале  $3 \leq y \leq 4$ .

Таблица 21 - Параметры элементарных ячеек твердых растворов

$\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ), определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля.

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

Увеличение ширины рефлексов 112/103, 312/303 и 224/107 свидетельствует о начале моноклинного искажения тетрагональной ячейки твердых растворов  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) с  $y = 3$  (рисунок 97). При  $y = 4$  моноклинный характер структуры становится очевидным. Замещение  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.053\text{Å}$ ) на  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.066\text{Å}$ ) [49] приводит к увеличению объема элементарной ячейки, в то время как замена  $\text{Mo}^{(\text{VI})}$  -  $\text{W}^{(\text{VI})}$  незначительно уменьшает объем элементарной ячейки, так как радиусы молибдена и вольфрама практически одинаковы ( $r(\text{Mo}^{6+})=0.41\text{Å}$ ,  $r(\text{W}^{6+})=0.42\text{Å}$ ). Кроме рефлексов шеелитоподобной структуры, в малоугловой области рентгенограмм всех твердых растворов

$\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы, выделенные на рисунке 97.

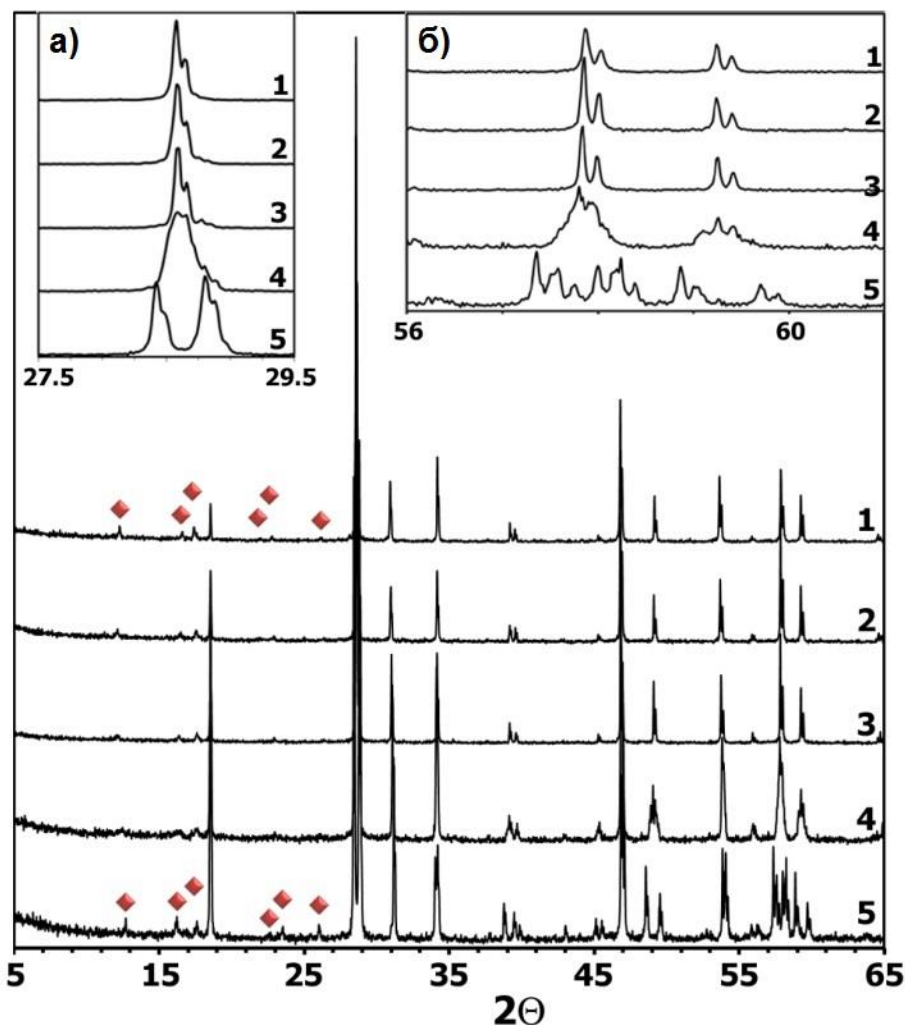


Рисунок 97 – Фрагменты рентгенограмм  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $y = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5)) в интервалах  $2\theta$  5-60°, 27.5-29.5° (а) и 56-62° (б). Ромбами показаны сверхструктурные рефлексы.

#### 5.4.2. Электронная дифракция

На рисунке 98 представлены  $[001]^*$  и  $[100]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{CaEu}_2\text{B}(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ). Наличие дополнительных рефлексов, как и в случае ранее изученных катион-дефицитных шеелитов, свидетельствует о несоразмерно-модулированном  $(3+n)$ -мерном характере структур  $\text{CaR}_2(\text{BO}_4)_4$ .

Общий вид  $[001]^*$  изображения ЭД для  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 98а) практически не отличается от  $[001]^*$  изображений для  $\text{Na}_{2/7}\text{R}_{4/7}\text{MoO}_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}$ ) (рисунки 79 и 92б). Однако вращение образца  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  вокруг направления

[00/] привело к исчезновению четных рефлексов  $00l$ :  $l \neq 4n$ , запрещенных условиями погасания в симметрии  $I4_1/a$ , но наблюдаемых на  $[100]^*$  изображении ЭД. Исчезновение этих рефлексов, в отличие от структуры  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ , обусловлено явлением двойной дифракции, и, таким образом, суперпространственные группы отличны для структур  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ .

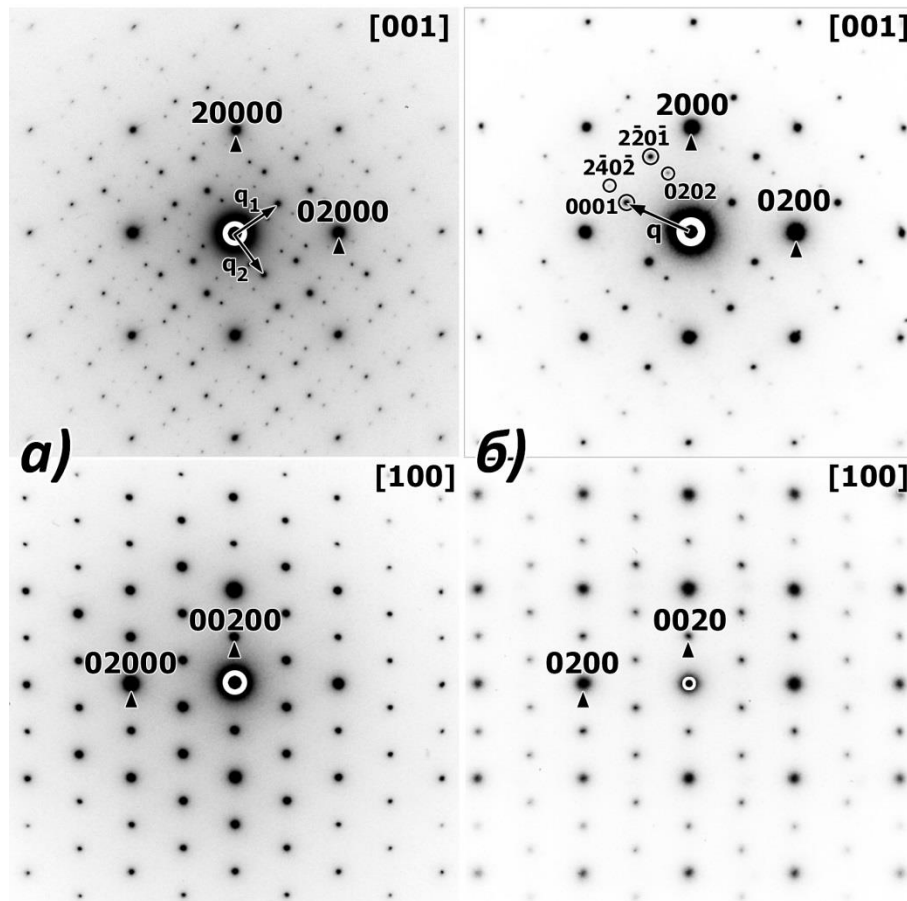


Рисунок 98 –  $[001]^*$  и  $[100]^*$  изображения электронной дифракции для  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$  (б)).

Индексирование изображений ЭД, так же как в случае  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ , сделано только с использованием индексов  $hklmn$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$  с векторами модуляции  $\mathbf{q}_1 \approx 0.54\mathbf{a}^* + 0.82\mathbf{b}^*$  и  $\mathbf{q}_2 \approx -0.82\mathbf{a}^* + 0.54\mathbf{b}^*$ . Рефлексы  $m, n = 0$  и  $m, n \neq 0$  отвечают основным и сателлитным рефлексам, соответственно. Так как компоненты векторов модуляции значительно отличаются от рациональных значений, то структуру  $\text{CaEu}_2\Box(\text{MoO}_4)_4$  следует рассматривать как несоразмерно модулированную. Условия погасания  $hklmn$ :

$h + k + l = 2n$  и  $hk0mn$ :  $h, k = 2n$  соответствуют 3-мерной пространственной группе  $I4_1/a$  для основной структуры. Отсутствие погасаний для спутанных рефлексов и 3-мерная пространственная группа  $I4_1/a$  для основной структуры соответствуют (3+2)-мерной суперпространственной группе  $I4_1/a (\alpha, \beta, 0)00(-\beta, \alpha, 0)00$  (88.2.59.1 в таблицах Stokes - Campbell - van Smaalen [214]).

В отличие от  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ , на изображениях ЭД для  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  наблюдается значительно меньшее количество сверхструктурных рефлексов (рисунок 98б). [001]\* изображение ЭД  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  практически не отличается от данных электронной дифракции, полученных для изученных ранее  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  (рисунок 72) и  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$  (рисунок 90) с несоразмерно-модулированной (3+1)-мерной структурой. Таким образом, индцирование изображений электронной дифракции  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , так же как в случае  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$ , сделано только с использованием индексов  $hklm$ , задаваемых дифракционным вектором  $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 0.58(2)\mathbf{a}^* - 1.221(8)\mathbf{b}^*$ . Условия погасания  $hklm$ :  $h + k + l = 2n$  и  $hk0m$ :  $h, k = 2n$  соответствуют, как и в случае  $\text{Ag}_{1/8}\text{Pr}_{5/8}\text{MoO}_4$ , (3+1)D суперпространственной группе  $I2/b(\alpha, \beta, 0)00$  (15.1.4. в таблицах Stokes - Campbell - van Smaalen,  $B2/b(\alpha\beta 0)00$  в стандартной установке [214]).

#### 5.4.3. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ по данным электронной дифракции с прецессией электронного пучка (PED)

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

Данный метод позволил выделить 457 рефлексов, среди которых 51 сателлитных рефлексов  $hk0l$ , с разрешением  $0.5\text{\AA}$ .

Упорядочение катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и катионных вакансий в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  было смоделировано при помощи ступенчатой функции модуляции заселенности (функции Кренеля) для распределения катионов. Согласно данным по элементному составу, ширина доменов для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и катионных вакансий составляет  $1/4$ ,  $1/2$  и  $1/4$ , соответственно. В зависимости от расположения центров доменов ( $x_4^0$ ) вдоль оси  $a_4$ , так называемой четвертой координатной оси в (3+1)-мерном суперпространстве, возможно определить несколько моделей структуры. Наиболее оптимальное уточнение (с наименьшим R-фактором) было достигнуто при использовании модели, в которой домены, соответствующие катионным вакансиям, расположены при  $x_4^0 = 1/2$  и окружены двумя доменами Ca ( $x_4^0 = 5/16$  и  $x_4^0 = 11/16$ ;  $\Delta = 1/8$ ) и доменом Eu при  $x_4^0 = 0$  (рисунок 99).

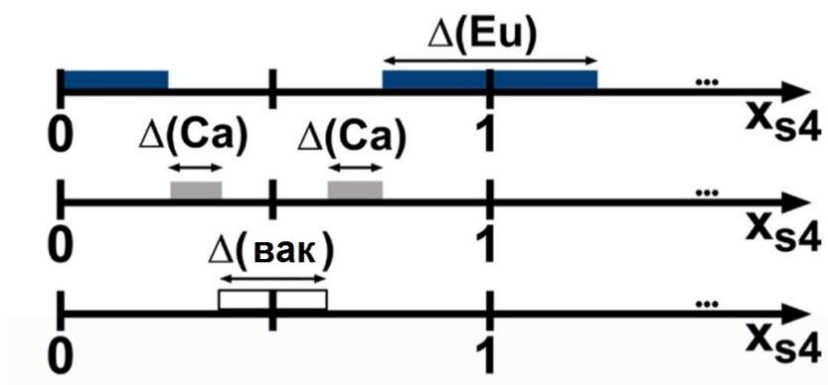


Рисунок 99 – Схема доменов в суперпространстве: домены вакансий с центром  $x_4^0 = 1/2$  и длиной  $\Delta = 1/4$  окружены доменами Ca ( $x_4^0 = 5/16$  и  $x_4^0 = 11/16$ ;  $\Delta = 1/8$ ) и Eu с ( $x_4^0 = 0$  и  $\Delta = 1/2$ ).

Данная модель с использованием ступенчатой функции подразумевает полное упорядочение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в модулированной структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ . Тем не менее, частичное упорядочение возможно, так как катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  мало отличаются по размеру:  $r(\text{Eu}^{3+}) = 1.066\text{\AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.12\text{\AA}$ . Частичное упорядочение катионов в A-подрешетке шеелита ранее обнаружено в структуре  $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (раздел 4), однако ограниченное количество наблюдаемых сателлитных рефлексов не позволяет использовать гармонические функции для

описания модуляций смещения атомов. Первое уточнение было выполнено в модели «жесткого тела» для тетраэдров  $WO_4$ . Последующие уточнения использовали более мягкие ограничения на расстояния W-O, что позволило уточнить атомные координаты W и O. Параметр атомного смещения был определен как  $U_{\text{изо.}} = -0.0073(5) \text{ \AA}^2$ . Небольшое отрицательное значение данного коэффициента можно отнести к остаточным воздействиям динамического рассеяния на интенсивность в области высоких углов. Уточнения завершены при достижении коэффициента  $R_{\text{all}} = 0.179$ , что является хорошим показателем в Таблица 22 – Условия эксперимента и результаты определения структуры  $CaEu_2(WO_4)_4$  методом дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

Формула	$CaEu_2\Box(WO_4)_4$
Пр.гр.	$I2/b(\alpha\beta 0)00$
a, Å	5.2365(2)
b, Å	5.2629(2)
c, Å	11.4547(4)
$\gamma$ , °	91.152(2)
<b>q</b>	$0.5615(3)\mathbf{a}^* - 1.2291(4)\mathbf{b}^*$
V, Å <sup>3</sup>	315.62(2)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7.024
Z	1
Излучение	Электроны, $\lambda = 0.025\text{ \AA}$
Количество рефлексов	457
Область $\theta$ , мин., макс., °	0.13, 1.48
Количество определяемых параметров	17
$R_F$ (все, основные, сателлитные 1-ого порядка)	0.179, 0.167, 0.338

методе дифракции электронов с прецессией электронного пучка. Значение  $R$ -фактора для основных рефлексов составило  $R_{\text{all}}(\text{основные}) = 0.167$ , в то время как для сателлитных рефлексов это значение было значительно больше  $R_{\text{all}}(\text{сателлиты}) = 0.338$ . Полученные значения  $R$ -факторов, достаточно высокие в случае использования рентгеновского излучения, являются нормальными при уточнении структуры по методу дифракции электронов с прецессией электронного пучка (PED), так как относительное влияние динамического рассеяния для сателлитных

рефлексов более существенно, чем в случае более сильных основных рефлексов. Результаты определения структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  представлены в таблице 22. Межатомные расстояния и атомные параметры в этой структуре представлены в таблицах П24-П25 в Приложении 1. Вследствие небольшого количества сателлитных рефлексов амплитуды функции модуляций смещения атомов не учитывались.

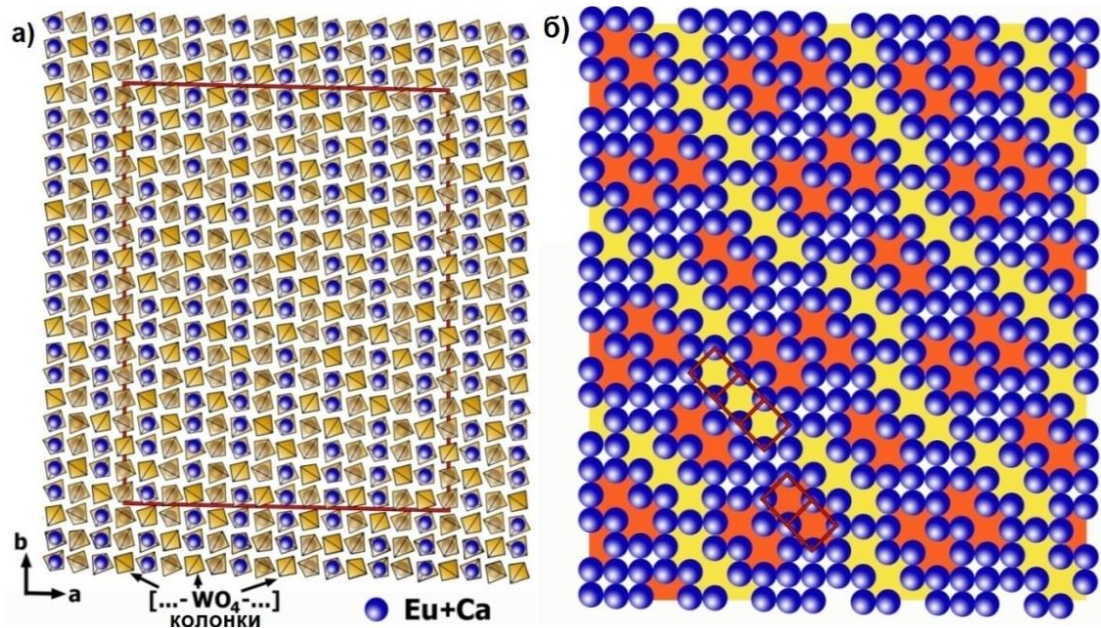


Рисунок 100 – Схема расположения тетраэдров  $\text{WO}_4$  и катионов  $\text{Eu}$  и  $\text{Ca}$  в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (красным выделен фрагмент  $7a \times 9b \times 1c$ ) (а), схема упорядочения катионных вакансий в структуре (б).

На рисунке 100 представлен фрагмент структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  размером  $7a \times 9b \times 1c$  с тетраэдрами  $\text{WO}_4$  и катионами  $\text{Eu}/\text{Ca}$ , полученный по данным рентгеноструктурного анализа. В структуре, в рамках использованной модели, наблюдается полное упорядочение катионных вакансий. При этом в структуре образуются «димеры» и «тримеры» (показанные оранжевым и желтым цветом) из колонок, содержащих катионные вакансии и построенных только из тетраэдров  $\text{WO}_4$ , соответственно.



#### 5.4.4. Определение структуры $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) по данным синхротронных экспериментов

Уточнение структур  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) проводили в программе JANA2006 [200-201] по рентгенограммам высокого разрешения, полученным на синхротронной линии ID31 (ESRF, г. Гренобль, Франция). Для проведения исследований образцы помещались в тонкостенный капилляр диаметром  $\sim 0.31$  мм, вращающийся при синхротронных экспериментах.

Для определения структуры использовали суперпространственные группы симметрии, параметры элементарных ячеек и вектора модуляций, определенные ранее по данным электронной дифракции (раздел 5.4.2). Модель модуляции заселенности катионами позиции  $A$  для моноклинной структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  построена при определении структуры по данным электронной дифракции с прецессией электронного пучка (раздел 5.4.3), однако из-за внутренних ограничений метода PED точный вид функции модуляции заселенности определить не удалось. Уточнение структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  методом Ритвельда по синхротронным рентгеновским проводили в трех моделях:

I) в модели, когда заселенность позиции  $A$  задавалась ступенчатыми функциями модуляции заселенности в предположении упорядочения катионов /вакансий и катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в соответствии с моделью по данным PED (рисунок 99);

II) в модели, когда заселенность позиции  $A$  задавалась ступенчатыми функциями модуляциями заселенности в предположении упорядочения катионов /вакансий и без упорядочения катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ;

III) в модели, когда заселенность позиции  $A$  задавалась двумя комплементарными гармоническими функциями в предположении упорядочения катионов/ вакансий и без упорядочения катионов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ .

Уточнение структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  в модели (I) привело к высоким значениям факторов достоверности ( $R_F$ (для основных рефлексов) = 0.049,  $R_F$ (для сателлитов 1-го порядка) = 0.104) и по этой причине было отвергнуто. Лучшее описание данных PED ступенчатыми функциями модуляциями заселенности, возможно, связано с

остаточными динамическими дифракционными эффектами, присущими PED и в результате завышающими интенсивности сателлитных рефлексов. Уточнение структуры в моделях (II) и (III) привело к примерно идентичным факторам достоверности ( $R_F$ (для основных рефлексов) = 0.036,  $R_F$ (для сателлитов 1-го порядка) = 0.075). Однако включение в уточнение сателлитов 2-го порядка приводит к значительной разнице между этими моделями. Уточнение экспериментальных данных в модели (II) со ступенчатыми функциями модуляциями заселенности привело к значительной разнице между экспериментальными и вычисленными интенсивностями для сателлитов 2-го порядка. Таким образом, окончательное уточнение структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  сделано в модели (III) с двумя комплементарными гармоническими функциями.

Кристаллографическая позиция шеелита А в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  содержит три позиции с разными факторами рассеяния (Eu, Ca и вакансии), поэтому вопрос о их влиянии на общую модуляцию плотности рассеяния в А-субячейке не решается однозначно. Принимая во внимание функцию модуляции заселенности, как  $p^\lambda = p_0^\lambda + p_1^\lambda \cos(2\pi x_4)$ ,  $x_4 = \mathbf{qr}^\lambda + t$  ( $\mathbf{r}^\lambda$  – позиция атома  $\lambda$  в базовой структуре,  $t$  – внутренняя координата), значения  $p_0$  для атомов Eu и Ca определяются непосредственно из дифракционного эксперимента, в то время как параметры  $p_1$  могут меняться в некотором интервале (подробнее в Приложении 2). Экспериментально определенная модуляция плотности рассеяния в позиции А согласуется только с антифазной модуляцией заселенности для атомов Eu и Ca. После анализа, приведенного в Приложении 2, значения  $p_0^{\text{Eu}} = 0.5$ ,  $p_0^{\text{Ca}} = 0.25$ ,  $p_1^{\text{Eu}} = 0.4433$  и  $p_1^{\text{Ca}} = -0.25$  использованы при уточнении структуры.

Похожая методология использована для уточнения структуры  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ . По сравнению с моноклинной структурой  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , структура  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  характеризуется тетрагональной симметрией и двумя связанными симметрией векторами модуляции (раздел 5.4.2). Моноклинное искажение и его отсутствие отчетливо наблюдается на рентгенограммах  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  и  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ , соответственно (рисунок 101). Присутствие на изображениях ЭД сателлитных рефлексов  $hklmn$  с  $|m|=1$  и  $|n|=1$  позволило сделать вывод о (3+2)-мерной

суперпространственной группе  $I4_1/a$   $(\alpha, \beta, 0)00(-\beta, \alpha, 0)00$  для структуры  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Однако на синхротронной рентгенограмме наблюдаются только два сателлита  $101\bar{1}1$  и  $200\bar{1}1$  с относительной интенсивностью  $\leq 0.05\%$ . Поэтому только волны модуляции, соответствующие  $|m|=1, |n|=0$  и  $|m|=0, |n|=1$  использовались при уточнении структуры.

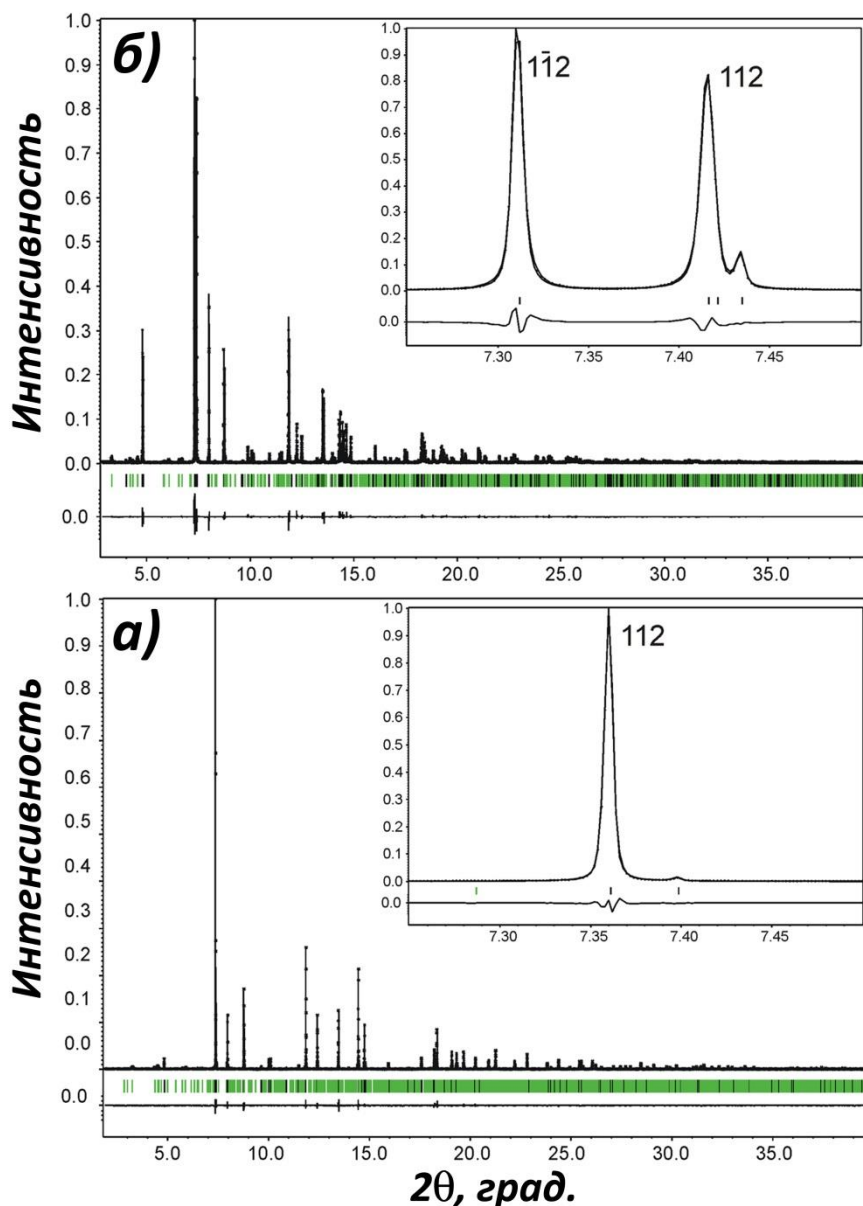


Рисунок 101 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм для несоразмерно модулированной структур  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}$  (а),  $\text{W}$ (б)). Во вставке показано раздвоение основного рефлекса 112 в моноклинном  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  и его отсутствие в тетрагональном  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).

Таблица 23 - Кристаллографические характеристики и результаты расшифровки несомерно модулированных структур  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  и  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ .

	$\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$	$\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$
Суперпр. гр.	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$I4_1/a(\alpha,\beta,0)00(-\beta,\alpha,0)00$
Параметры ячейки:		
$a, \text{Å}$	5.23873(1)	5.238672(7)
$b, \text{Å}$	5.26635(1)	
$c, \text{Å}$	11.46319(9)	11.54843(2)
$\gamma, \text{deg.}$	91.1511(2)	
$q_1$	$0.56153(6)\mathbf{a}^* + 0.7708(9)\mathbf{b}^*$	$0.55331(8)\mathbf{a}^* + 0.82068(9)\mathbf{b}^*$
$q_2$		$-0.82068(9)\mathbf{a}^* + 0.55331(8)\mathbf{b}^*$
Выч. плотность, $\text{г/см}^3$	7.011	5.152
Z	1	1
Излучение	Синхротронное, $\lambda = 0.39996\text{Å}$	
$2\theta$ интервал, шаг, гр.	$2 \leq 2\theta \leq 35; 0.002$	$2 \leq 2\theta \leq 40; 0.002$
$R_F$ (всех и основных рефлексов)	0.050, 0.036	0.061, 0.030
$R_F$ (спутников 1-го порядка)	0.075	0.099
$R_p, R_{wp}$	0.069, 0.089	0.082, 0.113

Полученные кристаллографические параметры соединений  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ), а также факторы достоверности приведены в таблице 23, атомные координаты, параметры позиционной модуляции и важнейшие межатомные расстояния в структуре этого соединения – в таблицах П26-П29 в Приложении 1. На рисунке 101 показаны фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных рентгенограмм  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ . Фрагменты  $ab$ -проекции структур  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  и  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  размерами  $7a \times 9b \times 1c$  и  $9a \times 9b \times 1c$ , соответственно, показаны на рисунке 102.

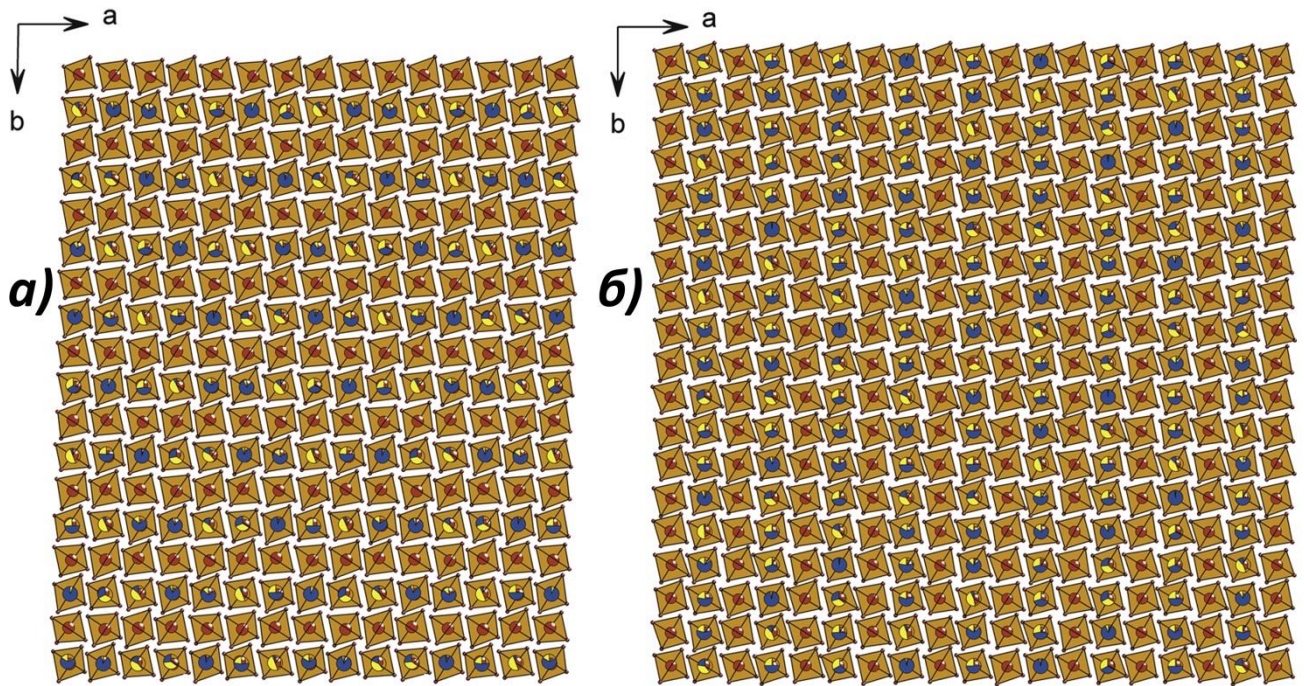


Рисунок 102 – Фрагменты  $ab$ -проекций аперiodических структур  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $7a \times 9b \times 1c$  (a) и  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $9a \times 9b \times 1c$ ) (б). Атомы  $B = \text{Mo}, \text{W}$  показаны коричневым цветом. Заселение А позиции атомами  $\text{Eu}$  (синие) и  $\text{Ca}$  (желтые) показано цветными секторами.

#### 5.4.5. Просвечивающая электронная микроскопия (HAADF-STEM) для $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ )

На рисунке 103 представлены  $[001]$  изображения сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, полученные в режиме центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах (HAADF-STEM), для образцов  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ).

На HAADF-STEM изображениях светлые точки соответствуют проекциям катионных колонок. Как уже отмечалось ранее (раздел 4.2.5), вдоль направления  $[001]$  катионы А и В в структурном типе шеелита  $\text{ABO}_4$  проецируются друг на друга, поэтому яркость точек соответствует среднему заряду ( $Z$ ) колонок [...- $\text{AO}_8$  -  $\text{BO}_4$ - ...]. Изображение HAADF-STEM для  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 103а) подтверждает, что данное соединение обладает  $(3+2)\text{D}$  несоразмерно модулированной структурой, поскольку волны модуляции распространяются вдоль двух перпендикулярных направлений во всех наблюдаемых областях, и оба вектора  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{q}_2$  наблюдаются на изображении. Изменение яркости точек для  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (рисунок 135b) также

соответствует (3+1)D характеру модуляции структуры, наблюдаемому по данным электронной дифракции. Данные уточнения структур  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) по синхротронным рентгеновским экспериментам высокого разрешения использованы для вычисления теоретических изображений HAADF-STEM в программе QSTEM 2.0. Сравнение вычисленных и экспериментальных изображений показало, что контрастность и яркость пятен на экспериментальном и теоретическом изображениях хорошо соответствуют друг другу, что свидетельствует о корректности определения структур.

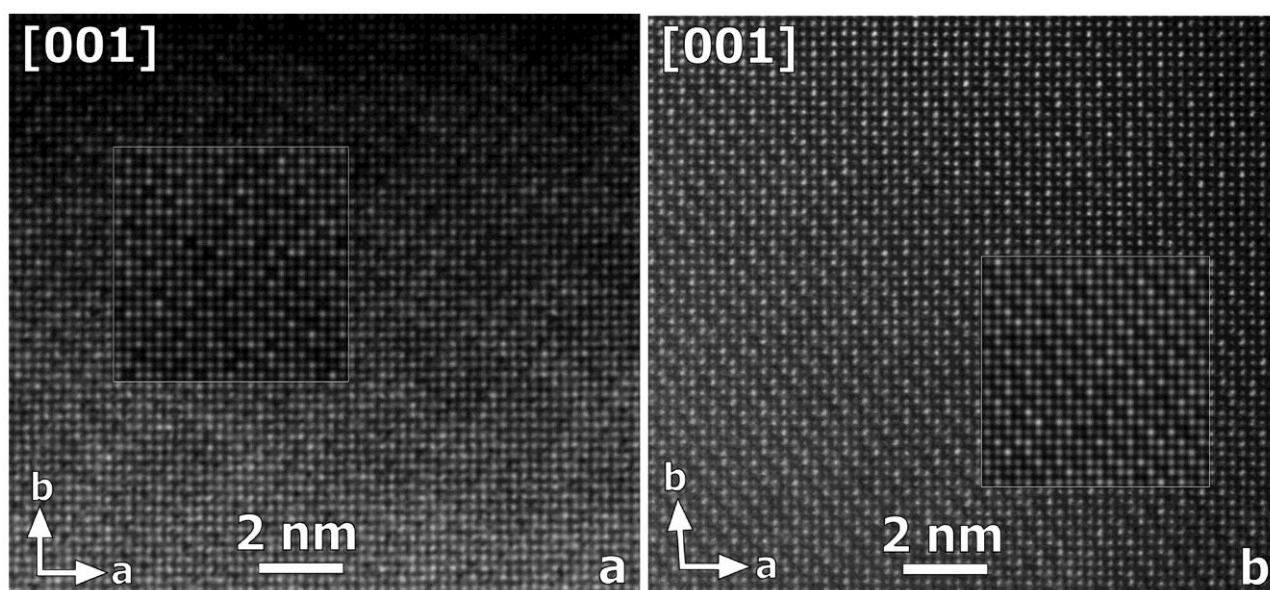


Рисунок 103– [001] HAADF-STEM изображения  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  (a) и  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (b).  
Вычисленные изображения показаны вставками для толщин 9.1 нм ( $B = \text{Mo}$ ) и 5.8 нм ( $B = \text{W}$ ).

#### 5.4.6. Влияние замещения анионов и катионов на строение твердых растворов $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{□}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ ) и соединений $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$ ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ )

Совместное использование синхротронной рентгеновской дифракции и методов просвечивающей электронной микроскопии для изучения структуры  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  выявило тенденции в изменении характера модулированных структур при замещении  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{W}^{6+}$ . Изученные 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 *A*- и *B*-подрешеток в структуре шеелита.

Изменение размера катиона в *A*-подрешетке шеелита при замещении  $Gd^{3+}$  ( $r = 1.053\text{\AA}$  [49]) на  $Eu^{3+}$  ( $r = 1.066\text{\AA}$  [49]) не влияет на характер модуляции, в то время как замещение  $Mo^{(VI)}$  на  $W^{(VI)}$  в *B*-подрешетке приводит к изменению характера модулированной структуры – с (3+2)-мерной на (3+1)-мерную. При этом радиусы  $Mo^{(VI)}$  и  $W^{(VI)}$  практически не отличаются ( $r(Mo^{(VI)}) = 0.41\text{\AA}$ ,  $r(W^{(VI)}) = 0.42\text{\AA}$  [49]).

Таким образом, ни размер катионов, ни заряд не являются единственной движущей силой для изменения характера модуляции. По-видимому, различное поведение  $Mo^{(VI)}$  и  $W^{(VI)}$  обусловлено различной их электроотрицательностью и, соответственно, различной их склонностью к образованию ковалентных связей с кислородом. Увеличение ковалентности некоторых связей  $Mo-O$  и  $W-O$  может компенсировать потерю вклада валентной связи (от соседней вакантной позиции в подрешетке *A*) в общей сумме валентных связей с атомами кислорода. Такой механизм предусматривается эффектом Яна-Теллера второго порядка (искажениями октаэдрических полиэдров  $Mo^{(VI)}$  и  $W^{(VI)}$ ).

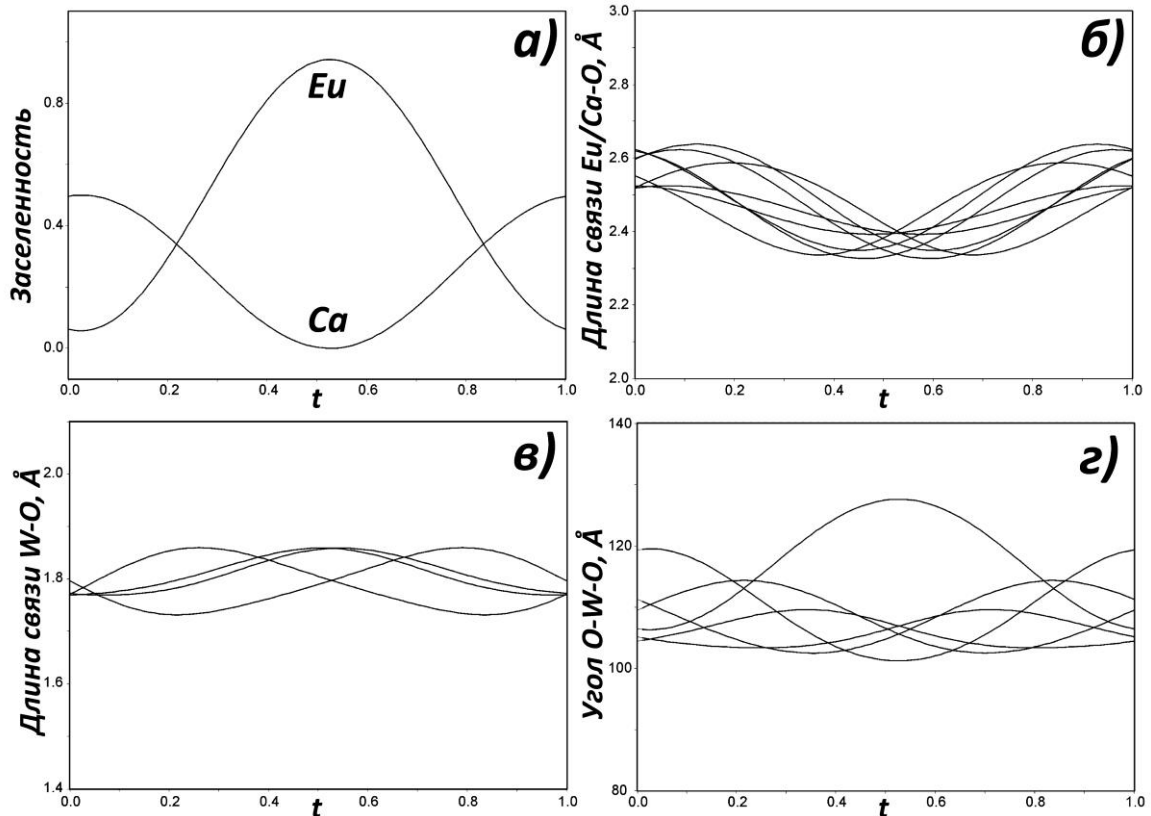


Рисунок 104 –  $t$ -зависимости заселенностей  $Eu/Ca$ , межатомных расстояний  $Eu/Ca-O$  и  $W-O$  и углов  $O-W-O$  в структуре  $CaEu_2(WO_4)_4$ .

Основные структурные параметры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  показаны на рисунке 104 в виде  $t$ -зависимостей заселенностей  $\text{Eu}/\text{Ca}$ , межатомных расстояний  $\text{Eu}/\text{Ca}-\text{O}$  и  $\text{W}-\text{O}$  и углов  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ , обеспечивающих всесторонний обзор изменения параметров в различных элементарных ячейках основной структуры [227]. Волны модуляции заселенности для атомов  $\text{Eu}$  и  $\text{Ca}$  демонстрируют свое антифазное поведение, достигая максимальных значений при  $t = 1/2$  и  $t = 0$  (рисунок 104а). Межатомные расстояния  $\text{Eu}/\text{Ca}-\text{O}$  в полиэдре  $\text{AO}_8$  изменяются в интервале  $\sim 0.3\text{\AA}$  (рисунок 104б и таблице П27 в Приложении 1). Следует отметить, что все восемь расстояний  $\text{A}-\text{O}$  изменяются почти одновременно, достигая минимума в  $t = 1/2$ , где позиция  $\text{A}$  занята катионами  $\text{Eu}^{3+}$  в соответствии с размерами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}}(\text{Eu}) = 1.066\text{\AA}$  и  $r_{\text{VIII}}(\text{Ca}^{2+}) = 1.12\text{\AA}$ ) [49]. В  $\text{W}-\text{O}$  межатомные расстояния в тетраэдрах  $\text{WO}_4$  меняются значительно меньше по сравнению с расстояниями  $\text{A}-\text{O}$  и демонстрируют максимальный разброс  $\sim 0.13\text{\AA}$  (рисунок 104в и таблица П27 в Приложении 1), что недостаточно для компенсации изменений в расстояниях  $\text{A}-\text{O}$ . Компенсация может достигаться: 1) за счет поворота и перемещения тетраэдров  $\text{WO}_4$  в целом или 2) за счет изменения углов  $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ .

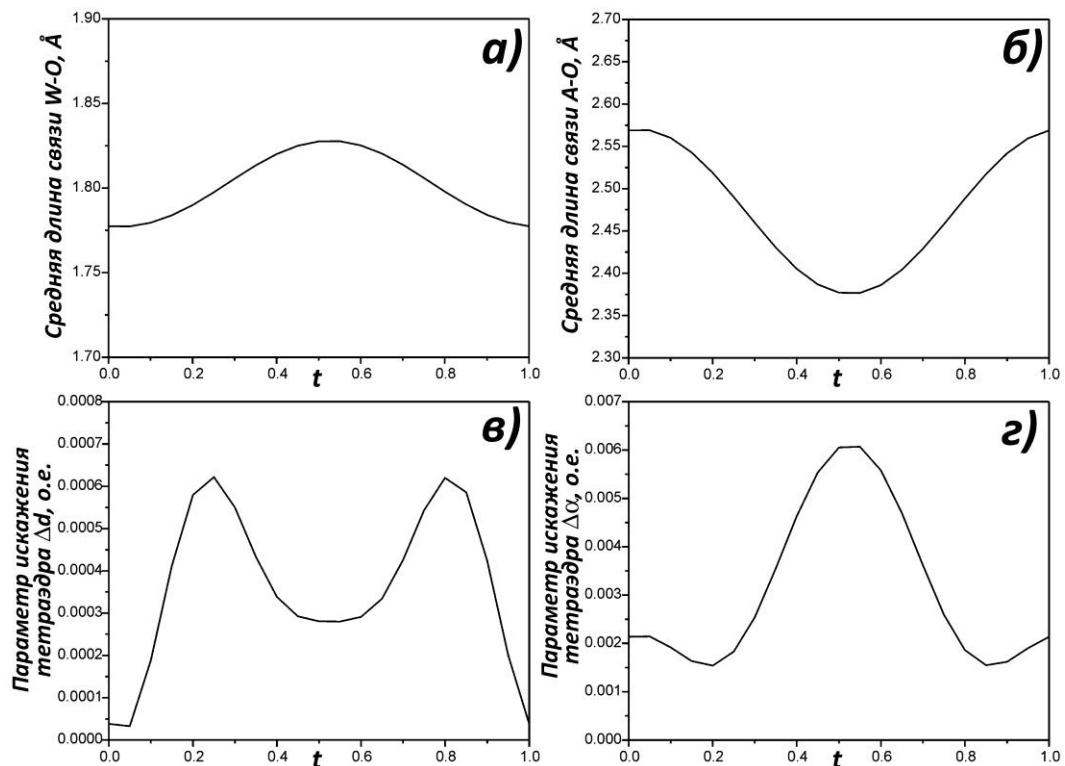


Рисунок 105 –  $t$ -зависимости средних межатомных расстояний  $\text{Eu}/\text{Ca}-\text{O}$  и  $\text{W}-\text{O}$ , параметров искажения тетраэдра  $\Delta d$  и  $\Delta\alpha$  в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ .



Для проверки первого варианта компенсации структуру  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  уточнили в приближении «жесткого тела», когда смещение и вращение тетраэдра  $\text{WO}_4$  в целом гармонически модулирует с сохранением межатомных расстояний и углов в тетраэдре, как в «средней» структуре. Уточнение структуры в данной модели привело к ухудшению  $R$ -факторов ( $R_F$ (для основных рефлексов) = 0.037,  $R_F$ (для сателлитов 1-го порядка) = 0.078) и большим значениям параметров атомного смещения для атомов кислорода ( $U_{\text{изо.}} = 0.023(1)\text{\AA}^2$ ). И хотя результаты обоих уточнений, как в модели «жесткого тела», так и без связывания геометрии тетраэдров, мало отличаются, результаты модели без связывания геометрии приняли, как более корректные. Данный вывод подтвердили анализом упорядочения катионных вакансий в шеелитоподобной структуре типа  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  [228]. В этой структуре разброс межатомных расстояний W-O составляет 0.08 - 0.09 Å и незначительно отличается от разброса расстояний W-O в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ . Углы O-W-O в структуре  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  значительно отклоняются от идеального угла в тетраэдре  $\text{WO}_4$ , равного  $109.5^\circ$ , и находятся в интервале  $103 - 121^\circ$ , что также сравнимо с изменением углов в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  (рисунок 104z).

$t$ -зависимости интегральных структурных параметров показаны на рисунке 105. Зависимости средних расстояний Eu/Ca-O и W-O демонстрируют антифазное поведение (рисунки 104a,б). Увеличение заселенности позиции А катионами  $\text{Eu}^{3+}$  вызывает значительное сокращение средних расстояний Eu/Ca-O и сопровождается увеличением средних расстояний W-O, что согласуется с меньшим ионным радиусом катионов  $\text{Eu}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}}(\text{Eu}^{3+}) = 1.066\text{\AA}$  и  $r_{\text{VIII}}(\text{Ca}^{2+}) = 1.12\text{\AA}$ ) [49]). Увеличение средней длины связи W-O почти в четыре раза меньше, чем сокращение расстояния Eu/Ca-O и не может полностью компенсировать это удлинение. Результаты анализ искажения  $\text{WO}_4$  с параметрами искажения тетраэдров  $\Delta d$  и  $\Delta\alpha$ , характеризующими отклонения межатомных расстояний W-O от соответствующих средних значений и углов O-W-O от идеального угла, показаны на рисунке 104в,г. Параметры  $\Delta d$  и  $\Delta\alpha$  определены как:

$$\Delta d = 1/4 \sum_{n=1-4} [(d_n - d)/d]^2,$$

$$\Delta\alpha = 1/6 \sum_{n=1-6} [(\alpha_n - \alpha)/\alpha]^2,$$

где  $d_n$  - индивидуальное расстояние W-O,  $d$  - средняя длина связи W-O,  $\alpha_n$  - индивидуальный угол O-W-O и  $\alpha$  - идеальный тетраэдрический угол.

Как видно на рисунке 104г, максимальное угловое искажение тетраэдра  $WO_4$  наблюдается при максимальной степени заселения позиции А катионами  $Eu^{3+}$ . В то же время максимальный разброс расстояний W-O происходит при минимальном угловом искажении, что свидетельствует о том, что поведение тетраэдров  $WO_4$  далеко от «жесткого тела». Структура  $CaEu_2(WO_4)_4$  компенсирует изменение размера и заряда катионов в позиции А через деформацию тетраэдров  $WO_4$ , которая происходит в противофазном чередовании двух режимов искажения: через удлинение связей W-O или изменение углов O-W-O.

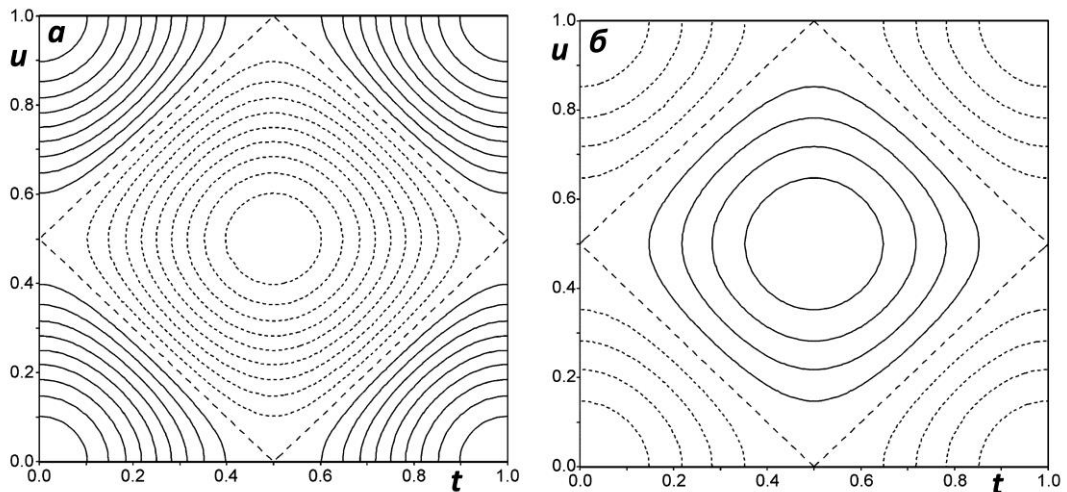


Рисунок 106 –  $tu$ -зависимости заселенностей  $Eu/Ca$  в структуре  $CaEu_2(MoO_4)_4$ . Заселенность  $Eu$  (а) изменяется от 0 до 1 (сплошные и точечно-пунктирные линии соответствуют заселенности  $> 1/2$  и  $< 1/2$ , соответственно; пунктирные заселенности  $1/2$ ), заселенность  $Ca$  (б) изменяется от 0 до  $1/2$  (сплошные и точечно-пунктирные линии соответствуют заселенности  $> 1/4$  и  $< 1/4$ , соответственно; пунктирные заселенности  $1/4$ ).

Похожие тенденции наблюдаются и для структуры  $CaEu_2(MoO_4)_4$ . Степени заселенности позиции А катионами  $Eu^{3+}$  и  $Ca^{2+}$  также демонстрируют свое антифазное поведение (рисунок 106). Расстояния А-О различаются существенно, будучи наименьшими в ячейках с высокой степенью заселения позиции А

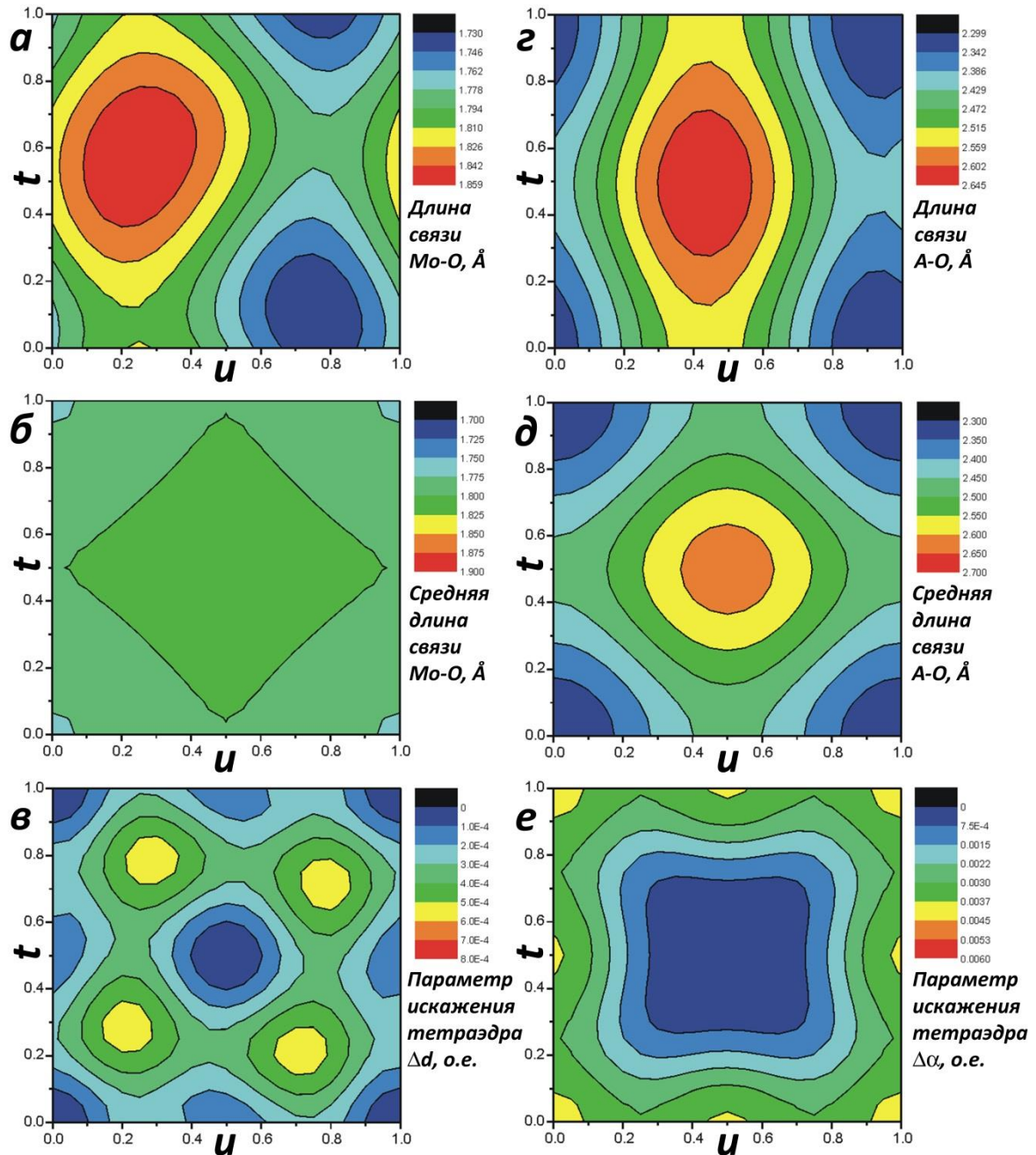


Рисунок 107 –  $tu$ -зависимости межатомных расстояний Mo-O (а), Eu/Ca-O (г), средние расстояния Mo-O (б) и Eu/Ca-O (д), параметры искажения тетраэдров  $\text{MoO}_4$   $\Delta d$  (в) и  $\Delta \alpha$  (е) в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ .

катионами  $\text{Eu}^{3+}$  и наибольшими в случае катионов  $\text{Ca}^{2+}$  или вакансий (рисунки 106г,д). Тетраэдры  $\text{MoO}_4$ , так же как и  $\text{WO}_4$ , не ведут себя как «жесткие» структурные единицы: вариация межатомных расстояний Mo-O сравнима с W-O (рисунок 107а и таблица П29 в Приложении 1). Изменение среднего расстояния Mo-O (рисунок 107б и таблица П29 в Приложении 1) значительно меньше, чем

вариация среднего расстояния А-О (рисунок 107д). Изменение параметров тетраэдрического искажения  $\Delta d$  и  $\Delta\alpha$  для  $\text{MoO}_4$  в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$  показывает аналогичную с  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  тенденцию. Наименьшее удлинение связей Мо-О (минимальное значение  $\Delta d$ ) наблюдается в случае элементарных ячеек с высоким содержанием катионов  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Ca}^{2+}$  (рисунок 107в), а наибольшее искажение углов О-Мо-О (наибольшее  $\Delta\alpha$ ) для ячеек с высокой концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 107е).

Подобное поведение тетраэдрических групп  $\text{VO}_4$  также наблюдалось в других шеелитах с несоразмерно-модулированной структурой, исследованных ранее в данной работе. Наблюдающиеся минимумы и максимумы для расстояний В-О и углов О-В-О в шеелитах показывают, что явление «жесткость» связей В-О и «изгиб» углов О-В-О также значительны для данных структур. Жесткость связей В-О в тетраэдрических группах  $\text{VO}_4^{2-}$  варьируется в зависимости от типа структуры и катионного упорядочения в подрешетке А структуры шеелита, и таким образом меняющаяся геометрия тетраэдрических групп  $\text{VO}_4$  компенсирует взаимодействия между различными упорядочениями в А-подрешетке и изменение характера модуляции.

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

Как было отмечено в литературном обзоре, в общем виде структуры соединений  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = \text{p.z.э.}$ ) можно разделить на два типа: шеелитоподобные и нешеелитоподобные. Для шеелитоподобных структур  $R_2(MoO_4)_3$ , которые лучше представлять как  $R_2\square(MoO_4)_3$  ( $\square$  - катионная вакансия), известны четыре варианта кристаллизации: 1) тетрагональная структура (пр.гр.  $I4_1/a$ ) [109-112, 229] со статистическим распределением катионов и вакансий по позициям структуры; 2) моноклинная (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой  $La_2(MoO_4)_3$  с упорядочением вакансий в катионной подрешетке вдоль направления (100) [113]; 3) моноклинная (пр.гр.  $C2/c$ ) со структурой  $Eu_2(WO_4)_3$  (обычно обозначаемая как  $\alpha$ -модификация) с упорядочением вакансий в катионной подрешетке вдоль направления (110) [115-118]; 4) моноклинная с несоразмерно модулированной структурой  $Pr_2(MoO_4)_3$  (пр.гр.  $I2/b(\alpha\beta)00$ ) [119]. Для нешеелитоподобных структур для соединений  $R_2(MoO_4)_3$  известны три варианта: 1) ромбическая  $\beta'$ -фаза со свойствами сегнетоэлектрика-сегнетоэластика (пр.гр.  $Pba2$ ) [120-121]; 2) тетрагональная  $\beta$ -фаза со свойствами параэлектрика-параэластика (пр.гр.  $P\bar{4}2_1m$ ) [121]; 3) ромбическая (пр.гр.  $Pbcn$ ) со структурой  $Sc_2(WO_4)_3$  [122-123].

### 5.5.1. Температурные и нелинейно-оптические свойства $R_2(MoO_4)_3$ ( $R = Gd, Eu, Sm$ )

Температурное поведение молибдатов  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ), полученных при 1023 К, исследовано методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в последовательном цикле нагревание-охлаждение. На рисунке 108 приведены фрагменты кривых ДСК для  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ). Наличие на кривых нагревания (рисунок 108) единственного минимума при температурах 1214.8 К (Gd), 1201.7 К (Eu) и 1221.1 К (Sm) свидетельствует о наличии у  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ) эндотермических фазовых переходов первого рода, соответствующих переходу из моноклинной  $\alpha$ -фазы в ромбическую (тетрагональную)  $\beta'$ ( $\beta$ )-модификацию. Однако, в отличие от  $Gd_2(MoO_4)_3$  (рисунок 108а), для  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Eu, Sm$ ) на ДСК кривых охлаждения характерно присутствие максимума при температурах 1035.8 К и 1084.3 К для Eu и Sm,

соответственно (рисунок 108б,в). Отсутствие на кривой охлаждения для  $Gd_2(MoO_4)_3$  ярко выраженных тепловых эффектов свидетельствует о необратимости эндотермического  $\alpha \rightarrow \beta'$  ( $\beta$ ) фазового перехода 1-го рода для данного соединения, в отличие от  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Eu, Sm$ ), для которых аналогичный по характеру переход из моноклинной  $\alpha$ -фазы в  $\beta'$  ( $\beta$ )-модификацию является обратимым. Согласно данным термогравиметрии (ТГ), при нагревании для всех соединений наблюдалась незначительная потеря массы (менее 0.5%).

Исследование нелинейно-оптических свойств  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ) проведено методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Отсутствие заметного сигнала ГВГ ( $<0.02$ ) для  $\alpha$ -фаз  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu, Sm$ ) свидетельствовало о наличии центра симметрии в структуре этих соединений и подтвердило выбор моноклинной пространственной группы ( $C2/c$ ) для  $\alpha$ -фаз со структурой  $Eu_2(WO_4)_3$ . Сигнал ГВГ для аналогичных ромбических  $\beta'$ -фаз оказался отличным от нуля и соответствовал  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2) \sim 53$  (Sm),  $\sim 70$  (Eu),  $\sim 68$  (Gd), что подтвердило отсутствие центра симметрии в их структурах и согласовывалось с выбором полярной пространственной группы  $Pba2$ .

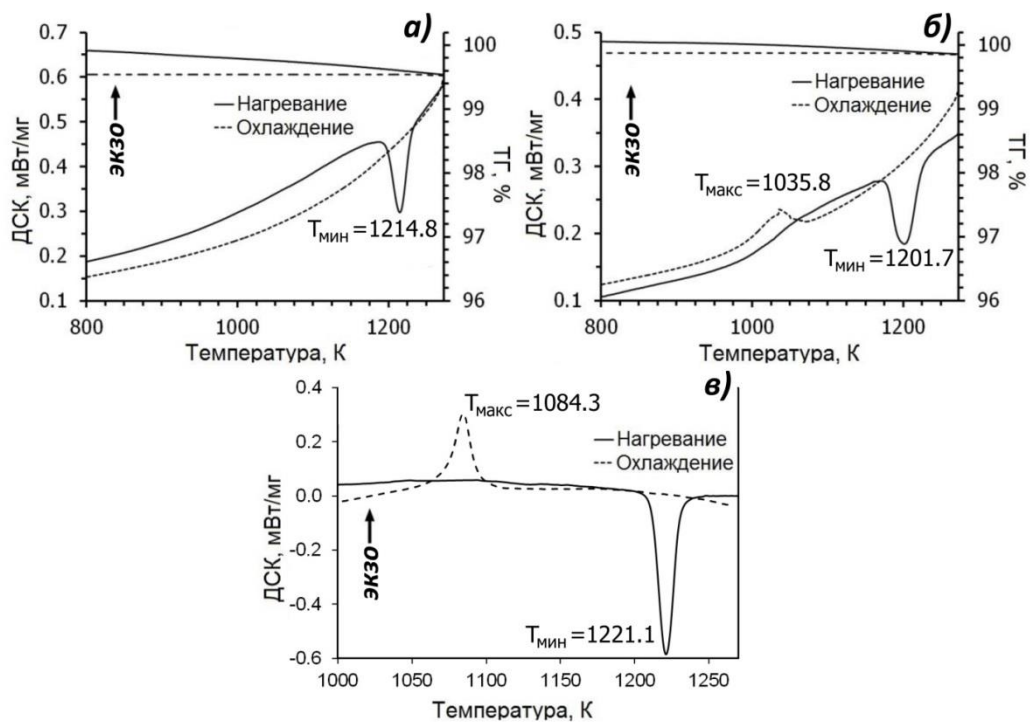


Рисунок 108 – Фрагменты ДСК кривых для  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd(a), Eu(б), Sm(в)$ ) в последовательном цикле нагревание-охлаждение и кривой ТГ.

### 5.5.2. Рентгеновская дифракция

На рисунках 109 приведены рентгенограммы молибдатов  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ), полученных в различных условиях (при температурах отжига 1023 и 1293 К, с последующим охлаждением из температуры 1293 К в различных условиях). В отличие от  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , увеличение температуры синтеза и медленное охлаждение  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  не приводит к образованию из моноклинной  $\alpha$ -фазы ромбической  $\beta'$ -модификации. Данная модификация может быть получена только резким охлаждением (закаливанием)  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  из температуры 1293 К в комнатную температуру.

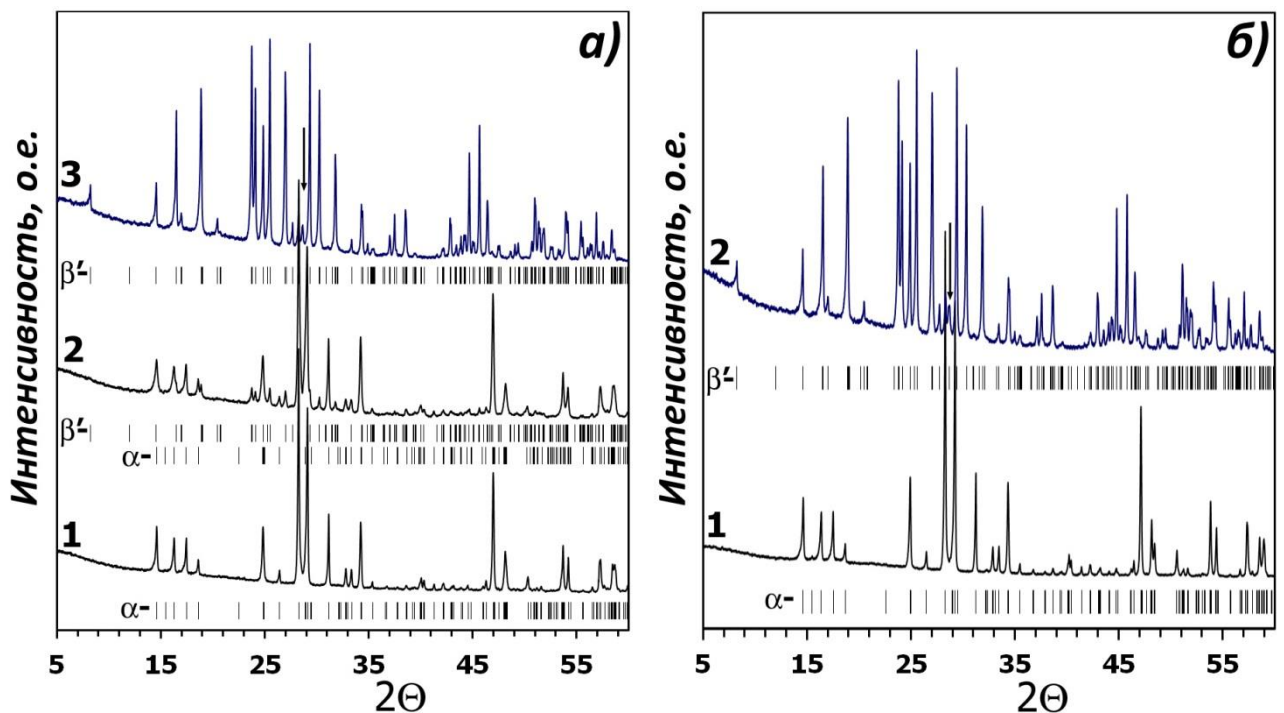


Рисунок 109 – Фрагменты рентгенограмм  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Eu}$ (а),  $\text{Gd}$ (б)), полученных при 1023 К (1), 1293 К (2) и 1293 К с последующим закаливанием (3) (штрихами показаны положения Брэгговских рефлексов для  $\alpha$ - и  $\beta'$ -фаз, рефлексы примесных фаз  $R_2\text{O}_3$  показаны стрелкой).

Таким образом, данные рентгенофазового анализа подтвердили сделанный ранее вывод (раздел 5.5.1) об обратимости фазового перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta'$  для  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ). Присутствие на рентгенограммах  $\beta'$ - $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$ ,  $\text{Eu}$ ) рефлексов соответствующих оксидов  $R_2\text{O}_3$  указывает на частичное разложение молибдатов с последующей возгонкой  $\text{MoO}_3$ , что наблюдалось на кривых ТГ (рисунок 108). Рентгенографические исследования  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$ ,  $\text{Sm}$ ;

$0 \leq x \leq 2$ ), полученных при температуре 1023 К и 1293 К с последующим закаливанием, показали их изоструктурность моноклинной  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (пр. гр.  $C2/c$ ) и ромбической  $\beta'$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (пр. гр.  $Pba2$ ), соответственно. Медленное охлаждение  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  с 1293 К в режиме остывания муфельной печи привело к образованию смеси  $\alpha$ - и  $\beta'$ -модификаций (рисунок 109а). Результаты рентгенографических исследований по выявлению влияния условий получения на структуры твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Результаты рентгенофазового анализа для твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ), полученных в различных условиях синтеза.

Твердые растворы	Условия получения	Структура
<b><math>\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3</math></b>		
$0 \leq x \leq 2$	T = 1023 К с медленным охлаждением	моноклинная $\alpha$ -фаза
$0 \leq x \leq 1$	T = 1293 К с медленным охлаждением	ромбическая $\beta'$ -фаза
$1 < x \leq 2$	T = 1293 К с медленным охлаждением	моноклинная $\alpha$ -фаза + ромбическая $\beta'$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К с закаливанием	ромбическая $\beta'$ -фаза
<b><math>\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3</math></b>		
$0 \leq x \leq 2$	T = 1023 К с медленным охлаждением	моноклинная $\alpha$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К с медленным охлаждением	моноклинная $\alpha$ -фаза + ромбическая $\beta'$ -фаза
$0 \leq x \leq 2$	T = 1293 К с закаливанием	ромбическая $\beta'$ -фаза

Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ ), определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля в программе JANA2006, приведены в таблицах 25-26. Как видно из таблиц 25-26, замещение  $\text{Gd}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.053 \text{ \AA}$  [49]) на  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.066 \text{ \AA}$  [49]) в  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $\text{Eu}^{3+}$  на  $\text{Sm}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.079 \text{ \AA}$  [49]) в  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  приводит к увеличению параметров элементарной ячейки. Следует отметить, что для всех изученных твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , независимо от значения  $x$ , при фазовом переходе из  $\alpha$ - в



$\beta'$ -фазу происходит значительное увеличение объема элементарной ячейки (~24%).

### 5.5.3. Электронная дифракция

$[100]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[\bar{1}01]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рисунке 110. Данные изображения электронной дифракции могут быть полностью проиндицированы в пр. гр.  $C2/c$  с параметрами элементарной ячейки, представленными таблице 25.

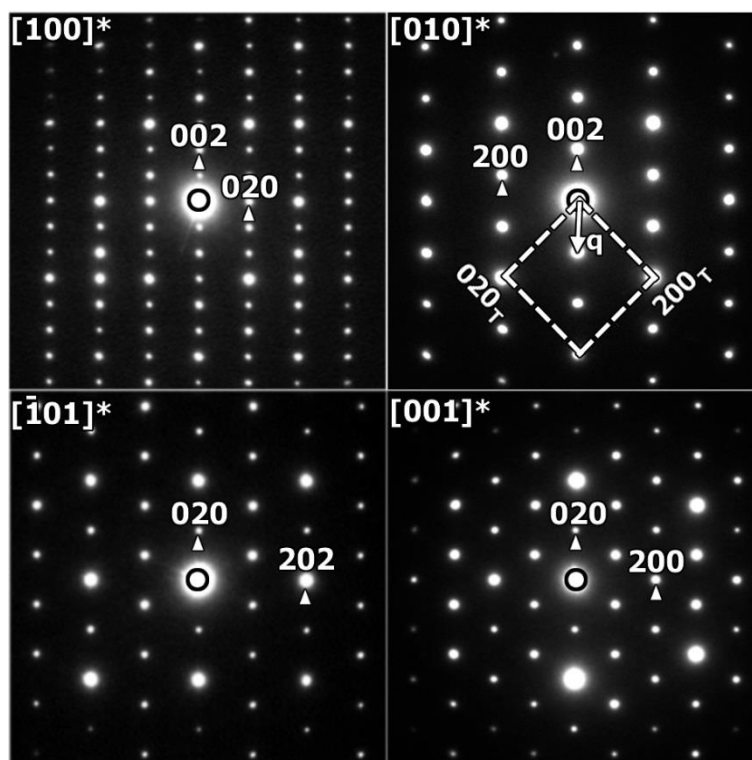


Рисунок 110 -  $[100]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[\bar{1}01]^*$  и  $[001]^*$  изображения электронной дифракции для  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Рефлексы на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции соответствуют условиям погасания  $hk0$ :  $h + k = 2n$ , определяющим  $C$ -центрировку элементарной ячейки. На  $[001]^*$  изображении электронной дифракции наблюдаются нечетные рефлексы  $00l$ :  $l \neq 2n$ , запрещенные симметрией  $C2/c$ . При вращении образца вокруг направления  $[00/]$  интенсивность данных рефлексов постепенно уменьшается до полного их исчезновения на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции. Исчезновение данных рефлексов при вращении свидетельствует о том, что

Таблица 25 – Параметры элементарных ячеек  $\alpha$ - $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ )  
(пр. гр.  $C2/c, Z=4$ ), определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля.

<b>R</b>	<b>x</b>	<b>a, Å</b>	<b>b, Å</b>	<b>c, Å</b>	<b><math>\beta</math>, deg.</b>	<b>V, Å<sup>3</sup></b>	<b>Лит-ра</b>
Gd	0	7.5465(1)	11.4364(1)	11.4639(1)	109.324(1)	933.66(1)	
Gd	0	7.575	11.436	11.424	109.28	934.1	[115]
Gd	0.25	7.5467(1)	11.4417(1)	11.4719(1)	109.309(1)	934.84(2)	
Gd	0.50	7.5488(1)	11.4419(1)	11.4734(1)	109.326(1)	935.15(2)	
Gd	0.75	7.5499(1)	11.4491(1)	11.4820(1)	109.315(1)	936.63(3)	
Gd	1	7.5499(1)	11.4491(1)	11.4820(2)	109.315(1)	936.83(3)	
Gd	1.25	7.5510(1)	11.4592(2)	11.4986(2)	109.296(1)	939.06(3)	
Gd	1.50	7.5510(1)	11.4626(1)	11.5036(2)	109.289(1)	939.79(3)	
Gd	1.75	7.5512(1)	11.4688(2)	11.5150(2)	109.269(1)	941.36(3)	
	2	7.5503(1)	11.4707(2)	11.5195(2)	109.259(1)	941.83(3)	
	2	7.5613(5)	11.4685(5)	11.5055(5)	109.309(3)	941.60(6)	[116]
	2	7.5463(3)	11.4529(6)	11.4974(6)	109.284(4)		
	2	7.554	11.459	11.497	109.08	940.06	[115]
	2	7.5576(1)	11.4709(2)	11.5158(2)	109.278(1)	942.36(3)	[230]
Sm	1.75	7.5537(1)	11.4739(1)	11.5225(1)	109.257(1)	942.78(2)	
Sm	1.5	7.5548(1)	11.4799(1)	11.5305(1)	109.244(1)	944.15(2)	
Sm	1.25	7.5550(1)	11.4844(1)	11.5368(1)	109.232(1)	945.12(2)	
Sm	1	7.5569(1)	11.4897(1)	11.5424(1)	109.228(1)	946.28(2)	
Sm	0.75	7.5510(1)	11.4934(1)	11.5554(1)	109.172(1)	947.24(2)	
Sm	0.5	7.5533(1)	11.4999(1)	11.5636(1)	109.170(1)	948.75(2)	
Sm	0.25	7.5487(1)	11.5045(1)	11.5725(1)	109.138(1)	949.46(3)	
Sm	0	7.5495(1)	11.5088(1)	11.5786(1)	109.126(1)	950.48(2)	
Sm	0	7.562	11.509	11.557	108.98	951.1	[115]
Sm	0	7.5535(4)	11.5021(7)	11.5675(7)	109.180(3)	949.21	[118]

Таблица 26 – Параметры элементарных ячеек  $\beta'$ - $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ) (пр. гр.  $Pba_2, Z=4$ ), определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля, и литературные данные.

$R$	$x$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	Лит-ра
Gd	0	10.38747(7)	10.41783(7)	10.69579(6)	1157.44(2)	
Gd	0	10.3881	10.4194	10.7007	1158.19	[115]
Gd	0	10.3881(3)	10.4194(4)	10.7007(6)		[121]
Gd	0	10.3858(1)	10.4186(1)	10.7004(1)		[120]
Gd	0.25	10.39203(7)	10.42210(7)	10.70230(6)	1159.13(2)	
Gd	0.50	10.39326(7)	10.42420(7)	10.70557(5)	1159.86(1)	
Gd	0.75	10.39550(7)	10.42685(7)	10.70869(6)	1160.74(1)	
Gd	1	10.39788(7)	10.42976(7)	10.71293(5)	1161.79(2)	
Gd	1.25	10.40111(7)	10.43337(7)	10.71646(6)	1162.93(2)	
Gd	1.50	10.40281(7)	10.43503(7)	10.71927(6)	1163.62(2)	
Gd	1.75	10.40675(8)	10.43947(8)	10.72429(6)	1165.10(2)	
	2	10.41077(8)	10.44404(7)	10.72834(6)	1166.50(2)	
	2	10.4109	10.4436	10.7269	1166.29	[115]
Sm	1.75	10.41302(7)	10.44675(7)	10.73245(6)	1167.50(2)	
Sm	1.5	10.41627(7)	10.45024(7)	10.73938(6)	1169.01(2)	
Sm	1.25	10.41817(8)	10.45227(8)	10.74314(7)	1169.86(2)	
Sm	1	10.4215(1)	10.4591(1)	10.74765(9)	1171.13(2)	
Sm	0.75	10.42447(8)	10.45985(8)	10.75297(7)	1172.49(2)	
Sm	0.5	10.43062(8)	10.46500(8)	10.75825(7)	1174.33(2)	
Sm	0.25	10.43181(9)	10.46635(9)	10.76186(8)	1175.01(2)	
Sm	0	10.4356(1)	10.4705(1)	10.76705(9)	1176.46(3)	
Sm	0	10.4352	10.4718	10.7687	1176.76	[115]

наблюдение их на  $[001]^*$  изображении электронной дифракции связано с явлением двойной дифракции. Рефлексы  $00l: l \neq 2n$  отсутствуют на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции, где условия появления двойной дифракции не выполняются. Таким образом, структура  $\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  изоструктурна вольфрамату  $Eu_2(WO_4)_3$  со структурой искаженного шеелита. Как показано в [90],

структуру  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$  можно представить как соразмерно-модулированную с суперпространственной группой  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}_T^* + 2/3\mathbf{b}_T^*$  (Т – тетрагональная субъчейка шеелита, рисунок 110). Поэтому изображения электронной дифракции для  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  также можно проиндцировать в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}_T^* + 2/3\mathbf{b}_T^*$  (рисунок 110).

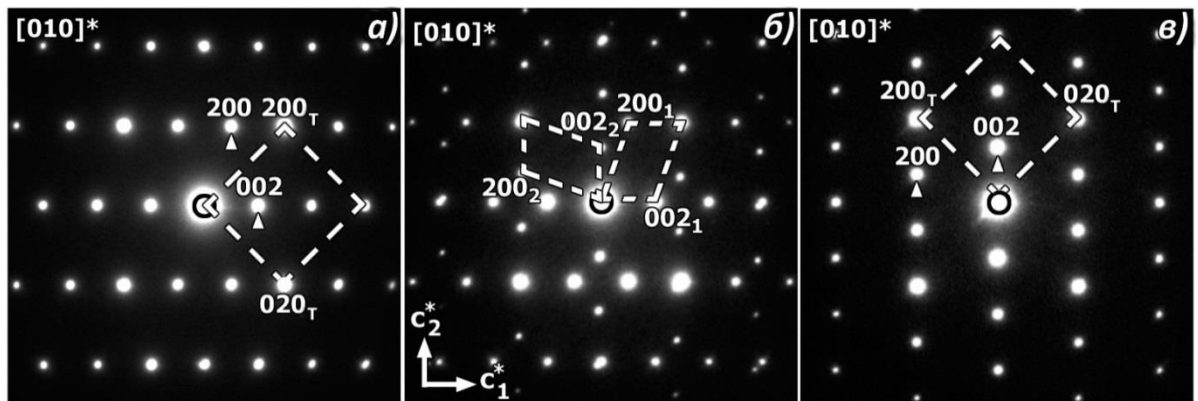


Рисунок 111 -  $[010]^*$  изображения электронной дифракции для двух доменов в одном кристалле  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а, с) и суперпозиция (б) этих изображений (1 и 2 относятся к первому и второму домену).

На рисунке 111 показаны  $[010]^*$  изображения электронной дифракции для двух доменов  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , повернутых на угол  $90^\circ$  относительно друг друга по оси  $b$  (рисунок 111а,в), и изображения, являющиеся их суперпозицией (рисунок 111б). Повернутые на угол  $90^\circ$  «близнецы» возникают вследствие потери оси 4-го порядка при изменении точечной симметрии с  $4/m$  шеелитной субъчейки  $I4_1/a$  на  $2/m$  реальной структуры  $C2/c$ . С другой стороны, если рассматривать структуру  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , как соразмерно-модулированную с суперпространственной группой  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}_T^* + 2/3\mathbf{b}_T^*$ , то вследствие небольшой разницы между  $a$  и  $b$  ( $a \approx 5.22 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 5.21 \text{ \AA}$ ) наблюдается перестановка  $a$ -и  $b$ -осей. В соответствии с [231], такого типа домены называются «близнецы перестановки». Кроме того, отклонение угла моноклинности от  $90^\circ$  в структуре  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  приводит к раздвоению некоторых рефлексов на изображении (рисунок 111б).

$[001]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[011]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рисунке 112.  $[010]^*$  и  $[011]^*$  изображения

электронной дифракции похожи на  $[001]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции, соответственно, ввиду незначительной разницы между параметрами элементарной ячейки  $a$  и  $b$ . Данные изображения электронной дифракции могут быть полностью проиндексированы в пр. гр.  $Pba2$  с параметрами элементарной ячейки, указанными в таблице 26. На  $[001]^*$  и  $[011]^*$  изображениях электронной дифракции наблюдаются рефлексы  $h00:h=2n+1$  и  $0k0:k=2n+1$ , запрещенные симметрией  $Pba2$ . Как и в случае рефлексов  $00l:l \neq 2n$ , наблюдаемых для  $C2/c$  структуры  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , наблюдение данных рефлексов также связано с явлением двойной дифракции. Рефлексы  $h00:h=2n+1$  отсутствуют на  $[010]^*$  изображении электронной дифракции, где условия появления двойной дифракции не выполняются.

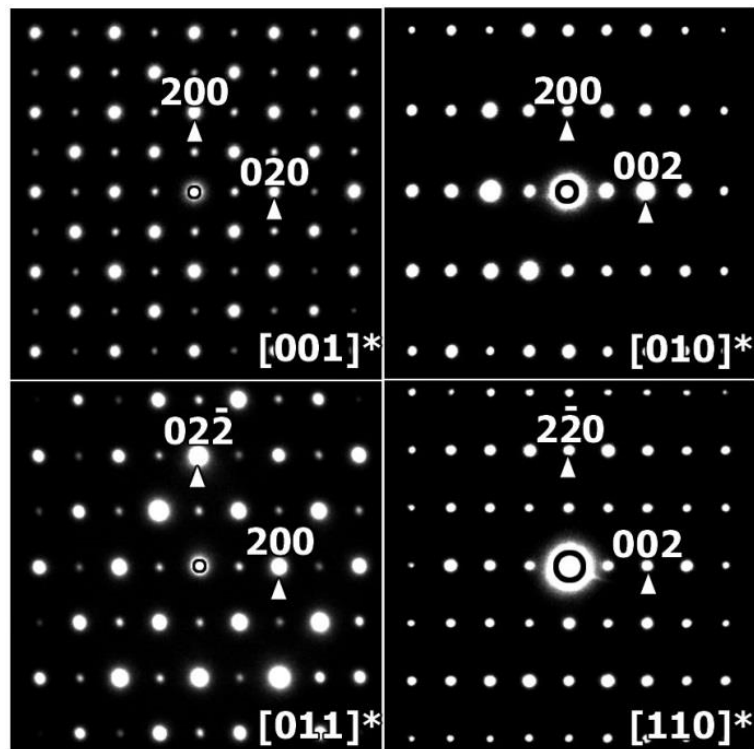


Рисунок 112 -  $[001]^*$ ,  $[010]^*$ ,  $[011]^*$  и  $[110]^*$  изображения электронной дифракции для  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

#### 5.5.4. Уточнение структуры $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ в соразмерно-модулированном представлении

Структуру  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  уточняли в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  с вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}^* + 2/3\mathbf{b}^*$  и стандартной пр. гр.  $A2/a$  в

программе JANA2006 [200-201] по рентгенограмме, полученной на синхротронной линии BM01A (ESRF, г. Гренобль, Франция).

Для уточнения структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  использована модель структуры  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ . Уточнение параметров элементарной ячейки вместе с параметрами профиля позволило описать 307 рефлексов на рентгенограмме, включая основные и сателлитные рефлексы 1-го порядка (таблица 27). Заселенность позиции А катионами  $\text{Eu}^{3+}$  задавалась ступенчатой функцией модуляции заселенности с параметрами: центр  $\text{Eu}^{3+}$  домена с координатой  $x_4^0 = 1/2$  и длиной кренелевского домена  $\Delta = 1/4$ . Результаты уточнения структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$  приведены в таблице 27; атомные параметры, Фурье-амплитуды позиционной модуляции и важнейшие межатомные расстояния в структуре – в таблицах П30-П31 в Приложении 1. Полученные данные по уточнению соразмерно-модулированной структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  трансформировали в пр. гр.  $A2/a$  с использованием матрицы:

$$T_{(I \rightarrow A)} = \begin{pmatrix} \bar{2} & \bar{1} & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Трансформация в пр. гр.  $A2/a$  проведена для сравнения с ранее полученными данными по определению структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в пр. гр.  $C2/c$  [116]. Уточненные параметры элементарной ячейки (таблица 27) мало отличаются от приведенных в [116] с учетом изменения пространственной группы. На рисунке 113 показаны фрагменты экспериментальных, вычисленных и разностных рентгенограмм  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  после уточнения в различных моделях.

Как видно из таблицы 27, уточнение структуры  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  в двух моделях приводит, с точки зрения  $R$ -факторов, к одинаковым результатам. Хорошее соответствие между обоими описаниями структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  также наблюдается на  $t$ -зависимостях межатомных расстояний  $\text{Eu-O}$  и  $\text{Mo-O}$  (рисунок 114) и фрагментах  $ab$ -проекций структуры (рисунок 115). Значения расстояний  $\text{Eu-O}$

и Mo-O, полученные при уточнении в обеих моделях, представлены на линиях пересечения с  $t$ -областями, где соразмерно-модулированная структура реализуется физически. Такие области соответствуют двум неэквивалентным атомам Mo ( $t_0=0$ ,  $t_0=1/3$  или  $2/3$ ) и атому Eu с  $t_0=1/3$ . Как видно на рисунке 114а, минимальный разброс расстояний Mo-O в тетраэдрах MoO<sub>4</sub> наблюдается в  $t_0=0$ , то есть области локализации катионной вакансии в позиции A структуры шеелита. Максимальный параметр искажения тетраэдра  $\Delta d$ , характеризующий отклонения межатомных расстояний Mo-O от соответствующих средних значений, наблюдается в областях  $t_0=1/3$  и  $t_0=2/3$ , то есть областях локализации Eu<sup>3+</sup>.

Таблица 27 - Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в различных моделях.

Сингония	Моноклинная	Моноклинная
(Супер) пр. гр.	$I2/b(\alpha\beta)00$	$A2/a$
Параметры ячейки:		
$a$ , Å	5.2328(3)	11.4974(6)
$b$ , Å	5.2214(3)	7.5463(3)
$c$ , Å	11.4529(6)	11.4529(6)
$\gamma$ , град.	92.414(2)	109.284(4)
Вектор модуляции	$\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}^* + 2/3\mathbf{b}^*$	
Z	4/3	4
Излучение	Синхротронное, $\lambda = 0.6942$ Å	
Количество рефлексов	307	
Число уточняемых параметров	28	28
R(для всех), $R_w$ (для всех), %	2.44, 2.92	2.44, 2.92
R(для основных), $R_w$ (для основных)	2.33, 3.15	-
R(спутников 1-го порядка), $R_w$ (спутников 1-го порядка)	2.54, 2.78	-
$R_p$ , $R_{wp}$	5.03, 7.49	5.03, 7.49
Добротность подгонки	3.33	3.33

Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\alpha\text{-R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) с моноклинной суперпространственной группой  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  и вектором модуляции  $\mathbf{q} = 2/3\mathbf{a}^* + 2/3\mathbf{b}^*$ , определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля в программе JANA2006, приведены в таблице П32 в Приложении 1.

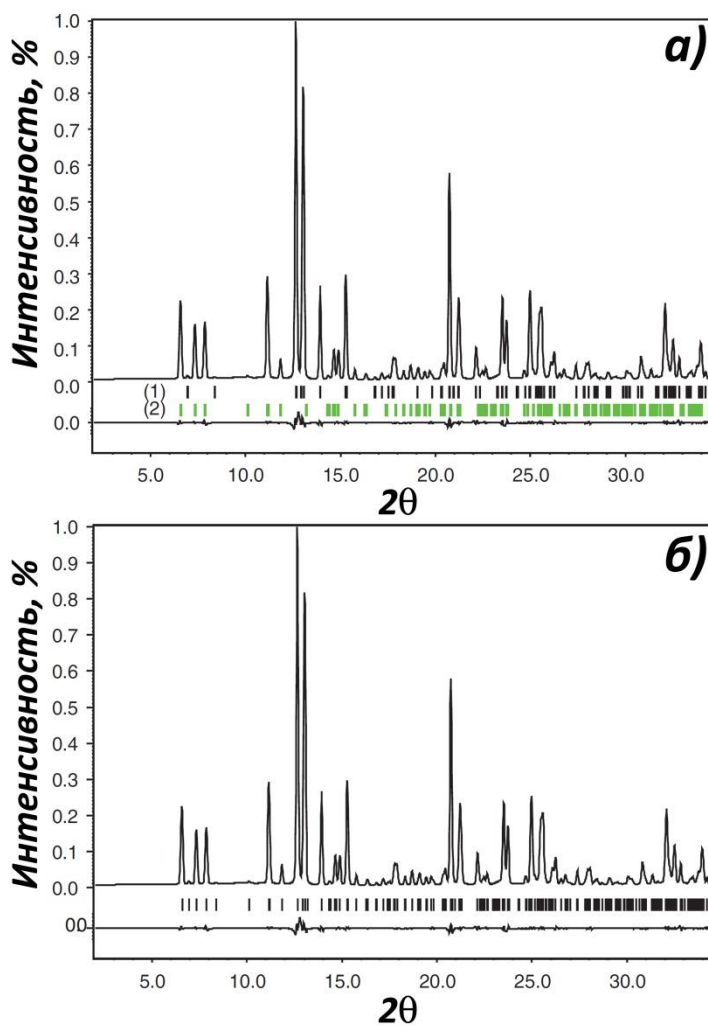


Рисунок 113 – Фрагменты экспериментальной, вычисленной и разностной рентгенограмм  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  после уточнения в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  (а) и пространственной группе  $A2/a$  (б). Вертикальные линии обозначают положение возможных Брэгговских рефлексов для основных рефлексов (черные) и сателлитов (зеленые).



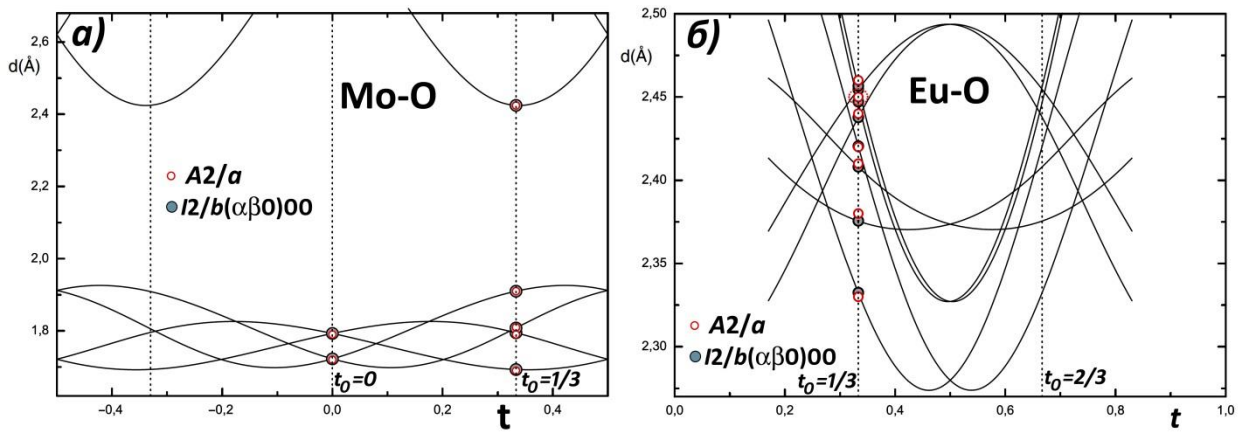


Рисунок 114 –  $t$ -зависимости межатомных расстояний  $\text{Eu-O}$  и  $\text{Mo-O}$  в структуре  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Линиями показаны расстояния в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ . Расстояния в соразмерно-модулированном приближении для одной из двух эквивалентных областей  $t$  (пунктирные линии), представляющих реальную структуру, и расстояния, полученные при уточнении в пр. гр.  $A2/a$ , показаны серыми и красными кругами, соответственно.

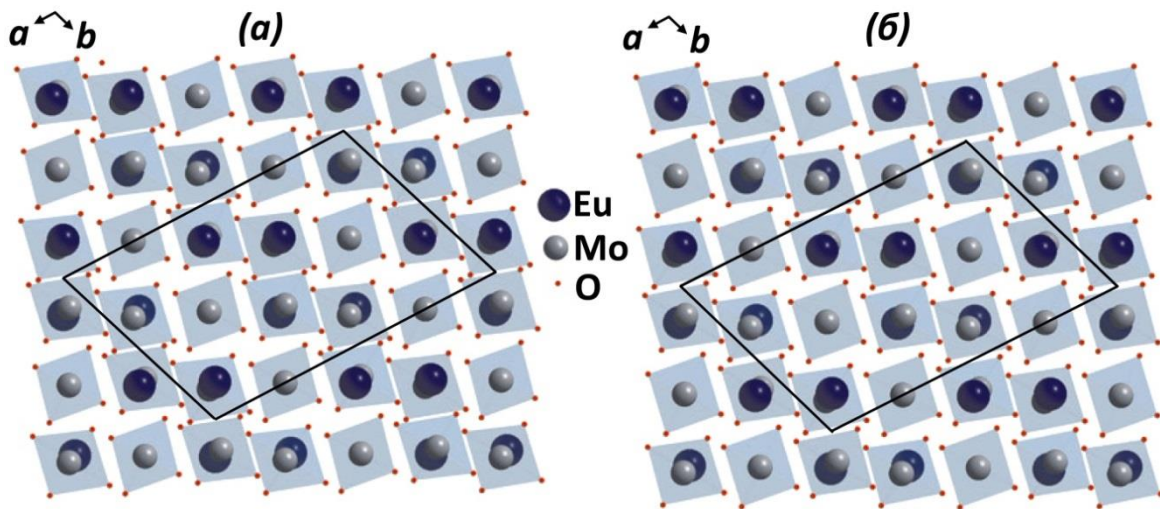


Рисунок 115 – Фрагменты  $ab$  проекций структуры  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . (а) Уточненная структура в соразмерно-модулированном представлении в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$ . (б) Полученная в соответствии со структурными параметрами из [116].

### 5.5.5. Уточнение кристаллических структур $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Структуры  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> уточнены методом Ритвельда по массиву данных, полученному на синхротронной линии ID31 (г. Гренобль, Франция). Фрагменты полученных рентгенограмм  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены на рисунке 116.

Координаты атомов в структурах  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [116] и  $\beta'$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [121], использовали в качестве исходных параметров при уточнении структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Области на рентгенограмме  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, содержащие рефлексы Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исключили из уточнения. На рентгенограммах высокого разрешения, полученных на синхротронной линии ID31, отчетливо наблюдался ромбический, а не тетрагональный характер элементарной ячейки  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. В отличие от рентгенограмм, полученных на обычном порошковом дифрактометре (рисунок 116в), разделение рефлексов с индексами *hkl* 020 и 200 отчетливо наблюдалось на рентгенограммах высокого разрешения (рисунок 116г).

Результаты уточнения структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены в таблице 28. Атомные параметры и межатомные расстояния в структурах  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приведены в Таблицах П33-П34 в Приложении 1.

Координаты атомов в структурах  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [116] и  $\beta'$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [121], использовали в качестве исходных параметров при уточнении структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Области на рентгенограмме  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, содержащие рефлексы Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исключили из уточнения. На рентгенограммах высокого разрешения, полученных на синхротронной линии ID31, отчетливо наблюдался ромбический, а не тетрагональный характер элементарной ячейки  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. В отличие от рентгенограмм, полученных на обычном порошковом дифрактометре (рисунок 116в), разделение рефлексов с индексами *hkl* 020 и 200 отчетливо наблюдалось на рентгенограммах высокого разрешения (рисунок 116г).

Результаты уточнения структур  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представлены в таблице 28. Атомные параметры и межатомные расстояния в структурах  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> приведены в Таблицах П33-П34 в Приложении 1.

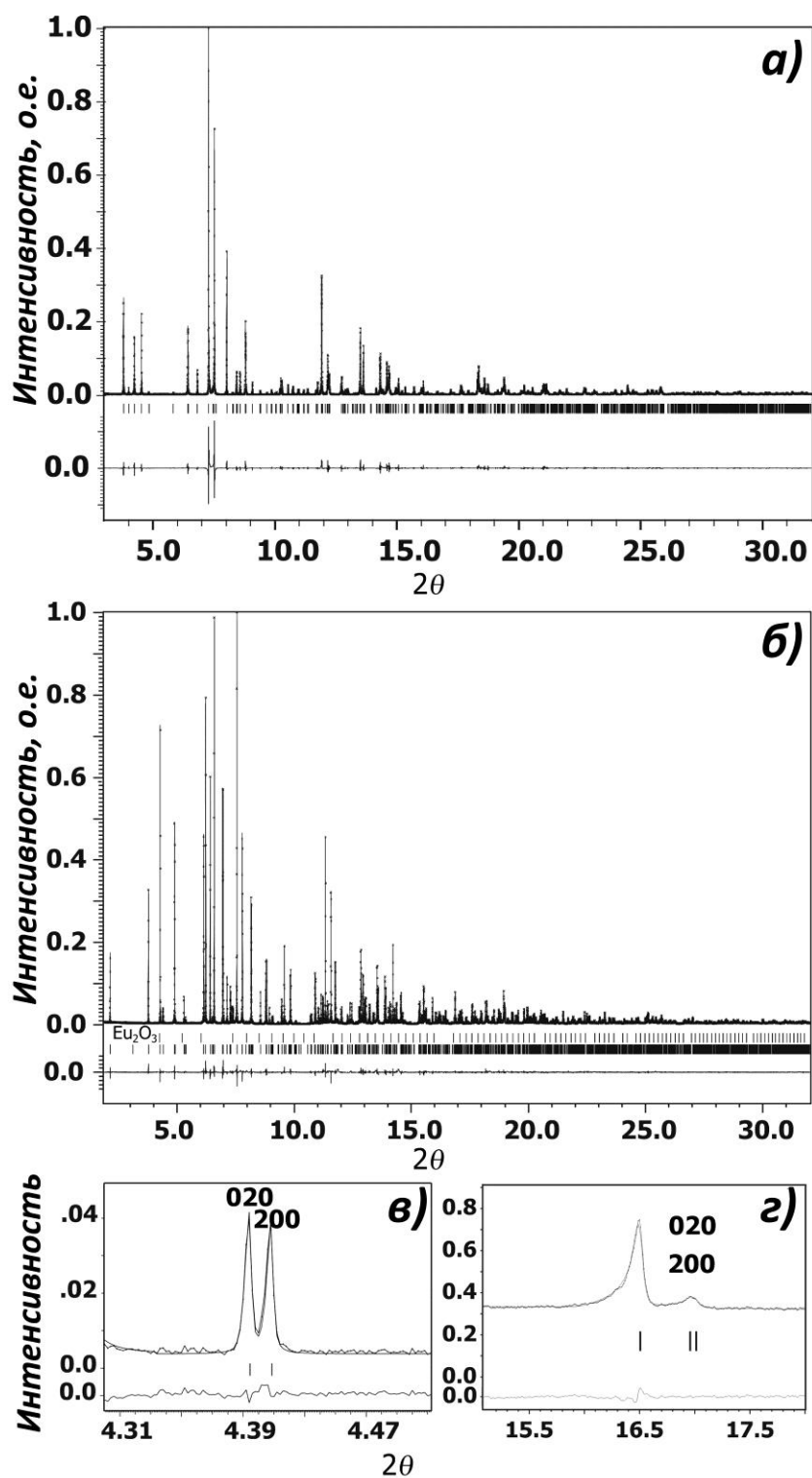
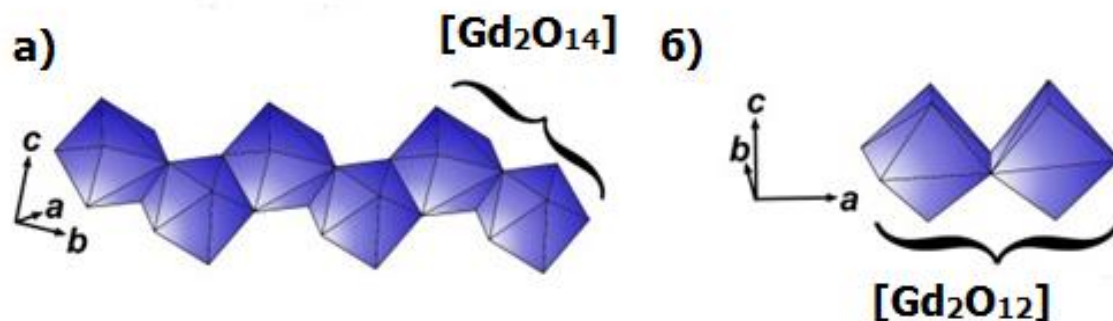


Рисунок 116 – Фрагменты рентгенограмм  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (б).  
 Фрагменты рентгенограмм  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  с рефлексами  $hkl$  020 и 200, полученных  
 на синхротронной линии (в) и на порошковом дифрактометре (з).

Таблица 28 - Результаты уточнения структур  $\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  и  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$ .

Кристаллографические данные		
Формула	$\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$	$\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$
Симметрия	Моноклинная	Ромбическая
Пр.гр.	$C2/c$	$Pba2$
Параметры решетки:		
$a$ (Å)	7.54896(4)	10.41526(1)
$b$ (Å)	11.43933(5)	10.44872(1)
$c$ (Å)	11.46836(6)	10.73116(1)
$\beta$ , °	109.3176(3)	
$V$ (Å <sup>3</sup> )	934.594(8)	1167.831(2)
Число формульных единиц, Z	4	4
Рассчитанная плотность, $D_x$ (г*см <sup>-3</sup> )	5.6433	4.4561
Уточнение структур		
Количество рефлексов (Всего/наблюдаемые)	1286/1283	3733/3620
Количество уточняемых параметров	68/31	90/58
R и $R_w$ , % ( $R_{all}/R_{obs}$ ) для Брэгговских рефлексов	2.67/2.66 и 3.47/3.47	3.43/3.20 и 3.57/3.50
$R_p$ and $R_{wp}$ ; $R_{exp}$	10.87, 14.97, 6.39	7.15, 10.23, 6.60
Добротность	2.34	1.55
Макс./мин. остаточная плотность ( $e^*Å^{-3}$ )	1.68/-2.12	1.68/-1.89

Рисунок 117 – Димеры  $[Gd_2O_{14}]$  в цепях  $[Gd_2O_{12}]_n$  в шеелитоподобной структуре  $\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  (a) и изолированные димеры в структуре  $\beta'$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  (б).

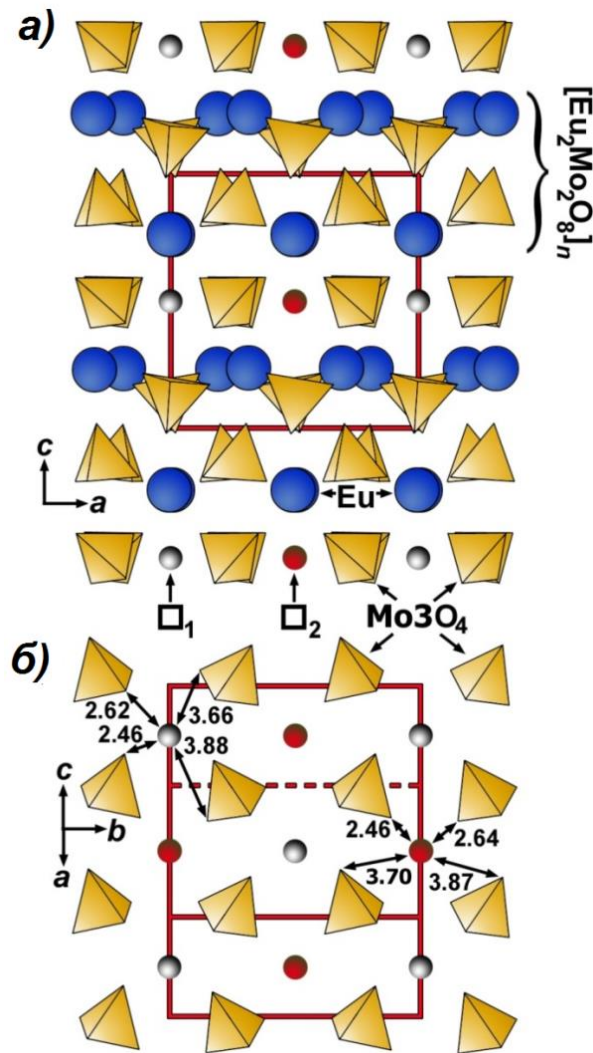


Рисунок 118 – *ac* проекция структуры  $v'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и слой  $\text{Mo}_3\text{O}_4$  (б) с указанием образующихся вакансий  $\square_1$  и  $\square_2$ .

Строение  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  практически не отличается от искаженных шеелитоподобных структур других  $\alpha$ -фаз  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  [115, 116, 118]. Замещение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$  в структуре  $\text{CaMoO}_4$  приводит к образованию катионных вакансий в А-подрешетке шеелита, причем 1/3 катионных позиций в структуре катион-дефицитного  $\alpha\text{-Gd}_2\square(\text{MoO}_4)_3$  свободна. Образующиеся катионные вакансии упорядочены вдоль направления [110] шеелитоподобной ячейки, так же как в других фазах  $\alpha\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$  со структурой  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ -типа. Структура  $\alpha\text{-Gd}_2\square(\text{MoO}_4)_3$  построена из двух типов колонок, идущих вдоль *b*-оси (*c*-оси в подрешетке шеелита): [...- $\text{GdO}_8$  -  $\text{MoO}_4$ - ...] и [...- $\square$  -  $\text{MoO}_4$ - ...]. Соседние два полиэдра  $\text{GdO}_8$ , связываясь общими ребрами, образуют димеры [ $\text{Gd}_2\text{O}_{14}$ ] (рисунок 117а), которые формируют бесконечные цепи [ $\text{Gd}_2\text{O}_{12}$ ]<sub>n</sub>. Межатомные расстояния Gd-O

варьируются в интервале 2.350-2.414 Å, а катионные вакансии находятся в полостях, образованных восемью атомами кислорода, расстояния которых от центра полости до атомов кислорода составляет 2.350-2.83 Å.

Нешеелитоподобная структура  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> практически не отличается от структур других ромбических (пр. гр. *Pba2*) модификаций R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [120, 121, 125-126]. При фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta'$  происходит изменение координационного полиэдра редкоземельного катиона с RO<sub>8</sub> на RO<sub>7</sub>. В отличие от структуры шеелитоподобной  $\alpha$ -фазы, структура  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> не содержит цепей [Eu<sub>2</sub>O<sub>12</sub>]<sub>n</sub>, и катионы Eu<sup>3+</sup> и Mo<sup>6+</sup> занимают две (Eu1 и Eu2) и три (Mo1, Mo2 и Mo3) кристаллографические позиции, соответственно. Полиэдры Eu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> изолированы от других Eu-полиэдров в структуре  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и связаны друг с другом тетраэдрами MoO<sub>4</sub> через общие атомы кислорода, а каждые два полиэдра Eu<sub>1</sub>O<sub>7</sub>, связываясь общими ребрами, образуют изолированные димеры [Eu<sub>2</sub>O<sub>12</sub>] (рисунок 117б).

Кристаллографическую формулу ромбической нешеелитоподобной  $\beta'$ -фазы также корректнее записывать в катион-дефицитном представлении  $\beta'$ -R<sub>2</sub>□<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [41]. В структуре наблюдаются достаточно обширные полости в слоях, перпендикулярных направлению *c* и состоящих только из тетраэдров Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Каждый слой из тетраэдров Mo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> чередуется с блоком [Eu<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sub>n</sub>, образованным двумя слоями тетраэдров MoO<sub>4</sub> и катионами европия Eu1 и Eu2 (рисунок 118). Кислородное окружение вакансий (□<sub>1</sub> и □<sub>2</sub>) может быть представлено как полиэдры с координационным числом 8. Расстояния между центрами и кислородными лигандами могут быть выделены в две группы: четыре коротких (2×2.46 и 2×2.62 Å для вакансии □<sub>1</sub>; 2×2.46 и 2×2.64 Å для вакансии □<sub>2</sub>) и четыре длинных расстояния (2×3.66 и 2×3.88 Å для вакансии □<sub>1</sub>; 2×3.70 и 2×3.87 Å для вакансии □<sub>2</sub>).

#### 5.5.6. Просвечивающая электронная микроскопия (HRTEM и HAADF-STEM)

На рисунке 119 представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, полученные в режиме центрированного (кольцевого)

темного поля при больших углах (HAADF-STEM) для  $\alpha$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Изображения HRTEM сняты вдоль наиболее информативных направлений  $[010]$ . В этих проекциях структуры могут быть представлены как колонки из катионов  $R^{3+}$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  групп. Соответствующие изображения Фурье-преобразований (рисунке 119а,б) подтвердили данные электронной дифракции (раздел 5.5.3, рисунки 110 и 112) о структуре этих соединений.

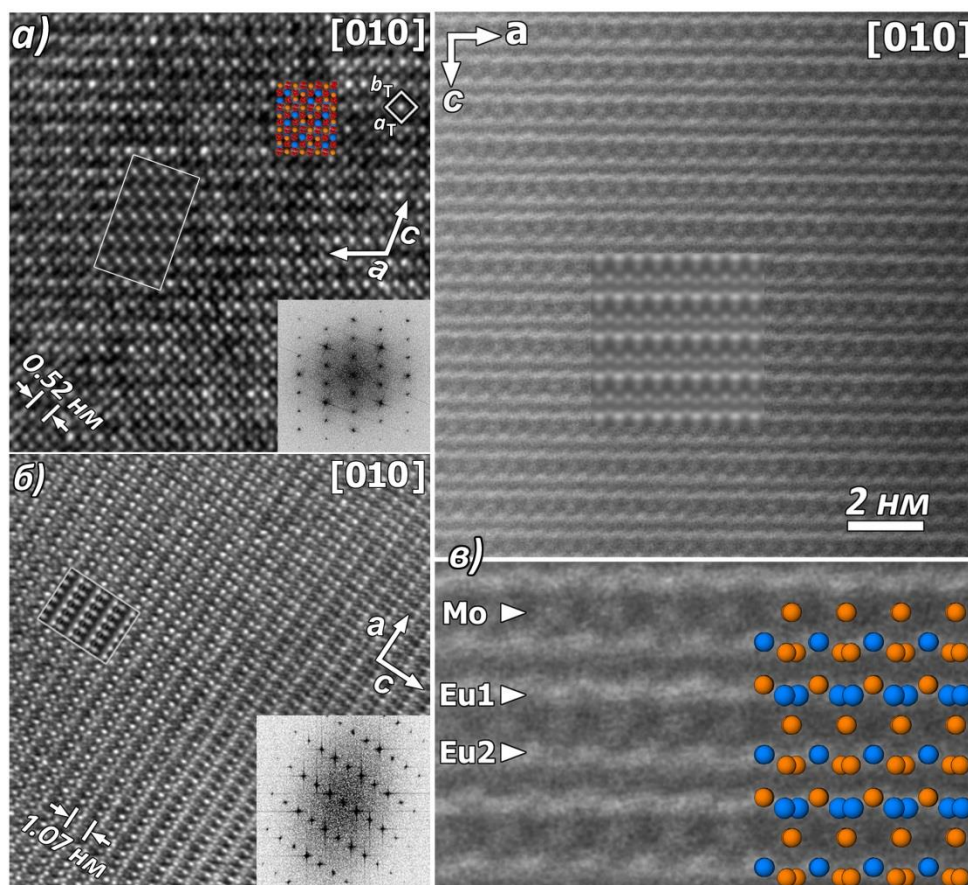


Рисунок 119 – Изображения HRTEM для  $\alpha$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а) и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (б). Во вкладках приведены соответствующие изображения Фурье-преобразований и вычисленные изображения HRTEM для значений дефокуса микроскопа ( $f$ ) и толщины образца ( $t$ ):  $f = -55$  нм и  $t = 8.1$  нм (а);  $f = -40$  нм и  $t = 8.3$  нм (б).  $a_T$  и  $b_T$  - параметры субячейки шеелита. Во вставке показано вычисленное изображение HAADF-STEM. Оранжевым цветом отмечены атомы молибдена, голубым – европия, красным – кислорода.

Результаты уточнения структур  $\alpha$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  по данным синхротронного рентгеновского эксперимента высокого разрешения использованы для вычисления теоретических изображений HRTEM и HAADF-STEM в программе

QSTEM 2.0. В соответствии с вычисленными изображениями HRTEM, темные точки на [010] HRTEM изображении для  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  соответствуют проекциям катионных колонок Gd+Mo, в то время как светлые точки ответственны за кислородные колонки. Менее темные точки, расположенные между двумя ближайшими яркими точками, соответствуют колонкам катионных вакансий, содержащих только катионы Mo. Наиболее яркие точки на [010] HRTEM изображении для  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  соответствуют слабо рассеивающим областям структуры. Вычисленные изображения HRTEM для значений дефокуса микроскопа ( $f$ ) и толщины образца ( $t$ ) ( $f = -55$  нм и  $t = 8.1$  нм (а);  $f = -40$  нм и  $t = 8.3$  нм (б)), показанные вставками, показали хорошее совпадение с экспериментально наблюдаемым контрастом.

На рисунке 119в представлены HAADF-STEM изображения для образца  $\beta'\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Яркость точек соответствует среднему заряду  $Z$  атомных колонок (в связи с этим атомы кислорода не видны). Наиболее яркие линии соответствуют слоям Eu/Mo, при этом яркость слоев Mo меньше ( $Z_{\text{Eu}} = 63$ ,  $Z_{\text{Mo}} = 42$ ). Как можно увидеть, вдоль оси  $c$  в структуре наблюдается упорядоченное чередование двух слоев, содержащих вместе катионы европия и молибдена, и одного слоя, содержащего только катионы молибдена, что подтверждает данные по уточнению структуры.

### 5.5.7. EXAFS-спектроскопия

EXAFS-спектроскопия позволяет исследовать локальное окружение ионов [232]. В случае твердых растворов  $\beta'\text{-Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  EXAFS-спектроскопия использована для исследования влияния присутствия  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Sm}^{3+}$  на геометрию и размер позиции редкоземельного элемента в кристалле или определения степени заселения позиции катионами  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Sm}^{3+}$ .

Теоретические данные для анализа EXAFS-спектров, основанные на результатах рентгенографических исследований твердых растворов  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  (таблицы 26 и 28), приведены в таблицах ПЗ.1-ПЗ.3 в Приложении 3. Детали обработки EXAFS-спектров приведены в Приложении 3. На рисунке 120 представлена зависимость заселенности катионами  $\text{Eu}^{3+}$  позиций  $R1$  и  $R2$  в твердых



растворах  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , полученная из результатов EXAFS-спектроскопии. В соответствии с данными на рисунке 120, предпочтительное заселение катионами  $\text{Eu}^{3+}$  одной из катионных позиций в структуре не наблюдается для твердых растворов  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ .

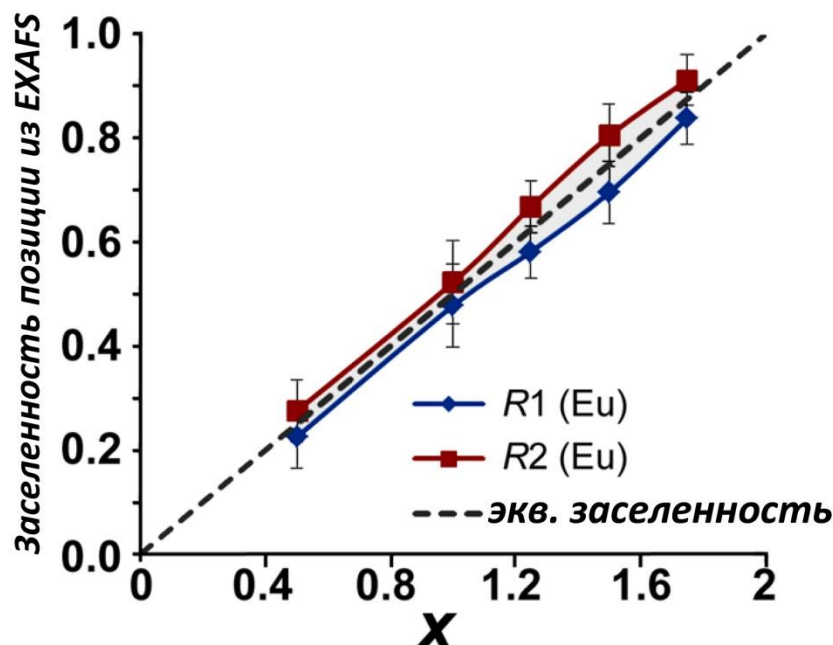


Рисунок 120 – Зависимость заселенности катионами  $\text{Eu}^{3+}$  позиций R1 и R2 в твердых растворах  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , полученная из результатов EXAFS-спектроскопии.

#### 5.5.8. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для $R_2(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}$ )

Для выявления влияния кристаллической структуры и упорядочения катионов спектральные свойства  $\alpha$ - и  $\beta'$ -фазы  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}$ ) исследованы методом EELS, так как данный метод является методом исследований локальной структуры вещества для отдельных кристаллитов или доменов.

Спектры EELS получены на просвечивающем электронном микроскопе Titan<sup>3</sup> 80-300. На рисунке 121 представлено сравнение EELS спектров  $\alpha$ - и  $\beta'$ -фаз  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}, \text{Eu}$ ). EELS спектры показаны в интервале длин волн 150-1300 нм, соответствующего интервалу энергий 0.95-8.27 эВ. В EELS спектрах можно выделить три спектральных области: I - область УФ-излучения (<380 нм); II – область видимого света (380-740 нм); III – область ИК-излучения (>740 нм).

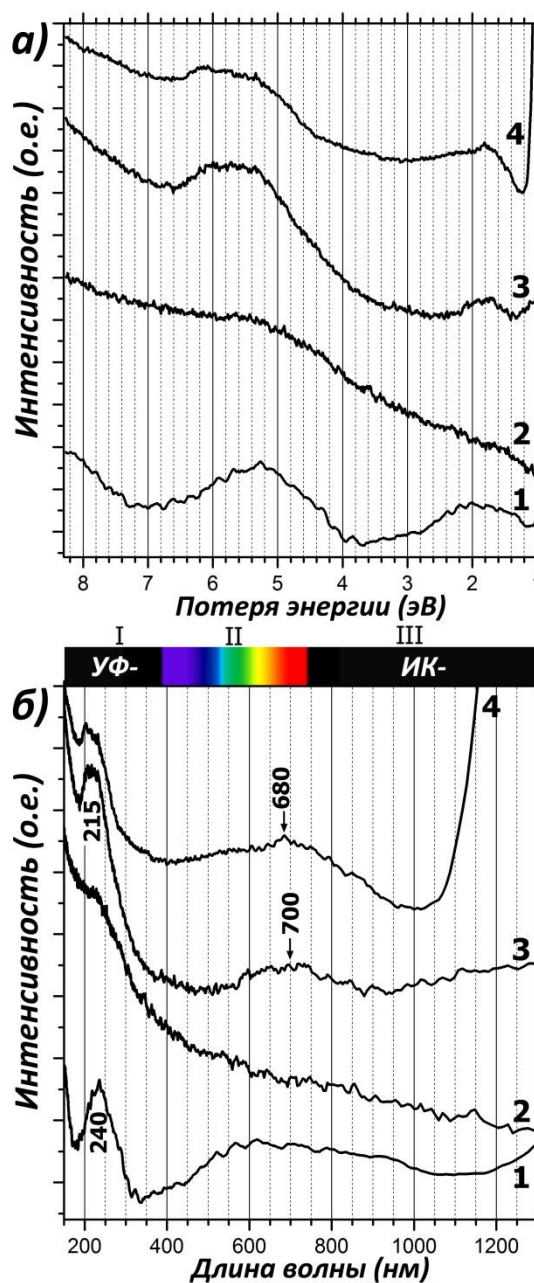


Рисунок 121 – (а) EELS-спектры  $\alpha$ -  $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$  (1),  $\text{Eu}$ (2)) и  $\beta'$ - $R_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Gd}$ (3),  $\text{Eu}$ (4)), как функция от потери энергии. (б) EELS-спектры, построенные как зависимость от длины волны (I – УФ-область, II – область видимого света и III – ИК-область).

Все EELS спектры похожи между собой в интервале длин волн 150-380 нм (УФ- область) и содержат только одну широкую полосу. Положение широкой полосы (~215-240 нм) близко к положению полосы поглощения, характеризующей перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в группах  $\text{MoO}_4^{2-}$  через связи  $\text{Mo-O}$  к люминесцентным центрам (в англоязычной литературе charge transfer (CT)) (раздел 6). Эта широкая

полоса в EELS спектрах, по-видимому, также связана с процессом переноса заряда. Ранее аналогичная широкая полоса наблюдалась также в EELS спектрах  $K_2MoO_4$  и фаз  $KEu(MoO_4)_2$  (раздел 4.2.7.), а также  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  и фаз переменного состава  $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}MoO_4$  (раздел 5.3.3.). Изменение структуры  $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu$ ) с моноклинной для  $\alpha$ -фазы на ромбическую для  $\beta'$ -фазы приводит к сдвигу положения широкой полосы с  $\sim 240$  нм до  $\sim 215$  нм (рисунок 121).

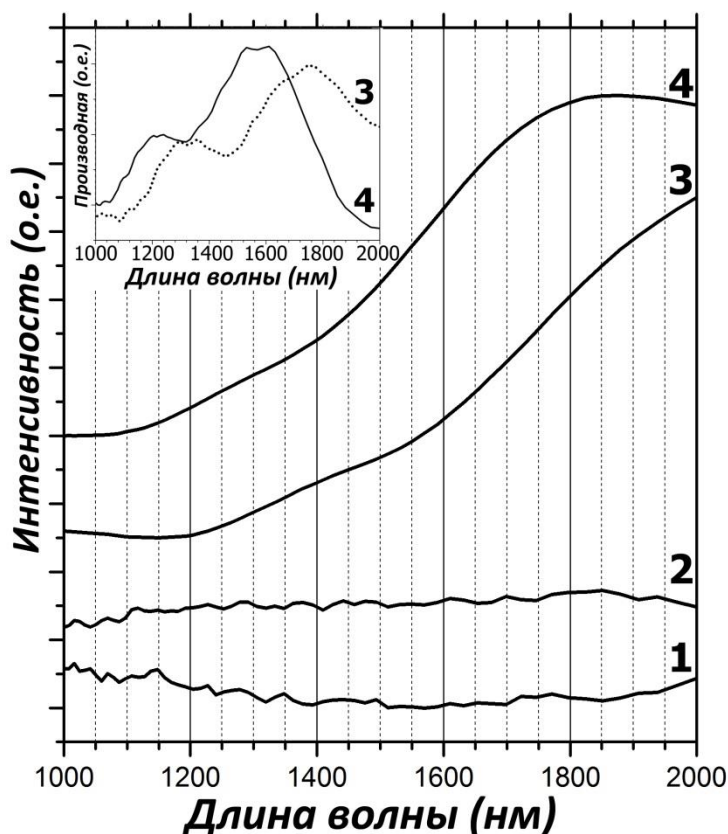


Рисунок 122 – EELS-спектры  $\alpha$ - $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd$  (1),  $Eu$ (2)) и  $\beta'$ - $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd$ (3),  $Eu$ (4)) в ИК-области. На вставке показана зависимость производных интенсивности EELS-спектра.

Особенности в EELS-спектрах изученных соединений наблюдаются в ИК- и области видимого света (рисунок 121-122). Как показано на рисунке 121, на EELS спектре  $\alpha$ - $Gd_2(MoO_4)_3$  присутствует только полоса в УФ-области при  $\sim 230$  нм, тогда как EELS-спектры  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  и  $\beta'$ - $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu$ ) характеризуются присутствием второй широкой полосы поглощения в диапазоне от 350 до 1000 нм. Максимумы второй широкой полосы поглощения ( $\sim 610$  нм для  $\alpha$ - $Eu_2(MoO_4)_3$  и  $\sim 680$ -700 нм для  $\beta'$ - $R_2(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Eu$ )) близки к положению полосы  $^5D_0$ - $^7F_2$  перехода (605 – 630 нм) наблюдающейся в спектрах фотолюминесценции для  $\alpha$ - и

$\beta'$ - $\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  (раздел 6). Однако присутствие аналогичной широкой полосы в EELS спектре  $\beta'$ - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  свидетельствует о том, что указанная полоса не может быть связана с полосой  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$  перехода на спектрах фотолюминесценции.

Основная разница между EELS-спектрами Eu-содержащих и Gd-содержащих соединений наблюдается в ИК-области в интервале 1000-2000 нм (рисунок 121-122). EELS-спектры обеих фаз  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  характеризуются скачкообразным изменением интенсивности с  $\sim 1100$  нм и  $\sim 1200$  нм для  $\beta'$ - и  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , соответственно. Характер увеличения интенсивности в ИК-области свидетельствует о вкладе как минимум двух компонент. Вклад компоненты с меньшей интенсивностью отчетливо наблюдается в EELS-спектре в диапазоне от  $\sim 1050$  нм до  $\sim 1300$  нм для  $\beta'$ -фазы и с  $\sim 1200$  нм до  $\sim 1500$  нм для  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рисунок 122). Полоса поглощения при  $\sim 1180$  нм, наблюдающаяся в EELS-спектре  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 96), находится внутри этого интервала ( $\beta'$ -фаза) или около него ( $\alpha$ -фаза). В таком случае полосы поглощения в EELS-спектре  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и обеих фаз  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , возможно, связаны со взаимодействиями Eu-Eu в структуре. Расстояния Eu-Eu в структуре  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  находятся в интервале от 6.475 Å (расстояния La-La в  $\text{Na}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4$  [89] до 6.420 Å (расстояния Gd-Gd в  $\text{Na}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$  [56]). По сравнению со структурой  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ , для структур  $\alpha$ - и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  характерно наличие двух типов расстояний Eu-Eu.

Одно из расстояний Eu-Eu («короткое») в структуре  $\alpha$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  изменяется в диапазоне 3.905-4.022 Å, а другое («длинное») - в интервале 5.090-5.147 Å [116]. Фазовый переход из  $\alpha$ - в  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  приводит к уменьшению интервала изменений расстояний Eu-Eu (3.930-3.938 и 5.365-5.379 Å (Таблицы П34 в Приложении 1). Сдвиг полосы в ИК-области EELS-спектра с 1200 до 1100 нм возможно связан с наблюдаемым увеличением длинных расстояний Eu-Eu с 5.090-5.147 Å до 5.365-5.379 Å при переходе из  $\alpha$ - в  $\beta'$ -фазу.

## Глава 6. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ

Спектры возбуждения люминесценции (ВЛ) всех исследованных  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащих соединений характеризуются полосами внутриконтинуальных переходов  $\text{Eu}^{3+} 4f^6-4f^6$  в области 300-500 нм и широкой полосы в области от 250-350 нм. Наиболее интенсивные полосы в областях 390-405 нм (область I) и 465 нм (область II) относятся к переходам  $\text{Eu}^{3+} 7F_0-5L_6$  и  $7F_0-5D_2$ , соответственно. Обе полосы хорошо соответствуют излучению накачки для светодиодов (LED) в ближней УФ- и синей области видимого света. В области I наблюдается большее число полос, чем в области II. Это приводит к более сильному поглощению LED излучения для области I и, таким образом, более высокой эффективности преобразования, что делает переход  $7F_0-5L_6$  более предпочтительным. Согласно литературным данным, широкая полоса в области 250-350 нм соответствует полосам поглощения, характеризующим перенос заряда через связи  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  и/или перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  через связи  $\text{Mo(W)}-\text{O}$  в тетраэдрах  $\text{Mo(W)}\text{O}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) всех Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов содержат только полосы, соответствующие переходам  $5D_0-7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для всех исследованных составов наибольшей интенсивностью обладает переход  $5D_0-7F_2$  (электрической дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 610-620$  нм). Магнитный дипольный переход  $5D_0-7F_1$  ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 590$  нм) характеризует магнитный дипольный момент катионов  $\text{Eu}^{3+}$ , а соотношение интегральных интенсивностей переходов ( $R/O = I(5D_0-7F_2)/I(5D_0-7F_1)$ ), называемое отношением асимметричности, используется как индикатор изменения локального катионного окружения в структуре. Увеличение этого отношения свидетельствует об увеличении степени ковалентности связей Eu-O и поляризации окружения катионов  $\text{Eu}^{3+}$  [233-234].

Особо следует отметить переход  $5D_0-7F_0$  при  $\lambda_{\text{макс}} \sim 580$  нм. Поскольку этот переход запрещен как для электрических, так и магнитных дипольных взаимодействий, интенсивность этого перехода может быть очень низкой. Этот переход не наблюдается на спектрах при высокой симметрии окружения  $\text{Eu}^{3+}$ .

Появление полосы поглощения в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$  свидетельствует о низкой симметрии локального окружения катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Число полос для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_0$  характеризует число различных локальных окружений для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [235].

### 6.1. Люминесцентные свойства полиморфных модификаций $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_4$

На рисунке 123 показаны спектры возбуждения люминесценции (ВЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , полученных в разных условиях. Полосы, характеризующие внутриконфигурационные переходы  $\text{Eu}^{3+} 4f^6-4f^6$ , являются доминирующими в обоих спектрах. В спектре ВЛ (рисунок 123а) в области 250 -350 нм наблюдается широкая полоса, имеющая две компоненты: с максимумами в области  $\lambda_{\text{max}} \sim 280$  нм и  $\lambda_{\text{max}} \sim 310$  нм. Согласно литературным данным [7, 171, 186, 236-240, 242], первая компонента ( $\lambda_{\text{max}} \sim 280$  нм) соответствует полосам поглощения, характеризующим перенос энергии через связи  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ , в то время как вторая ( $\lambda_{\text{max}} \sim 310$  нм) характеризует перенос энергии от  $\text{O}^{2-}$  в группах  $\text{MoO}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам через связи  $\text{Mo}-\text{O}$ . Как видно на рисунке 123а, условия получения влияют на эффективность переноса энергии к люминесцентным центрам как через связи  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ , так и через связи  $\text{Mo}-\text{O}$ . Спектр возбуждения  $\beta$ -фазы показывает самый высокий вклад полосы переноса энергии и, таким образом, наиболее эффективный механизм передачи энергии от «хозяина» (матрицы) к люминесцентным катионам  $\text{Eu}^{3+}$  по сравнению с прямым возбуждением.

Для всех образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  наибольшей интенсивностью в спектрах ФЛ обладает переход  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (электрической дипольный переход), свидетельствующий об отсутствии центра симметрии для кислородного окружения для катионов  $\text{Eu}^{3+}$  [243]. Это подтверждает относительно низкую симметрию позиции для  $\text{Eu}^{3+}$ , установленную из структурных исследований (раздел 4.2). Обычно изменение локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  оказывает лишь незначительное влияние на спектры ФЛ, и различия ограничиваются незначительными сдвигами в энергетических уровнях и, следовательно, в положении полос в спектрах. Для того, чтобы избежать влияния температуры на уширение полос в спектрах ФЛ,

фотолюминесцентные свойства образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  исследованы при температуре 10 К (рисунок 124).

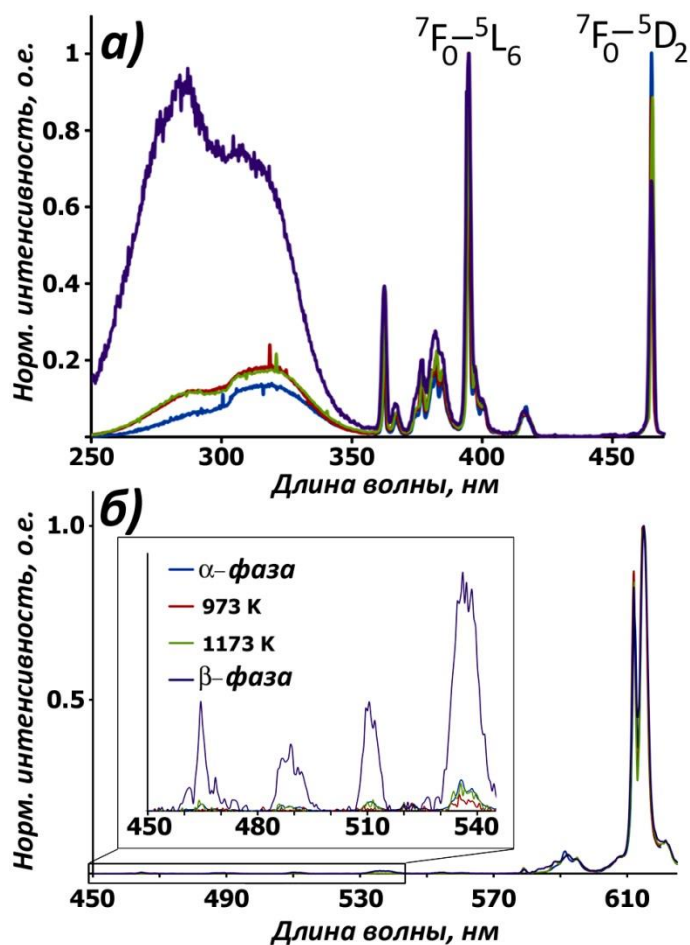


Рисунок 123 - Спектры возбуждения люминесценции (а) ( $\lambda_{\text{эм.}} = 615 \text{ nm}$ ) и фотолюминесценции (б) ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395 \text{ nm}$ ) при  $T = 300 \text{ K}$  для 4 образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

Спектры фотолюминесценции, измеренные при температуре 10 К, показали небольшие отличия в спектрах ФЛ в областях переходов  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  и  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  (рисунок 124). Во всех материалах переход  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  хорошо отделен от трех полос для перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_1$ , наблюдающихся между 590 и 600 нм. Для  $\alpha$ -фазы полоса перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  наблюдается при  $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$  и сдвигается для всех остальных образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  в сторону более высоких энергий после увеличения температуры отжига образцов и перехода из триклинной в моноклинную структуру. Кроме того, полоса поглощения перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  для  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  сильно уширена по сравнению с аналогичными полосами для других образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , что свидетельствует о том, что она является суперпозицией нескольких полос, характеризующих разное кислородное окружение для  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре  $\beta$ -

$\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 124а). В результате определения несоразмерно-модулированной структуры высокотемпературной  $\beta$ -фазы выявлено варьирование расстояний Eu-O в полиэдрах  $\text{EuO}_8$  структуры  $\beta\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 66, раздел 4.2.4.). Переход из триклинной в моноклинную структуру также приводит к изменению в мультиплетном расщеплении перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (рисунок 124б).

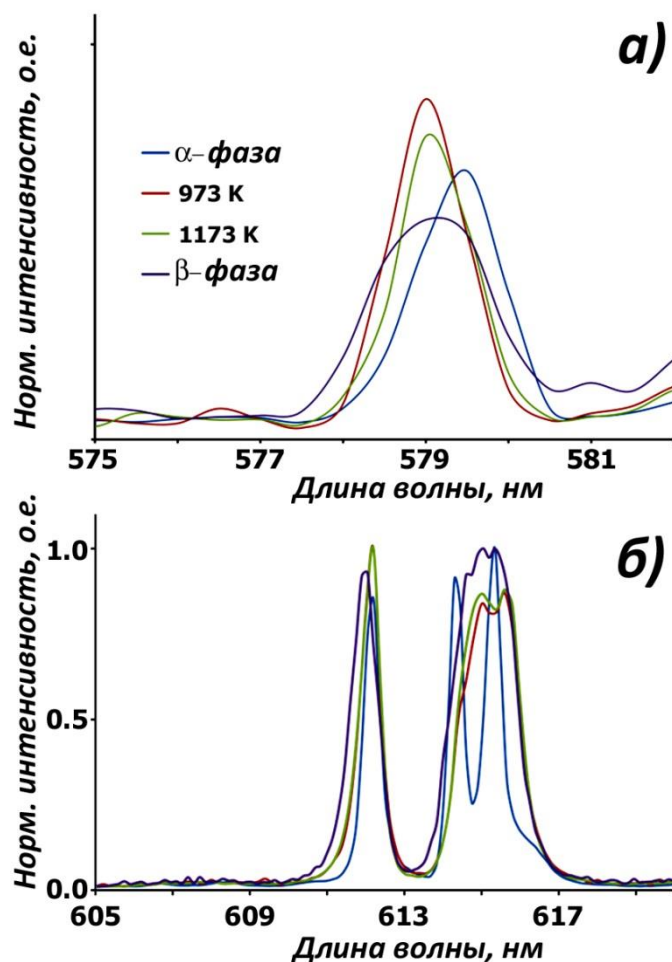


Рисунок 124 - Спектры фотolumинесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395 \text{ нм}$ ) образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  при температуре 10 К в области переходов  ${}^5D_0-{}^7F_0$  (а) и  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (б).

В дополнение к указанным выше отличиям в спектрах ФЛ образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 124), на вставке в рисунке 123б показано, что доля излучения, выходящего из расположенных выше уровней  ${}^5D_2$  и  ${}^5D_1$ , увеличивается для высокотемпературной  $\beta$ -фазы по сравнению с другими. В общем случае безызлучательное уменьшение заселенности уровней  ${}^5D_j$ , вышележащих по сравнению с  ${}^5D_0$ , происходит по двум механизмам: кросс-релаксации и мультифотонной релаксации. Кросс-релаксация между двумя соседними ионами



$\text{Eu}^{3+}$  включает в себя передачу разности энергий между уровнями  ${}^5\text{D}_1$  и  ${}^5\text{D}_0$  от одного иона к другому. Относительно небольшое расстояние между люминесцентными ионами необходимо для процесса переноса энергии и, таким образом, необходима локально высокая концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . В случае мультифотонной релаксации энергия фононов должна находиться в резонансе с разностью энергий между выше- и нижележащими уровнями.

На рисунке 125 показаны зависимости затухания люминесценции излучения  ${}^5\text{D}_0$  при температуре 10 К и комнатной температуре для образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  и рассчитанные значения времени жизни ( $\tau$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ . Как видно, профили тушения ( $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ ) излучения перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  для всех образцов при обеих температурах сильно отличаются друг от друга. Зависимость затухания люминесценции для образца с несоразмерно-модулированной структурой, отожженного при 973 К, показывает моноэкспоненциальный распад и описывается уравнением  $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$  для всех экспериментальных данных с одним временем жизни  $\tau=540 \text{ мкс}$  при 10 К (рисунок 125а). Для других образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  наблюдается отклонение от этого единственного моноэкспоненциального поведения затухания и появляется дополнительная короткая компонента. Время жизни люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  составляет  $\tau=280 \text{ мкс}$  для  $\alpha$ -фазы и образца, отожженного при 1173 К, и  $\tau=160 \text{ мкс}$  для  $\beta$ -фазы. В обоих случаях доля быстрого распада ( $f_2 = \frac{I_2\tau_2}{I_1\tau_1 + I_2\tau_2}$ ) составляет  $\sim 0.75$ . Подавление этой второй компоненты при распаде доказывает, что температурная обработка при 973 К приводит к уменьшению центров тушения в материале. Увеличение температуры отжига оказывает негативное воздействие на внутреннюю квантовую эффективность материала.

Внутренняя квантовая эффективность конкретного перехода определяется конкуренцией между излучательными и безызлучательными путями распада, каждого со своей собственной константой скорости. Безызлучательное тушение начинает доминировать, если константа скорости становится величиной того же порядка, что и скорость внутреннего излучательного распада. Изменение цвета  $\beta$ -фазы (таблица 13, раздел 4.2.2.) свидетельствует о повышенном поглощении света

дефектами, что приводит к низкой эффективности излучения. Константа затухания излучения с уровня  ${}^5D_1$  составляет порядка микросекунды для всех четырех образцов (рисунок 126).

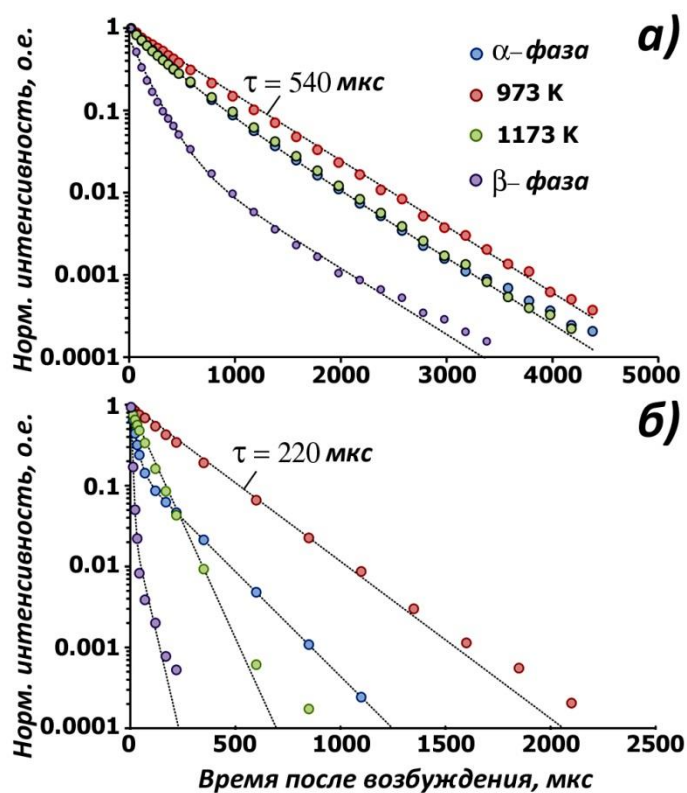


Рисунок 125 - Зависимости затухания люминесценции излучения  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ )  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T=10 \text{ К}$  (а) и  $T = 300 \text{ К}$  (б) для образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Указано время жизни ( $\tau$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Затухание излучения с уровня  ${}^5D_0$  при комнатной температуре для всех образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  происходит гораздо быстрее, чем при температуре 10 К (рисунок 125б), что свидетельствует о частичном тушении люминесценции. Константа затухания излучения с уровня  ${}^5D_1$  составляет  $\tau \sim 200 \text{ нс}$  и одинакова для всех четырех образцов, в то время как профиль затухания люминесценции излучения  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  для образцов значительно отличается.

Неизменность тушения для излучения  ${}^5D_1$  отражает одинаково эффективный процесс релаксации с уровня  ${}^5D_1$  на уровень  ${}^5D_0$  для исследованных образцов. Таким образом, увеличение излучения в спектрах ФЛ для переходов  ${}^5D_{1,2} - {}^7F_j$  по сравнению с эмиссией  ${}^5D_0 - {}^7F_j$  в  $\beta$ -фазе (рисунок 123б) связано с быстрым тушением эмиссии  ${}^5D_0$ . Это быстрое тушение происходит с повышенной

вероятностью безызлучательного распада, отражающейся в уменьшении квантового выхода излучения с уровня  ${}^5D_0$ . Вследствие 3-мерного каркаса взаимного расположения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре  $\beta$ -фазы (рисунок 70, раздел 4.2.6.) ионы  $\text{Eu}^{3+}$  достаточно сильно взаимодействуют друг с другом, что делает передачу энергии от одного иона  $\text{Eu}^{3+}$  к другому, а затем к дефектным центрам, выполняющим роль ловушки энергии, более вероятным. Кроме того, дополнительные включения или дефекты создаются при высоких температурах на стадии получения образцов. Комбинация данного более эффективного процесса передачи и увеличение числа дефектов приводит к увеличению константы скорости безызлучательных распадов. Учитывая, что затухание для уровня  ${}^5D_0$  на несколько порядков медленнее, чем для  ${}^5D_1$ , влияние скорости безызлучательного распада гораздо больше для уровня  ${}^5D_0$ . Это приводит к относительно сильному снижению интенсивности излучения для переходов, начиная с уровня  ${}^5D_0$ , по сравнению с переходами с уровня  ${}^5D_1$ .

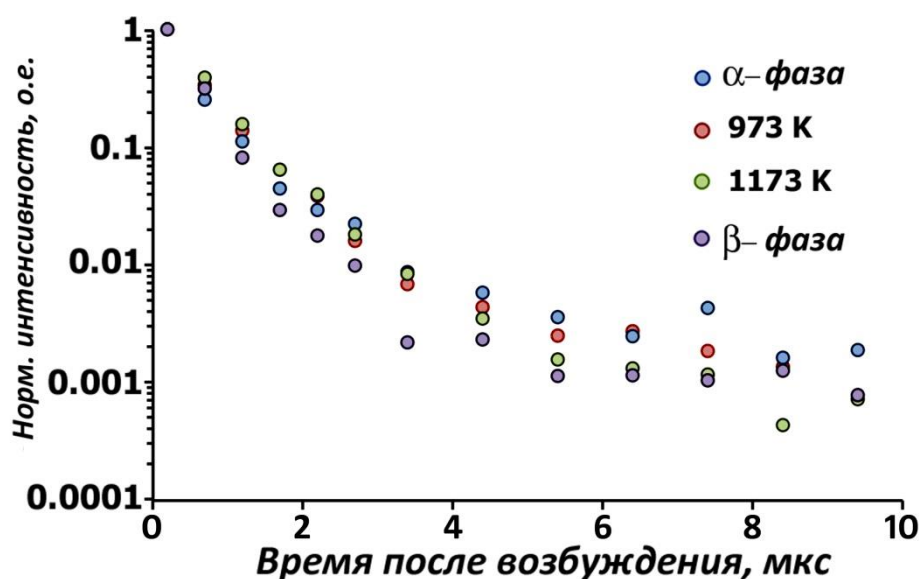


Рисунок 126 - Зависимости затухания люминесценции излучения с уровня  ${}^5D_1$

( $\lambda_{\text{возб.}} = 337 \text{ нм}$ )  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T=10 \text{ К}$  для 4-х образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ .

## 6.2. Люминесцентные свойства $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$

На рисунке 127 показаны спектры ВЛ и ФЛ для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  при комнатной температуре. Спектр ВЛ для  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  (рисунок 127б) является характерным для всех фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ). Высокая интенсивность полосы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  в спектре ФЛ (рисунок 127в,г) свидетельствует об отсутствии центра инверсии для кислородного окружения  $\text{Eu}^{3+}$ , как и в случае полиморфных модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (см. предыдущий раздел). Положения и интенсивности двух максимальных по интенсивности полос поглощения на спектрах ВЛ и ФЛ для фаз в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены в таблице 29.

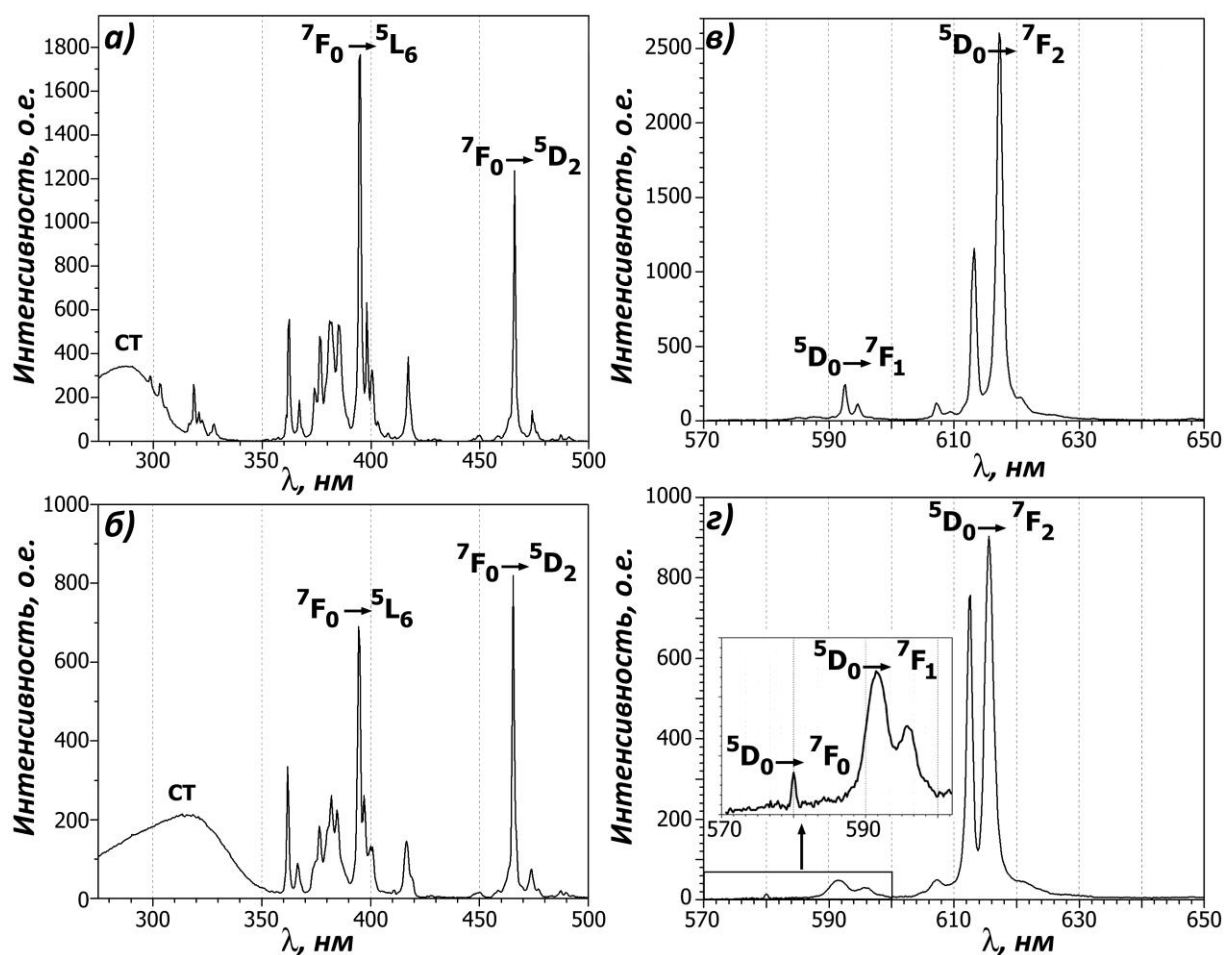


Рисунок 127 - Спектры возбуждения люминесценции (а, б) и фотолюминесценции (в, г) при  $T=300$  К для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (а,в) и  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  (б,г)

Таблица 29 - Положения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) и интенсивности ( $I_{\text{макс}}$ ) двух максимальных полос поглощения в спектрах возбуждения люминесценции и фотолюминесценции для фаз в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Eu}_{2/3}\text{MoO}_4$ . Спектры измерены в одинаковых условиях.

Состав	Спектры фотолюминесценции				Спектры возбуждения люминесценции			
	$^5\text{D}_0$ – $^7\text{F}_2$				$^7\text{F}_0$ – $^5\text{L}_6$		$^7\text{F}_0$ – $^5\text{D}_2$	
	$\lambda_{\text{макс}}(1)$ , нм	$I_{\text{макс}}(1)$	$\lambda_{\text{макс}}(2)$ , нм	$I_{\text{макс}}(2)$	$\lambda_{\text{макс}}(1)$ , нм	$I_{\text{макс}}(1)$	$\lambda_{\text{макс}}(2)$ , нм	$I_{\text{макс}}(2)$
$\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$	613.4	1156	<b>617.4</b>	<b>2605</b>	<b>395</b>	<b>1767</b>	466	1236.8
$\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$	612.6	756.4	615.6	903.4	394.5	689.9	<b>465.5</b>	<b>819.8</b>
$\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$	612.6	338.1	615.6	390	394.5	256.3	465.5	303.7
$\text{Na}_{0.240}\text{Eu}_{0.587}\text{MoO}_4$	612.6	513	615.6	599.8	394.5	474.8	465.5	565.6
$\text{Na}_{0.200}\text{Eu}_{0.600}\text{MoO}_4$	612.8	202.7	615.8	230.5	394.5	176.1	465.5	205.8
$\text{Na}_{0.138}\text{Eu}_{0.621}\text{MoO}_4$	612.6	538.3	615.6	633.6	394.5	505.3	465.5	600.7
$\text{Eu}_{2/3}\text{MoO}_4$	613.2	132.6	615.6	193.2				

В спектрах ВЛ широкая полоса для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$ , наблюдается в области 275-300 нм для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и 275-350 нм для  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$ , соответственно. Широкая полоса поглощения при ~290 нм для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 127а) и при ~315 нм для  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  (рисунок 127б) соответствует полосе поглощения, характеризующей перенос энергии от  $\text{O}^{2-}$  в группах  $\text{MoO}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам через связи Mo–O. В отличие от спектров ВЛ для образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , второй широкой полосы, характеризующей перенос энергии через связи  $\text{O}^{2-}$  -  $\text{Eu}^{3+}$ , не наблюдается. В спектральном диапазоне 350-500 нм во всех фазах в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  наблюдаются полосы, характеризующие внутриконтинуальные переходы  $\text{Eu}^{3+} 4f^6$ – $4f^6$ . Переходы  $^7\text{F}_0$ – $^5\text{L}_6$  и  $^7\text{F}_0$ – $^5\text{D}_2$  в интервалах 394.5-395 нм и 465.5- 466 нм, соответственно, доминируют в обоих спектрах (таблица 29). В соответствии с таблицей 29 и рисунком 127, изменение структуры при переходе от  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  к  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  практически не влияет на положение полос переходов  $^7\text{F}_0$ – $^5\text{L}_6$  и  $^7\text{F}_0$ – $^5\text{D}_2$  в спектрах ВЛ, но

приводит к уменьшению интенсивности полос, изменению отношения интенсивностей  ${}^7F_0-{}^5L_6/{}^7F_0-{}^5D_2$  и сдвигу центра широкой полосы СТ в сторону больших длин волн.

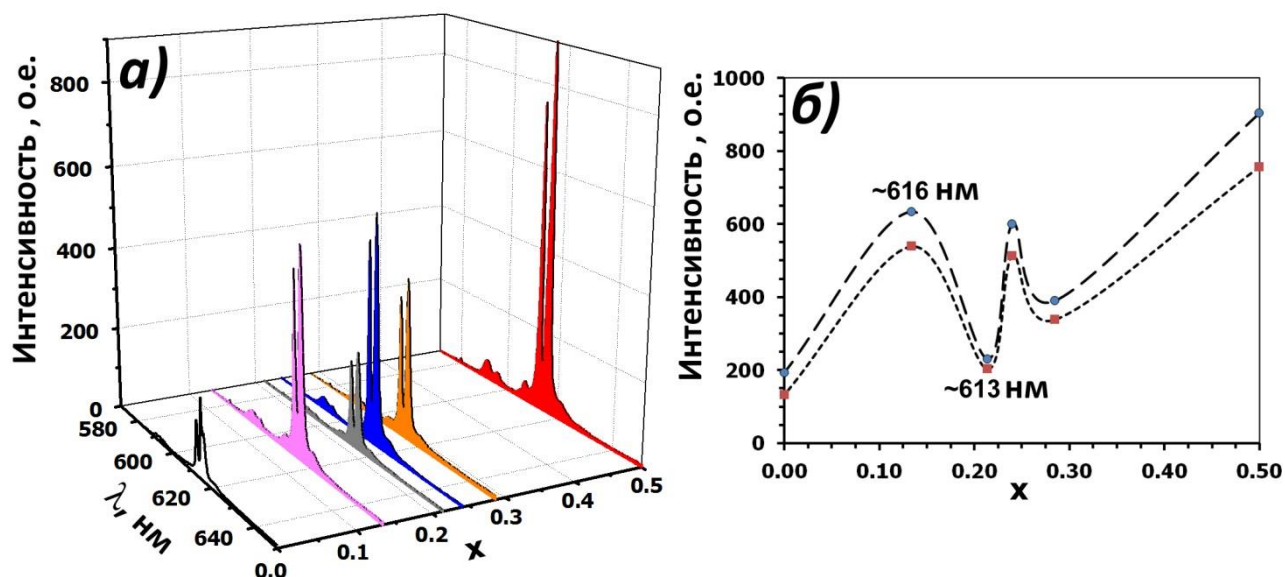


Рисунок 128 – Спектры фотолюминесценции  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) (а) и зависимость интенсивности перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  (б).

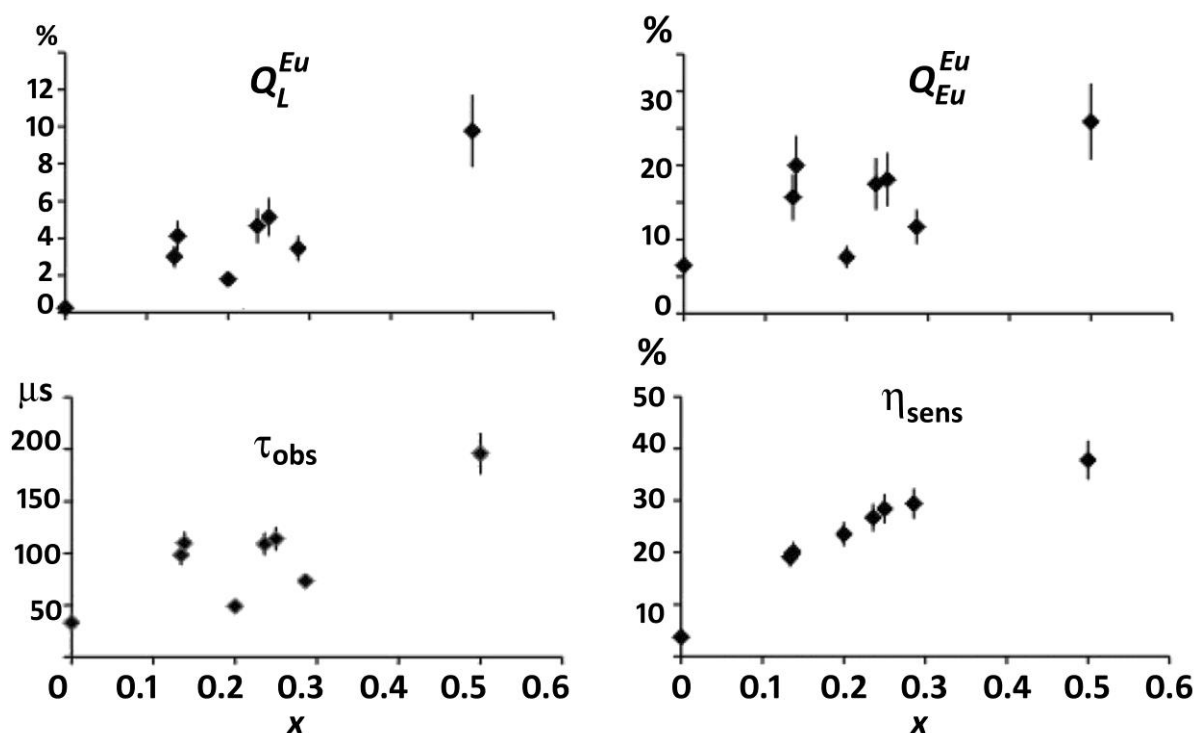


Рисунок 129 – Концентрационные зависимости общих квантовых выходов ( $Q_L^{Eu}$ ), наблюдаемых времен жизни ( $\tau_{obs}$ ), внутренних квантовых выходов ( $Q_{Eu}^{Eu}$ ) и эффективности передачи энергии с  $\text{MoO}_4$  на  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\eta_{sens}$ ) для фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ).

Спектры ФЛ для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  и фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ) показаны на рисунках 127а,б и 128. Спектры ФЛ в спектральном диапазоне 570-650 нм характеризуются типичным красным свечением  $\text{Eu}^{3+}$ , обусловленным переходами  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_j$  ( $j=0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наибольшей интенсивностью в спектрах ФЛ обладает электрической дипольный переход  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  в интервале 600-620 нм. Интенсивность полос перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  (при  $\sim 613$  нм и  $\sim 616$  нм) в спектре ФЛ  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (рисунок 127в) больше, чем интенсивность полос аналогичных переходов в спектрах фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.138 \leq x \leq 0.5$ ) (таблица 29). Полосы поглощения в области  $\sim 590$  нм характеризует магнитный дипольный переход  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ .

На рисунке 130 показаны спектры ФЛ ( $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм) фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) и зависимость интенсивности полос  $\sim 613$  нм и  $\sim 616$  нм перехода  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ . Интенсивность люминесценции уменьшается с уменьшением содержания ионов  $\text{Na}^+$  ( $x$ ) от 0.5 до 0, однако два локальных минимума в интенсивностях полос  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$  для  $x = 0.286$  и  $x = 0.200$  обнаружены на рисунке 128б. Аналогичные локальные минимумы для  $x = 0.286$  и  $x = 0.200$  наблюдаются на концентрационных зависимостях общих квантовых выходов ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}$ ), наблюдаемых времен жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ), внутренних квантовых выходов ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ ), определенных по данным со спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (рисунок 129). Максимальные значения  $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}$  и  $\tau_{\text{obs}}$  соответствуют неупорядоченной структуре  $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$  со статистическим распределением катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Минимальные значения обоих параметров ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}$  и  $\tau_{\text{obs}}$ ) наблюдаются для  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . С другой стороны, эффективность передачи энергии через связи Mo–O тетраэдров  $\text{MoO}_4$  люминесцентным центрам  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\eta_{\text{sens}}$ ), рассчитанные по формуле  $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}} = \eta_{\text{sens}} \cdot Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ , увеличивается с 4% для  $x = 0$  до 38% для  $x = 0.5$ .

Таким образом, различия в структурных характеристиках Eu-подрешетки в фазах переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) приводят к наблюдаемому немонотонному поведению люминесцентных параметров. На рисунке 130 показаны зависимости общих квантовых выходов ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}$ ), наблюдаемых времен жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ), квантовых выходов ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}$ ) от числа  $\text{Eu}^{3+}$ -димеров (рисунок 89,

раздел 5.3) относительно общего количества ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , найденных при исследовании структур фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ .

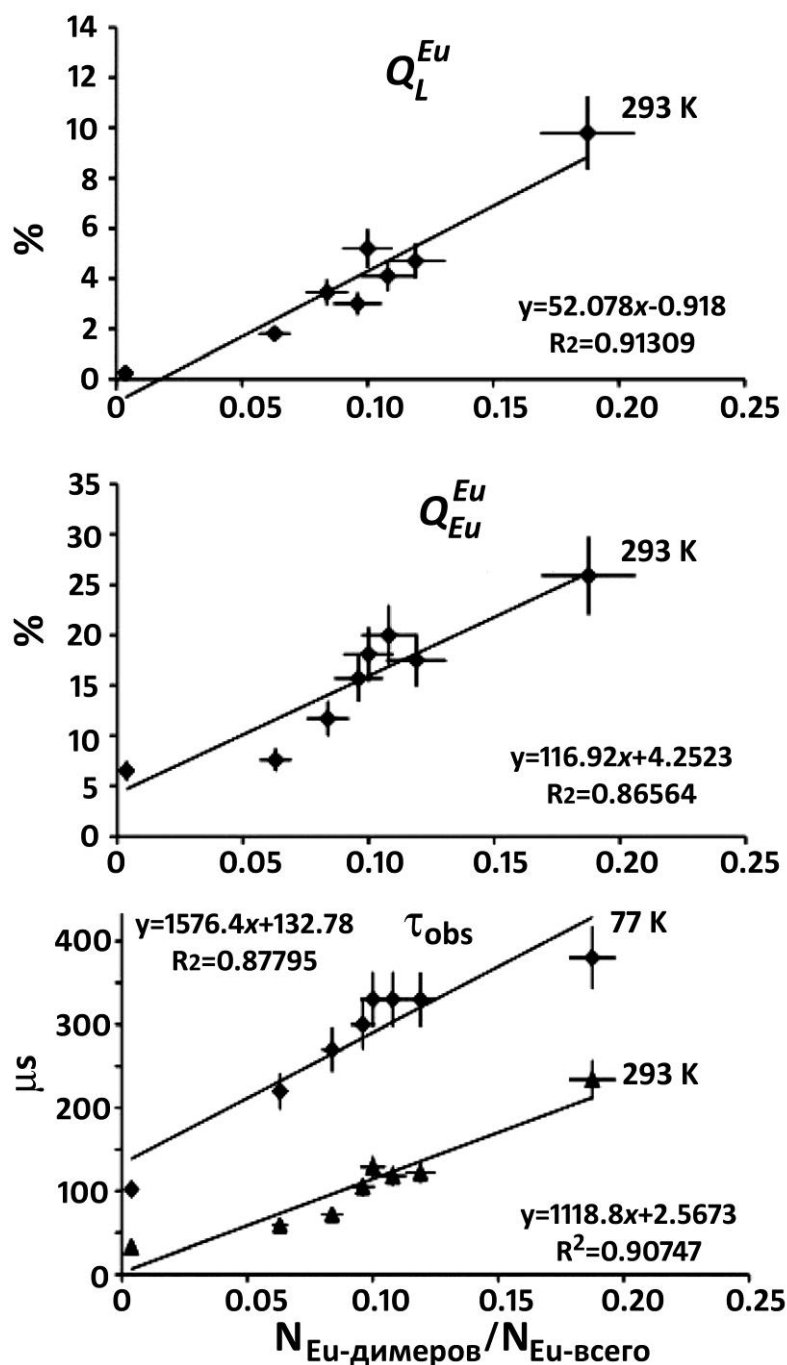


Рисунок 130 – Зависимости общих квантовых выходов ( $Q_L^{Eu}$ ) ( $\lambda_{ex..} = 320$  нм) при  $T=293$  К, наблюдаемых времен жизни ( $\tau_{obs}$ ) ( $\lambda_{ex..} = 355$  нм) при  $T=77$  К и  $293$  К, внутренних квантовых выходов ( $Q_{Eu}^{Eu}$ ) ( $\lambda_{ex..} = 465$  нм) при  $T=293$  К от числа Eu-Eu димеров относительно общего количества Eu для фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ .

С другой стороны, детальное исследование структур  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) (раздел 5.3.2.) методами просвечивающей электронной микроскопии



показало, что структура фазы с  $x = 0.286$  является (3+2)-мерной несоразмерно-модулированной и изоструктурной  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  с полным упорядочением катионных вакансий и частично упорядоченным распределением катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ . Похожие домены с (3+2)-мерной модулированной структурой найдены в фазе с  $x = 0.200$ , вместе с доменами с (3+1)-мерной структурой. Таким образом, минимумы, наблюдающиеся на спектрах ФЛ (рисунки 128-129), соответствуют существованию фрагментов с (3+2)-мерной модуляцией.

Таким образом, существует две возможных причины для уменьшения интенсивности перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  в «красных» люминофорах  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  (рисунки 128-129) при переходе от  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (Na:Eu=5:1) к  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  (Na:Eu=1:2):

1) Эффект концентрационного тушения, так как обычно интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации люминесцентных центров; 2) Изменение структуры с 3-мерной с упорядоченным распределением катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  (Na:Eu=5:1) на (3+2)-мерно модулированную структуру с частично упорядоченной по катионам структурой (Na:Eu=1:2) через 3-мерную структуру для Na:Eu=1:1 со статистическим распределением  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ .

Выделяют два основных типа тушения – линейное и нелинейное. Концентрационное тушение относится к линейному типу тушения люминесценции, тогда как кросс- и мультифотонная релаксация (раздел 6.1) характеризуют нелинейные механизмы тушения. Как квантовый выход люминесценции, так и время затухания обычно уменьшаются при увеличении концентрации люминесцирующих центров, в настоящем случае ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Это явление носит название концентрационного тушения люминесценции и обусловлено передачей энергии между люминесцентными центрами. В результате такой передачи или миграции возбуждаются центры, которые находятся вблизи “тушителей” люминесценции, таких как кристаллические дефекты или ионы примесей, и, следовательно, увеличивается вероятность безызлучательных переходов с участием тушителей.

Вследствие разницы между размерами катионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{VIII}}(\text{Na}^+) = 1.18 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{VIII}}(\text{Eu}^{3+}) = 1.066 \text{ \AA}$  [49]) в «красных» люминофорах  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  расстояния  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  уменьшаются с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ , что приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Например, расстояния  $R$ - $R$  в  $\text{Na}_5R(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{La}$  [89],  $\text{Y}$  [54]) и  $\text{Na}_{0.5}R_{0.5}\text{MoO}_4$  ( $R = \text{La}$  [101],  $\text{Y}$  [54]) изменяются с  $6.475 \text{ \AA}$  до  $3.969 \text{ \AA}$  ( $\text{La-La}$ ) и с  $6.366 \text{ \AA}$  до  $3.844 \text{ \AA}$  ( $\text{Y-Y}$ ), соответственно.

С одной стороны, интенсивность люминесценции перехода  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  в твердых растворах  $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  [57] и  $\text{Na}_{0.5}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{0.5}\text{MoO}_4$  [171] увеличивается с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и достигает максимума при  $x=1$ . С другой стороны, интенсивность люминесценции перехода  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  в твердых растворах  $\text{Na}_{0.286}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{0.572}\text{MoO}_4$  также увеличивается с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до  $x=0.7$  и затем уменьшается вследствие эффекта концентрационного тушения [48]. Интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  для  $\text{Na}_{0.286}(\text{Gd}_{0.3}\text{Eu}_{0.7})_{0.572}\text{MoO}_4$  примерно в пять раз выше, чем для люминофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб.}} = 466 \text{ нм}$ , причем изменение возбуждения с  $\lambda_{\text{возб.}} = 466 \text{ нм}$  на  $\lambda_{\text{возб.}} = 396 \text{ нм}$  практически не влияет на интенсивность люминесценции. Интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  в спектрах ФЛ для  $\text{Na}_{0.286}\text{Eu}_{0.571}\text{MoO}_4$  составляет  $\sim 75\%$  от интенсивности  $\text{Na}_{0.286}(\text{Gd}_{0.3}\text{Eu}_{0.7})_{0.572}\text{MoO}_4$  независимо от энергии возбуждения.

Высокие концентрации люминесцентных центров являются обычным явлением для  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащих соединений со структурой шеелита. Таким образом, зависимость между уменьшением эмиссии  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$  и увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  может иметь более сложный характер, чем только влияние концентрационного тушения, так как увеличение концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к изменению структуры (появление фаз с  $(3+n)$ -мерно модулированным характером) и распределения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (появление  $\text{Eu}^{3+}$ -димеров). Спектры ВЛ фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  практически не отличаются друг от друга, а спектры ФЛ отличаются только интенсивностью пиков. В то же время, исследования методом EELS показали четкое различие между образцами с различной 3-мерной структурой и разным характером структурной модуляции (раздел 5.3.3).

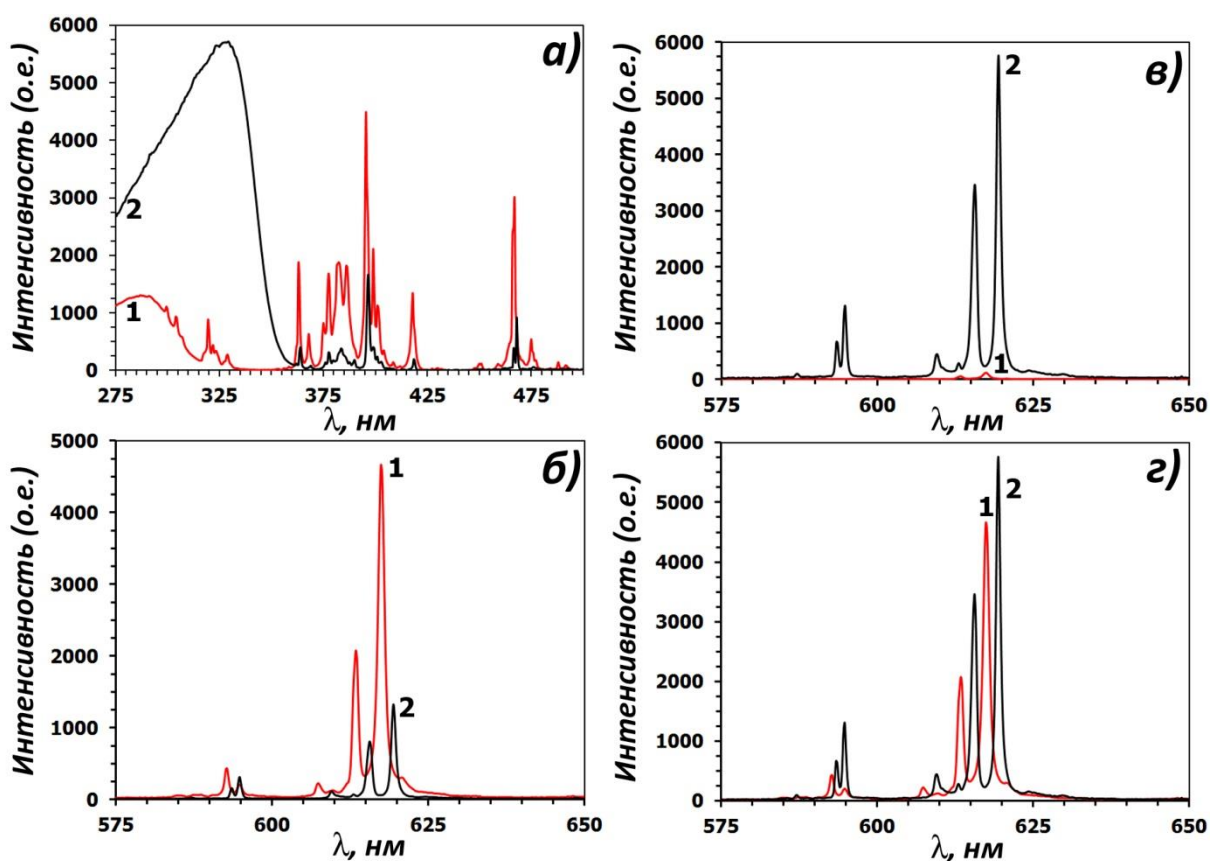


Рисунок 131 - Спектры  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  (1) и  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (2): спектры возбуждения люминесценции  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{em}} = 617.4$  нм) и  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{эм.}} = 619.2$  нм) (а); спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм (б) и  $\lambda_{\text{возб.}} = 326$  нм (в)), (г) спектры люминесценции  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм) и  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 326$  нм). Все спектры измерены в одинаковых условиях.

Как показано на рисунках 127 и 128, среди фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  максимальная интенсивность свечения в красной области видимого света с 600 нм до 620 нм (переход  $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ) наблюдается для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$ . С точки зрения применения цветовая хроматичность (степень отсутствия примесей других цветов в конкретном цвете) люминофоров считается критическим параметром для оценки эффективности LED. Ранее [55] люминесцентные свойства красного люминофора  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  сравнили со свойствами коммерческих оксисульфидных люминофоров  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  и показали, что цветовые координаты ( $x, y$ ) и относительная яркость ( $rl$ ) для  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{MoO}_4)_4$  ( $(x, y) = (0.66, 0.33)$ ,  $rl = 1.3$ ), определенные согласно международной комиссии по освещению CIE, практически не отличаются от аналогичных свойств

для  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ . Сравнение люминесцентных свойств  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  и  $YVO_4:Eu^{3+}$ , известного высокоэффективного люминофора с высоким квантовый выходом люминесценции [244-246], показало, что максимум интенсивности перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  для  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  ( $\lambda_{возб.} = 395$  нм) практически не отличается от интенсивности для  $YVO_4:Eu^{3+}$  ( $\lambda_{возб.} = 326$  нм) (рисунок 131). Таким образом, подтверждается исключительная привлекательность  $Na_5Eu(MoO_4)_4$  в качестве красно-излучающего люминофора, конвертирующего ближнее УФ-излучение полупроводникового диода (In,Ga)N, для WLED, как предложено ранее [195].

### 6.3. Люминесцентные свойства твердых растворов $CaGd_{2-x}Eu_x□(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$ ( $0 \leq x \leq 2$ ; $0 \leq y \leq 4$ )

Спектры ВЛ и ФЛ твердых растворов  $CaGd_{1.5}Eu_{0.5}□(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) представлены на рисунке 132. Спектры ВЛ для всех твердых растворов  $CaGd_{2-x}Eu_x□(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 4$ ) практически не отличаются в области 300-500 нм, но отличаются в области широкой полосы переноса заряда (СТ) (250-350 нм), как показано для  $CaGd_{1.5}Eu_{0.5}□(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) (рисунок 132а). Интенсивность СТ полосы уменьшается при замещении  $MoO_4^{2-}$  на  $WO_4^{2-}$ . При этом, как и в случае образцов  $KEu(MoO_4)_2$ , для  $0 \leq y \leq 3$  в области 250-350 нм наблюдаются две широких полосы, в отличие от одной в спектрах люминесценции  $CaGd_{1.5}Eu_{0.5}(WO_4)_4$ . Согласно литературным данным [7, 171, 186, 236-240, 242], первая компонента ( $\lambda_{max} \sim 280$  нм) соответствует полосам поглощения, характеризующим перенос энергии через связи  $O^{2-} - Eu^{3+}$ , в то время как вторая ( $\lambda_{max} \sim 310$  нм) характеризует перенос энергии от  $O^{2-}$  через связи  $Mo(W)-O$  в группах  $Mo(W)O_4^{2-}$  к люминесцентным центрам. В диапазоне 350-500 нм спектры ФЛ содержат полосы внутри конфигурационных переходов  $Eu^{3+} 4f^6-4f^6$ , причем наиболее интенсивные полосы относятся к переходам  $Eu^{3+} {}^7F_0-{}^5L_6$  ( $\lambda = 390-405$  нм) и  ${}^7F_0-{}^5D_2$  ( $\lambda = 465$  нм).

Все спектры ФЛ для твердых растворов представляют собой спектры свечения  $Eu^{3+}$ . Свечение связано с переходами с  ${}^5D_0-{}^7F_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5D_0-{}^7F_2$ , (электрический дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов (610-620 нм) (рисунок

132б). Переход в области  $\sim 590$  нм характеризует  ${}^5D_0-{}^7F_1$  магнитный дипольный переход.

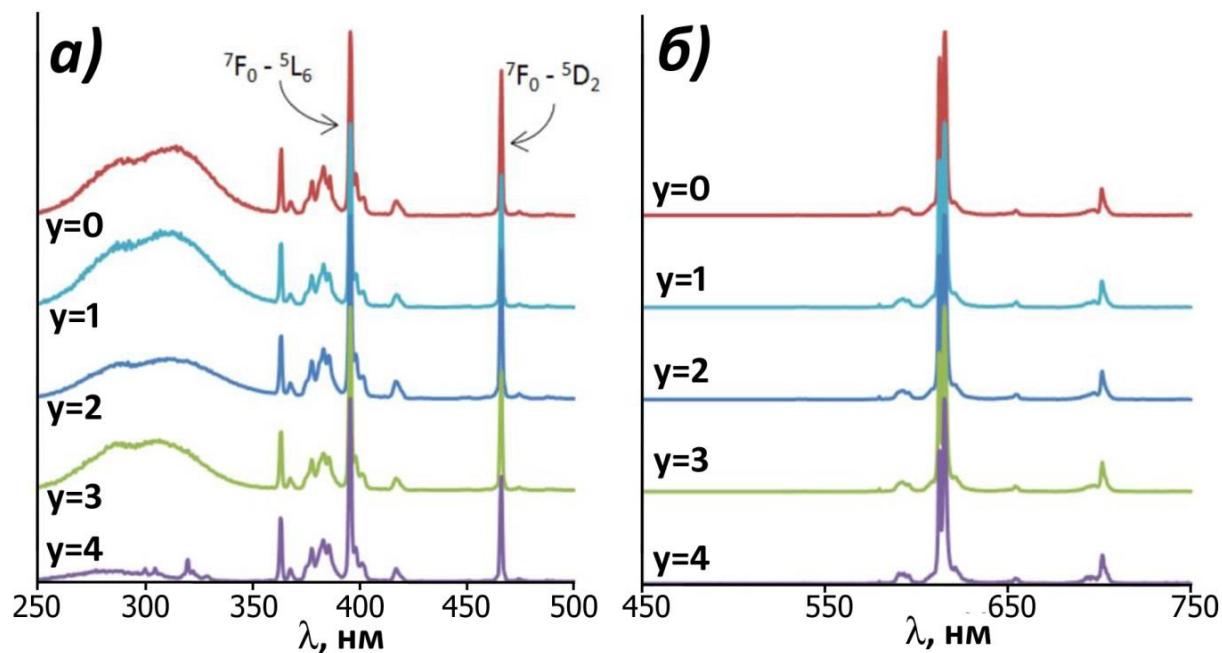


Рисунок 132 – Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (а)

( $\lambda_{эм.} = 611$  нм) и фотолюминесценции (б) ( $\lambda_{возб.} = 300$  нм) при  $T=300$  К для

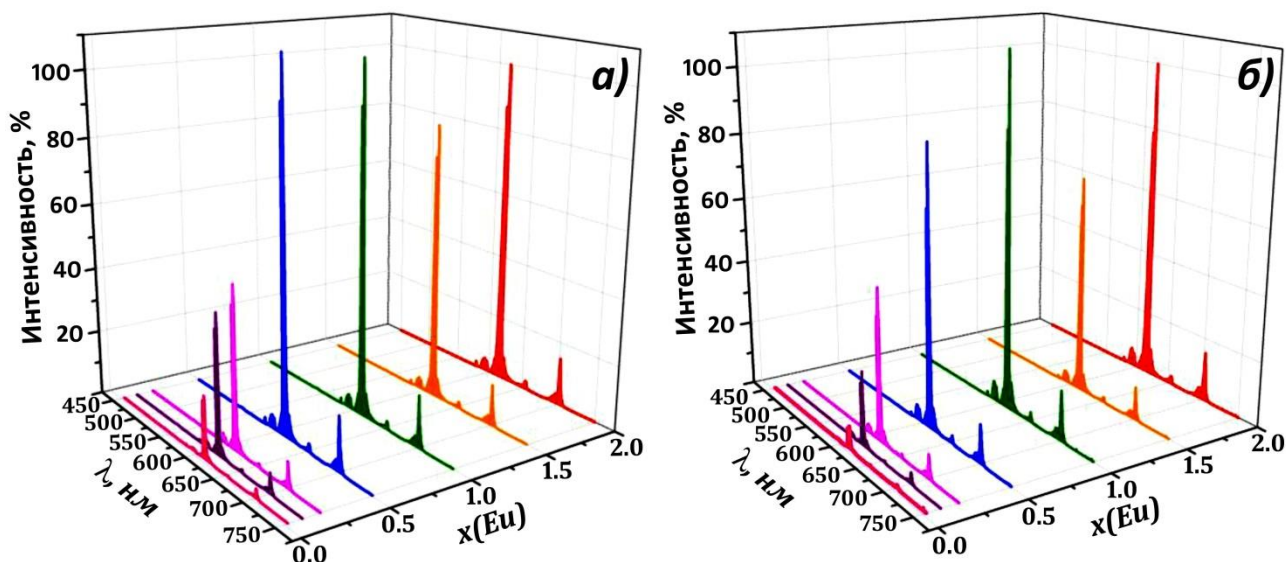
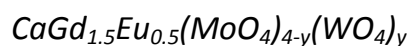


Рисунок 133 - Спектры люминесценции твердых растворов  $CaGd_{2-x}Eu_x(BO_4)_4$

( $B = Mo(a), W(b)$ ) при возбуждении СТ полосы ( $\lambda_{возб.} = 300$  нм).

Как было показано в разделе 5.4, замещение  $Gd^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $CaGd_{2-x}Eu_x(BO_4)_4$  ( $B = Mo, W$ ) не влияет на характер модуляции, в то время как замещение  $Mo^{6+}$  на  $W^{6+}$  в  $B$ -подрешетке приводит к изменению характера

модулированной структуры. Все твердые растворы  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  характеризуются (3+2)-мерным характером модуляции, в то время, как структуры всех  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  являются (3+1)-мерными несоразмерно-модулированными.

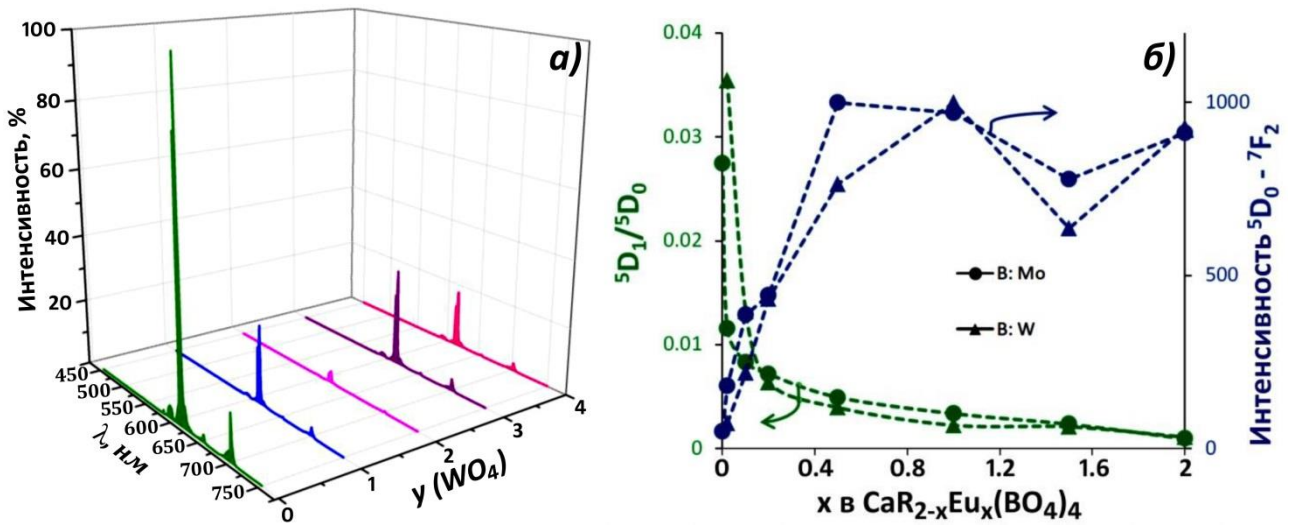


Рисунок 134 - (а) Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ );  
(б) зависимости интенсивности перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  и отношения  ${}^5D_1/{}^5D_0$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  и в  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) при возбуждении СТ полосы ( $\lambda_{\text{возб.}} = 300 \text{ нм}$ )

На рисунках 133 и 134а показаны спектры ФЛ для твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) ( $0 \leq x \leq 2$ ) и  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) при  $\lambda_{\text{возб.}} = 300 \text{ нм}$  - при возбуждении в спектральной области, соответствующей широкой полосе с переносом заряда. Зависимости интенсивностей люминесценции от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  для перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ нм}$ ) в твердых растворах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ) показаны на рисунке 133б.

Максимумы интенсивности люминесценции для перехода  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  в твердых растворах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  как для молибдатов, так и для вольфрамов наблюдаются в диапазоне  $0.5 \leq x \leq 1.0$ , при этом разница интенсивностей для составов с  $x = 0.5(\text{Mo})$  или  $x = 1.0(\text{W})$  и  $x = 2.0$  составляет менее 10% (рисунок 134б). Таким образом, замещение  $\text{Eu}^{3+}$  на  $\text{Gd}^{3+}$  как в молибдатах, так и в вольфраматах оказывает положительное влияние на люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ). Увеличение интенсивности люминесценции с разбавлением катионов активатора ( $\text{Eu}^{3+}$ ) в структуре катионами  $\text{Gd}^{3+}$  происходит благодаря формированию эффективной системы катионных буферов для энергии

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

Как видно на рисунке 134а, замещение  $Mo^{6+}$  на  $W^{6+}$  в В-подрешетке  $CaGd_{1.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  приводит к катастрофическому уменьшению интенсивности перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  при  $\lambda_{возб.} = 300$  нм. Минимум интенсивности наблюдается для состава  $CaGd_{0.5}Eu_{1.5}(MoO_4)_2(WO_4)_2$  с (3+2)-мерной несоразмерно-модулированной структурой (раздел 5.4.1). Таким образом, соединение  $CaGd_{1.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_4$  является оптимальным составом среди всех твердых растворов  $CaGd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  для использования его в качестве красного люминофора LED при  $\lambda_{возб.} = 300$  нм.

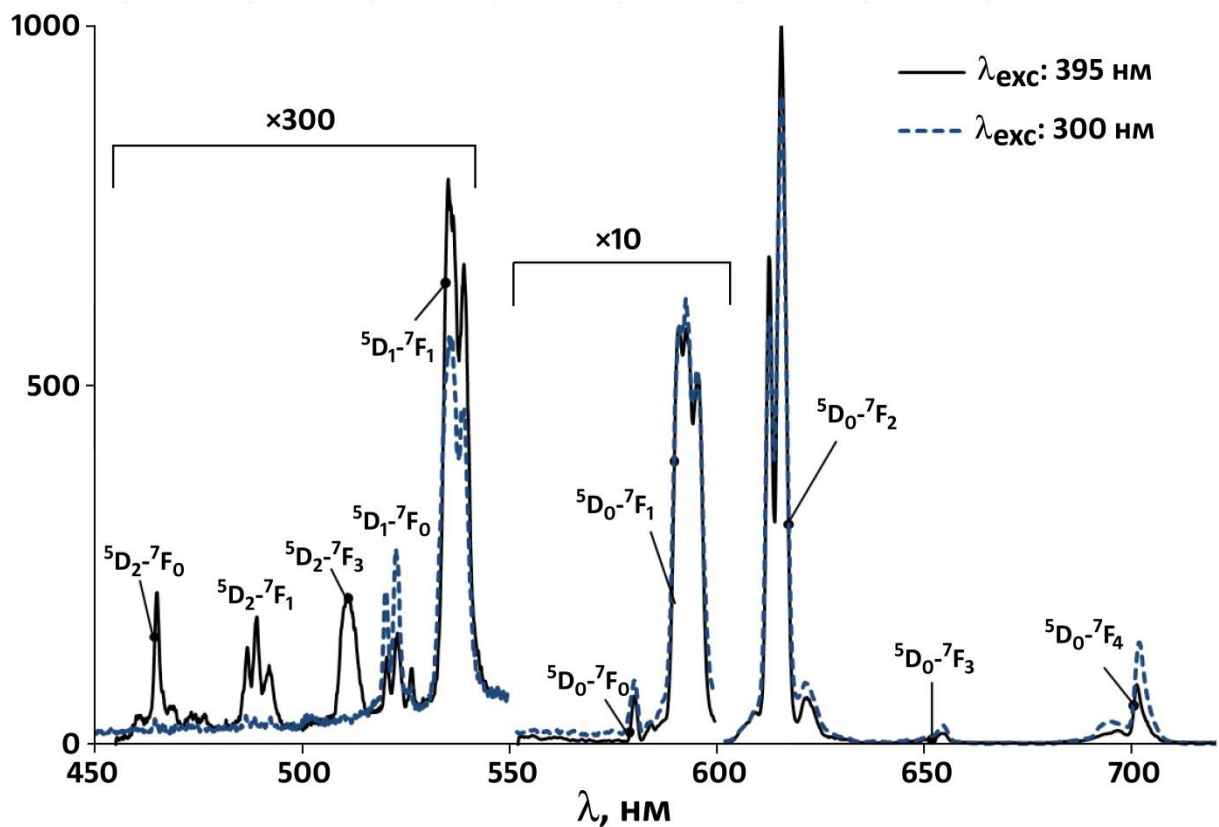


Рисунок 135 – Спектры люминесценции  $CaEu_2(WO_4)_4$  при  $\lambda_{возб.} = 300$  нм и  $\lambda_{возб.} = 395$  нм.

Отношение асимметричности R/O (соотношение интегральных интенсивностей переходов  $I({}^5D_0-{}^7F_2)/I({}^5D_0-{}^7F_1)$  [247]) для твердых растворов  $CaGd_{0.5}Eu_{1.5}(MoO_4)_{4-y}(WO_4)_y$  лежит в интервале от 9.93 для  $y = 0$  до 7.62 для  $y = 4$ , что находится в соответствии со значениями отношений асимметричности для других шеелитоподобных материалов 9.5-~16 (Таблица 5). Более высокое

значение отношения асимметричности для  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{MoO}_4)_4$  по сравнению с  $\text{CaGd}_{0.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{WO}_4)_4$  свидетельствует о большей симметрии локального окружения  $\text{Eu}^{3+}$  для молибдата по сравнению с вольфрамом. Однако, в модулированной структуре реальная эффективная симметрия координационного окружения  $\text{Eu}^{3+}$  зависит от поведения функций модуляции смещения, описывающих позиционные смещения атомов Eu и O из «средних» положений (раздел 5.4.4, таблицы П26-П29 в Приложении 1).

Как для молибдатов, так и для вольфрамовых отношение эмиссий с уровней  $^5\text{D}_1$  и  $^5\text{D}_0$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$  быстро уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ , и тушение люминесценции, как и в случае образцов  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ , объясняется процессом кросс-релаксации:  $^5\text{D}_1(\text{ион1}) + ^7\text{F}_0(\text{ион2}) \rightarrow ^5\text{D}_0(\text{ион1}) + ^7\text{F}_3(\text{ион2})$ . На рисунке 135 приведены спектры люминесценции  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб.}}=300$  нм (СТ полоса) и резонансном возбуждении катиона  $\text{Eu}^{3+}$  светом с  $\lambda_{\text{возб.}}=395$  нм ( $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$ ). Возбуждение в области СТ полосы не приводит к эмиссии с уровня  $^5\text{D}_2$  катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , эмиссия с этого уровня наблюдается при резонансном возбуждении катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом изменение энергии возбуждения с 300 нм на 395 нм не влияет на соотношение интенсивностей переходов  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) в спектрах ФЛ.

Свечение в области перехода  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$  (~580 нм) в спектрах ФЛ  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащих соединений характеризует количество позиций  $\text{Eu}^{3+}$  и симметрию их окружения в кристаллической структуре. Так как этот переход запрещен, как для электрических, так и магнитных дипольных взаимодействий, интенсивность его может быть очень низкой или он вообще может не наблюдаться в спектрах люминесценции. На рисунке 136 показаны спектры ФЛ для твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  в области перехода  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$  при различном содержании  $\text{Eu}^{3+}$  ( $x$ ) и  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $y$ ). Наличие свечения, соответствующего переходу  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ , свидетельствует о низкой симметрии локального окружения  $\text{Eu}^{3+}$ . В то же время, существование только одного максимума в области ~580 нм свидетельствует только об одном локальном окружении  $\text{Eu}^{3+}$ .



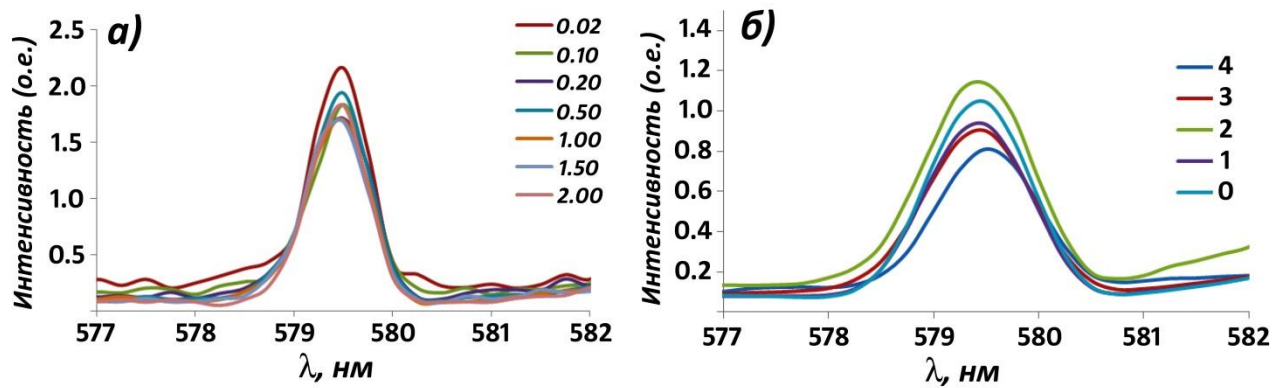


Рисунок 136 - Спектры люминесценции  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (а) и  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq y \leq 4$ ) (б) в области перехода  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  при  $\lambda_{\text{возб.}} = 300$  нм.

На рисунке 137 показаны зависимости затухания люминесценции излучения  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  при температуре 75 К и 475 для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  ( $x = 0.2, 1, 2$ ) и рассчитанные значения времени жизни ( $\tau$ ) люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

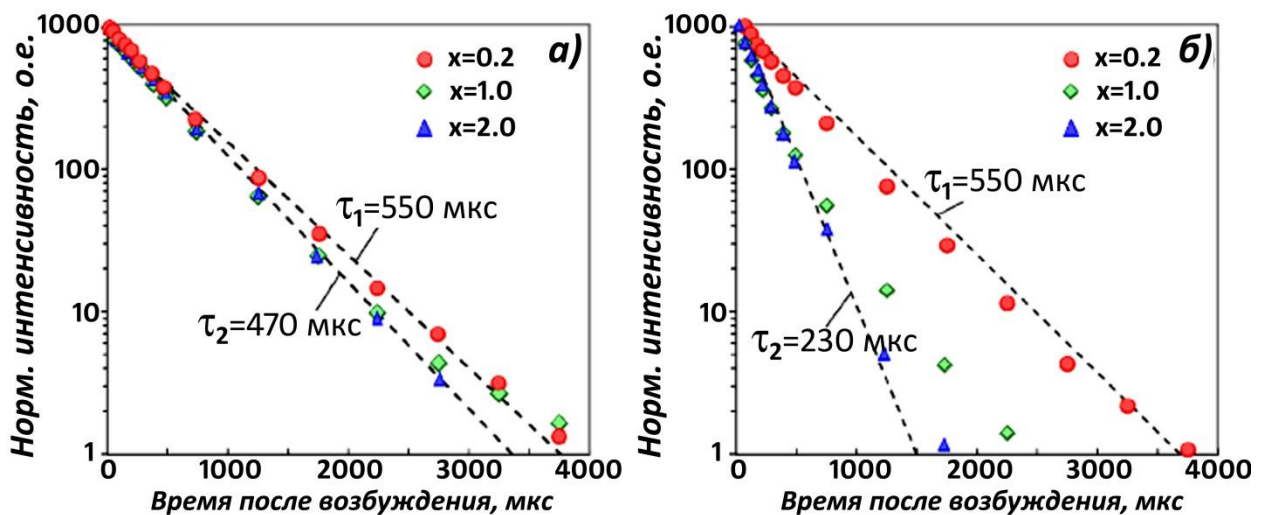


Рисунок 137 - Зависимости затухания люминесценции излучения  ${}^5\text{D}_0$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 337$  нм)  $\text{Eu}^{3+}$  при  $T = 75$  К (а) и 475 К (б) для твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  ( $x = 0.2, 1, 2$ ). Указано время жизни ( $\tau$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Зависимости затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 337$  нм) при температуре 75 К для всех  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  ( $x = 0.2, 1, 2$ ) показывают моноэкспоненциальный распад для излучения  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  и описываются уравнением  $I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$  с временем жизни  $\tau$ , незначительно уменьшающимся с увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  (с  $\tau = 550$  мкс для  $x = 0.2$  до  $\tau = 470$  мкс для  $x = 2$ ). Полученные значения времени жизни люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  соответствуют значениям, полученным для других шелитоподобных соединений [137, 248-250]. Время жизни ( $\tau = 550$  мкс) для

$\text{CaGd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{WO}_4)_4$  одинаково в температурном интервале 75-475 К, в то время как профили затухания излучения  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  для  $x=1$  и  $x=2$  сильно зависят от температуры. Тем не менее, зависимости затухания люминесценции для  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  в диапазоне 75-475 К также показывают моноэкспоненциальный распад для излучения  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ , но с постепенным уменьшением времени жизни с 470 мкс до 230 мкс (рисунок 137).

Таблица 30 – Время жизни ( $\tau_2$ ) и доля компоненты ( $f_2$ ), зависящей от температуры, излучения с уровня  $^5\text{D}_0$  для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  ( $x = 0.2, 1, 2$ ).

Температура, К	$x=0.2$	$x=1$	$x=2$
75	$f_2=0$	$f_2=0.88$ $\tau_2=470$ мкс	$f_2=1$ $\tau_2=470$ мкс
300	$f_2=0$	$f_2=0.83$ $\tau_2=280$ мкс	$f_2=1$ $\tau_2=280$ мкс
475	$f_2=0.2$ $\tau_2=230$ мкс	$f_2=0.85$ $\tau_2=230$ мкс	$f_2=1$ $\tau_2=230$ мкс

Для соединения  $\text{CaGdEu}(\text{WO}_4)_4$  с увеличением температуры наблюдается отклонение от моноэкспоненциального поведения затухания, и появляется дополнительная компонента с меньшим временем жизни. Зависимости затухания люминесценции для  $\text{CaGdEu}(\text{WO}_4)_4$  при разных температурах описываются комбинацией двух экспоненциальных функций с  $\tau_1=550$  мкс, характерным для низких температур, с одной стороны, и с  $\tau_2=230$  мкс для высоких температур, с другой (рисунок 137б):

$$I(t) = I_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

При этом доля компоненты, зависящей от температуры при затухании люминесценции, определяется по формуле:

$$f_2 = \frac{I_2 \tau_2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2}$$

и остается постоянной во всем диапазоне температур (таблица 30).

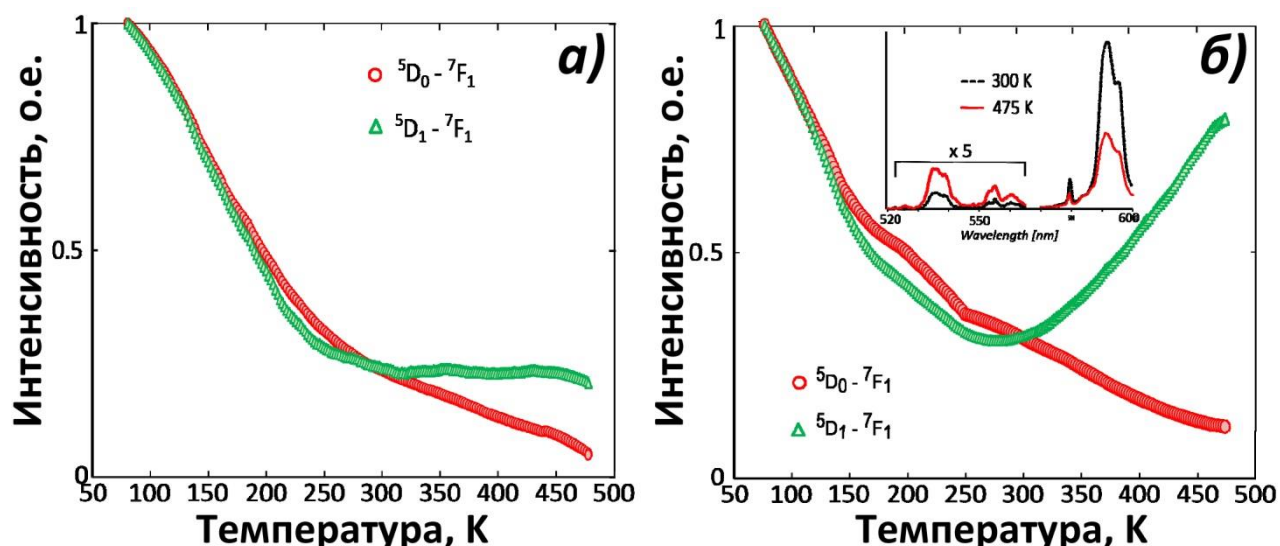


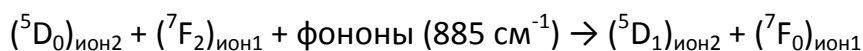
Рисунок 138 – Температурные зависимости выхода люминесценции ( $\lambda_{\text{возб.}} = 465$  нм) с уровней  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  с низкой ( $x = 0.2$ (а)) и высокой ( $x = 2$ (б)) концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$ . На вставке показаны спектры люминесценции при двух температурах. Интегральные интенсивности для переходов  ${}^5D_1-{}^7F_1$  и  ${}^5D_0-{}^7F_1$  получены в интервалах длин волн 535-545 нм и 585-600 нм, соответственно.

Небольшая разница в размерах ( $r_{\text{VIII}}(\text{Gd}^{3+}) = 1.053 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{VIII}}(\text{Eu}^{3+}) = 1.066 \text{ \AA}$ ) [49]), по-видимому, приводит к равномерному распределению обоих катионов в кристалле. При низких концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  наблюдаются относительно большие средние расстояния  $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ , что приводит к низкой вероятности безызлучательной передачи энергии между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . То есть в случае доминирующего содержания  $\text{Gd}^{3+}$  ионы  $\text{Eu}^{3+}$  являются изолированными центрами люминесценции. При высокой концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в случае полного замещения  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  происходит передача энергии между различными ионами европия. Таким образом, исследование температурного поведения затухания люминесценции для  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  с различной концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$  выявило существование двух типов ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (изолированных центров и центров с передачей энергии между ионами), характеризующихся разной зависимостью затухания люминесценции от температуры.

На рисунке 138 показаны зависимости выхода люминесценции ( $\lambda_{\text{exc.}} = 465$  нм) с уровней  ${}^5D_0$  и  ${}^5D_1$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для  $\text{CaGd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{WO}_4)_4$  и  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  в температурном интервале 75-475 К. Для образца с низкой концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 140а) зависимости тушения люминесценции с уровней  ${}^5D_1$  от температуры практически идентичны для всех переходов. Как видно на рисунке 138а, при увеличении температуры с 75 К до 300 К интенсивность люминесценции уменьшается практически в четыре раза, в отличие от кривых затухания люминесценции (рисунок 139), согласно которым время жизни  $\text{Eu}^{3+}$  практически не зависит от температуры ( $\tau=550$  мкс). Обычно температурное тушение люминесценции сопровождается быстрым затуханием люминесценции вследствие увеличения безызлучательного уменьшения заселенностей возбужденных состояний. Возможно, расхождение между характером зависимостей выхода люминесценции и затуханием люминесценции от температуры связано с разной температурной зависимостью поглощения для использованных возбуждающих излучений 337 нм и 465 нм.

Как и в случае профилей затухания люминесценции, температурные зависимости выхода люминесценции отличаются при более высоких концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 138б) от аналогичных зависимостей для  $\text{CaGd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{WO}_4)_4$ . Если зависимости выхода люминесценции с уровня  ${}^5D_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  для  $\text{CaGd}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{WO}_4)_4$  и  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  похожи во всем температурном интервале 75-475 К, то для уровня  ${}^5D_1$  наблюдается сильное увеличение интенсивности люминесценции при температуре выше 300 К. Для более высокой концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  профили выхода (рисунок 138б) и тушения люминесценции (рисунок 137) показывают заметные зависимости от температуры, свидетельствующие о влиянии механизмов передачи энергии на параметры люминесценции. Таким образом, профили выхода (рисунок 138) и тушения люминесценции (рисунок 137) указывают на зависимость от процесса кросс-релаксации для разных концентраций  $\text{Eu}^{3+}$ , а не от простого процесса термализации, в котором разность заполнения уровней  ${}^5D_1$  и  ${}^5D_0$  обусловлена энергией фононов. Увеличение эмиссии с уровня  ${}^5D_1$  можно объяснить процессом

кросс-релаксации, усиливающимся при увеличении температуры, с участием двух ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , первоначально находящихся в возбужденных состояниях  ${}^5\text{D}_0$  и  ${}^7\text{F}_2$ :



Процесс кросс-релаксации, вызываемый поглощением фонона и показанный на рисунке 139, способствует излучению с уровня  ${}^5\text{D}_1$  иона 2 вследствие передачи разницы в энергиях между уровнями  ${}^7\text{F}_2$  и  ${}^7\text{F}_0$  иона 1. Процесс не является резонансным, и энергия фононов необходима для преодоления разности в энергиях между уровнями  ${}^7\text{F}_2$ - ${}^7\text{F}_0$  ( $1000 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ ) и  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^5\text{D}_1$  ( $1885 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ ). Для более высоких концентраций  $\text{Eu}^{3+}$  процесс кросс-релаксации является более вероятным из-за уменьшения средних расстояний между ионами  $\text{Eu}$ .

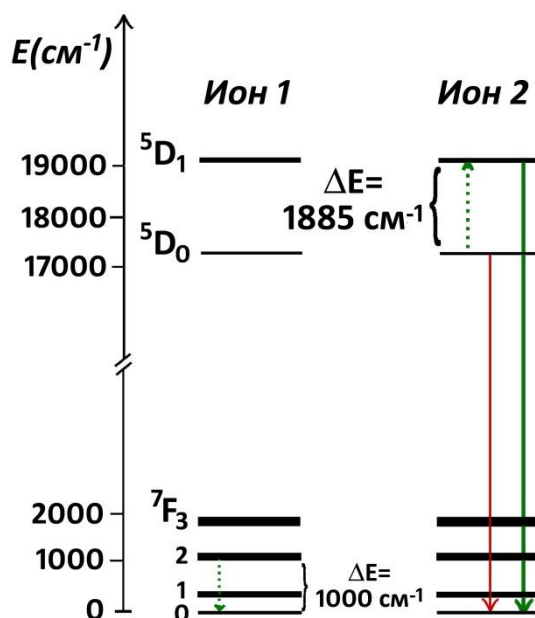


Рисунок 139 –Схема энергетических уровней  $\text{Eu}^{3+}$  вызванного фононами процесса кросс-релаксации.

Сильно изменяющиеся характеристики излучения при повышении температуры для переходов  ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1$  и  ${}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_1$  (рисунок 138б) позволяют использовать отношение интенсивностей двух переходов  $R/O = ({}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_1)$  (рисунок 140а) в качестве «сенсора» температуры, а материал на основе  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  рассматривать в качестве потенциального термографического люминофора.

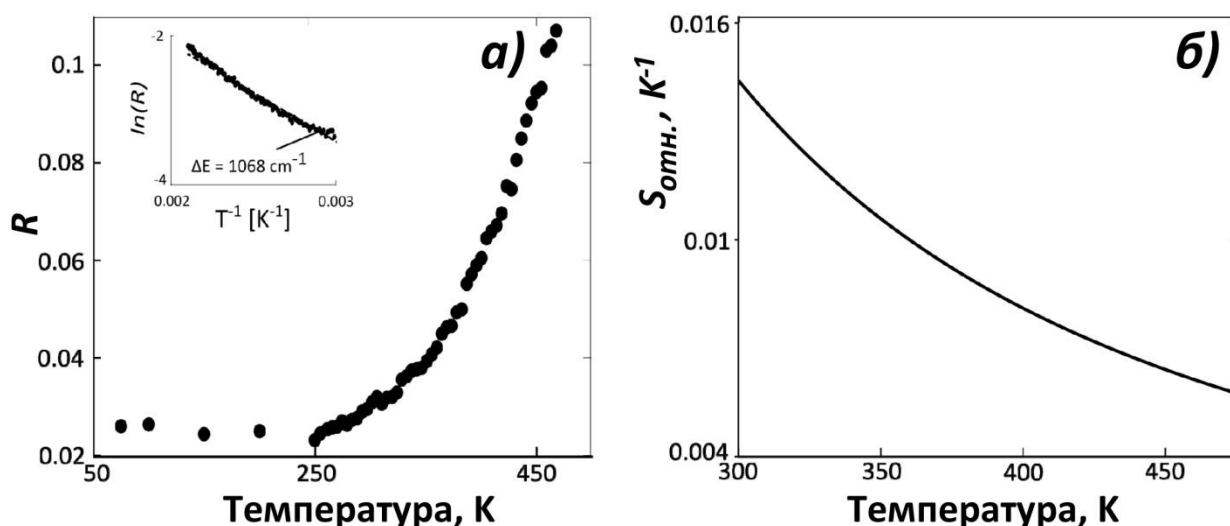


Рисунок 140 – (а) Отношение ( $R$ ) интегральных интенсивностей люминесценции переходов  ${}^5D_1-{}^7F_1$  (535-545 нм) и  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (585-600 нм) в  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  ( $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм);

(б) Температурная зависимость вычисленной относительной чувствительности  $S_{\text{отн.}}$ .

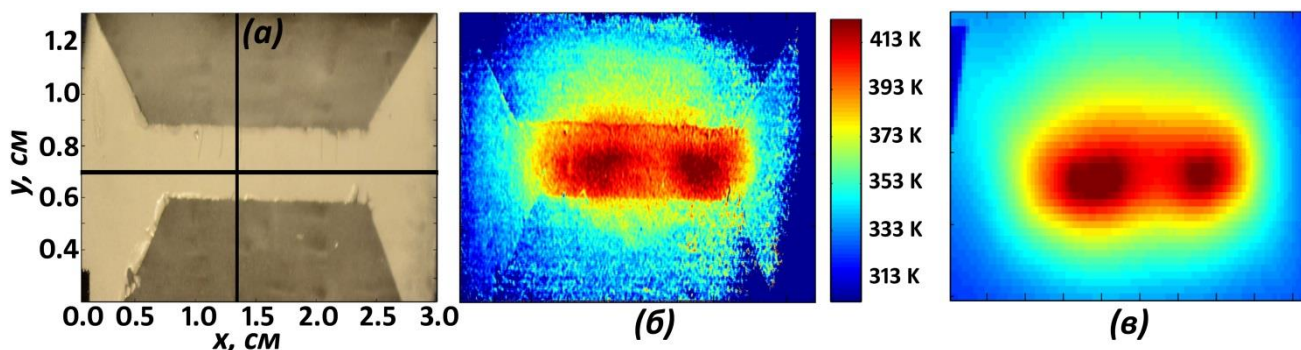


Рисунок 141 - H-образный резистивный нагреватель (а). Температурный профиль на резистивном нагревателе, полученный с использованием термографического люминофора (б) и инфракрасной камеры (в).

Относительная чувствительность  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  к изменению температуры, определяемая как  $S_{\text{отн.}} = (\Delta R/\Delta T)/R$ , изменяется от  $0.014 \text{ K}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ K}$  до  $0.0047 \text{ K}^{-1}$  при  $T = 470 \text{ K}$  (рисунок 140б), что несколько ниже, чем для других  $\text{Eu}^{3+}$ -легированных термографических материалов. Например, максимальная относительная чувствительность  $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  термографического люминофора составляет  $0.025 \text{ K}^{-1}$  [250]. С другой стороны, шеелитные термографические люминофоры имеют гораздо больший интервал измеряемой температуры по сравнению с большинством известных в литературе материалов [251]. Эти соединения лишены главного недостатка многих других

термографических люминофоров, а именно уменьшения интенсивности люминесценции с увеличением температуры.

Для исследования возможности использования люминофора  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  в качестве «датчика» температуры или термографического люминофора поликристаллический образец  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  смешивали со связующим SILRES® в соотношении 1:3 и наносили на H-образный резистивный нагреватель (рисунок 141а). Резистивный нагреватель с нанесенным люминофорным покрытием нагревали до температуры 423 К и освещали излучением аргонового лазера с длиной волны 465 нм для возбуждения иона  $\text{Eu}^{3+}$  через возбуждение перехода  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$ . Для отображения температурных градиентов нагретой поверхности изображения сделаны на цифровой зеркальной камере Nikon D3200 с зеленым и красным узкополосными фильтрами. Интенсивности для излучений  ${}^5\text{D}_1$  и  ${}^5\text{D}_0$  в зеленой и красной области видимого света, соответственно, измеренные по отдельности, использовали для построения температурной карты (рисунок 141б). Температурные карты, полученные с использованием покрытия из люминофора  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , сравнивали с изображениями, сделанными на инфракрасной камере (рисунок 141в). Как видно на рисунке 141, люминофор со структурой шеелита очень точно показывает градиенты температуры на поверхности резистивного нагревателя и доказывает, таким образом, перспективность использования  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  в качестве термографического люминофора в исследованном интервале температур.

#### 6.4. Люминесцентные свойства твердых растворов $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ ( $R = \text{Gd}, \text{Sm}$ )

Спектры ВЛ моноклинной  $\alpha$ - и орторомбической  $\beta'$ -модификаций  $\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рисунках 142-143. Спектры ВЛ, как и для других ранее изученных составов, содержат полосы внутриконтинуальных переходов  $\text{Eu}^{3+}$   $4f^6$ - $4f^6$  в области 300-500 нм и широкой полосы СТ в области 250-350 нм. Наиболее интенсивные полосы на спектрах соответствуют переходам  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{L}_6$  (394-396 нм),  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_2$  (465-467 нм) и  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_1$  (537-539 нм). Спектры ВЛ  $\alpha$ - и  $\beta'$ -модификаций  $\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  практически

не отличаются в области внутриконтинуальных переходов (350-500 нм), но отличаются в области широкой полосы переноса энергии (СТ) (250-350 нм) (рисунки 142-143). Интенсивность СТ- полосы увеличивается при переходе от моноклинной  $\alpha$ - и орторомбической  $\beta'$ -модификаций твердых растворов независимо от содержания  $\text{Eu}^{3+}$ . При этом, если для  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и обеих модификаций  $\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$  наибольшая интенсивность в спектрах ВЛ наблюдается для перехода  ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$  ( $\lambda_{\text{макс.}} \sim 395$  нм), то для орторомбической  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  максимум интенсивности люминесценции приходится на широкую полосу СТ с максимумом в области  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 270$  нм.

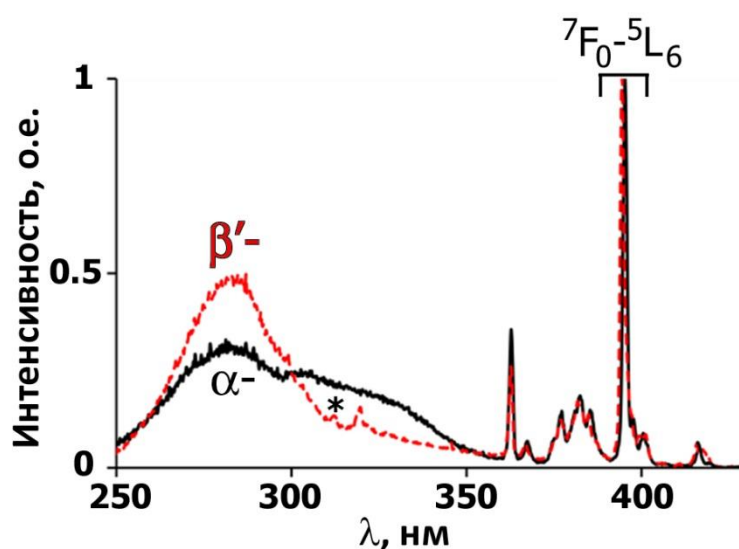


Рисунок 142 – Спектры возбуждения люминесценции для  $\alpha$ - ( $\lambda_{\text{возб.}} = 614$  нм) и  $\beta'$ - ( $\lambda_{\text{возб.}} = 615$  нм) модификаций  $\text{Gd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ . \* - переход  ${}^8\text{S}_{7/2}\text{-}{}^6\text{P}_{7/2}$  для  $\text{Gd}^{3+}$ .

Кроме того, в спектрах ВЛ для орторомбической  $\beta'$ -  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  характерно наличие двух компонент в широкой полосе СТ (200-350 нм) с максимумами в области  $\lambda_{\text{макс}} \sim 240$  нм и  $\lambda_{\text{макс}} \sim 270$  нм, соответственно. Аналогичные две компоненты также ранее наблюдались в спектрах ВЛ для  $\beta\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$  (рисунок 123а) и твердых растворов  $\text{CaGd}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  (рисунок 132а). Согласно литературным данным первая компонента ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 240$  нм) соответствует полосе поглощения, характеризующей перенос заряда через связи  $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ , а вторая ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 270$  нм) характеризует перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в  $\text{MoO}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам через связи  $\text{Mo-O}$ . Таким образом, сравнение спектров возбуждения люминесценции показало разный вклад двух разных механизмов возбуждения



люминесценции для  $\alpha$ - и  $\beta'$ - модификаций  $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ : I) непосредственное возбуждение люминесцентных центров (катионов  $\text{Eu}^{3+}$ ) и II) возбуждение через перенос заряда от  $\text{O}^{2-}$  в группах  $\text{MoO}_4^{2-}$  к люминесцентным центрам по связям Mo-O.

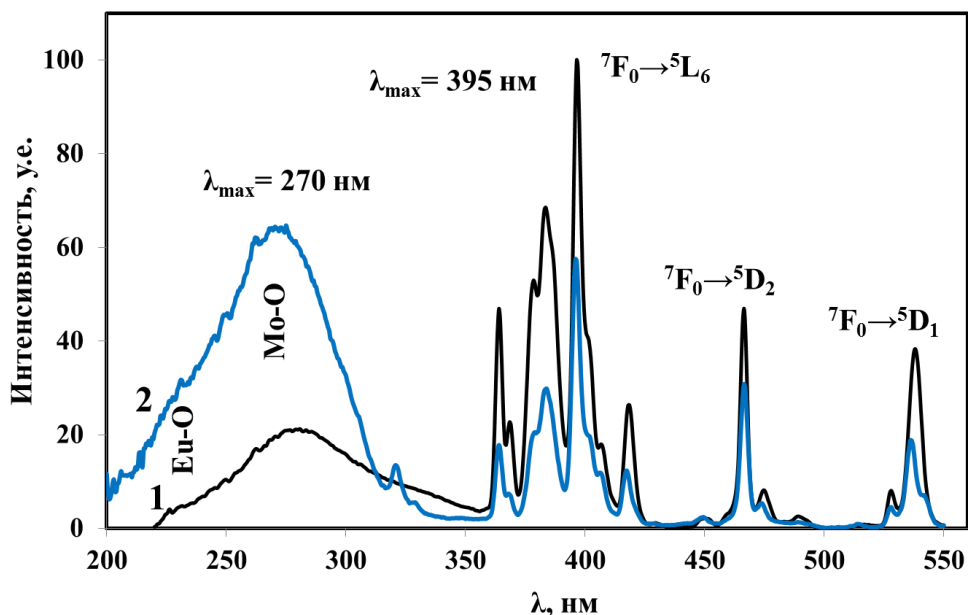


Рисунок 143 – Спектры возбуждения люминесценции  $\alpha$ -(1) и  $\beta'$ - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (2) ( $\lambda_{\text{возб.}}=616 \text{ нм}$ ).

Анализ спектров люминесценции твердых растворов моноклинных  $\alpha$ - и орторомбических  $\beta'$ -модификаций  $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 2$ ) показал, что люминесценция, как и в случае других ранее изученных твердых растворов с  $\text{Eu}^{3+}$ , связана с переходами  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) катиона  $\text{Eu}^{3+}$ , причем наибольшей интенсивностью обладает переход  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ , определяющий характерное красное свечение образцов ( $\lambda_{\text{макс.}} \sim 616 \text{ нм}$ ). Различное количество полос, наблюдаемое в спектрах люминесценции  $\alpha$ - и  $\beta'$ - $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) при разных температурах (рисунок 144), может быть связано как с изменением окружения  $\text{Eu}^{3+}$ , так и с изменением координационного полиэдра с  $\text{RO}_8$  на  $\text{RO}_7$ . Тем не менее, в обоих случаях максимальная интенсивность наблюдается для перехода  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  (от 605 нм до 630 нм) вследствие отсутствия центра симметрии для кислородного окружения  $\text{Eu}^{3+}$ , независимо от типа структуры. Выявлено влияние катионного состава и структуры на люминесцентные свойства твердых растворов  $\alpha$ - и  $\beta'$ -

$R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm$ ). Влияние концентрации  $Eu^{3+}$  на интенсивность перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  для  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm$ ) показано на рисунке 145.

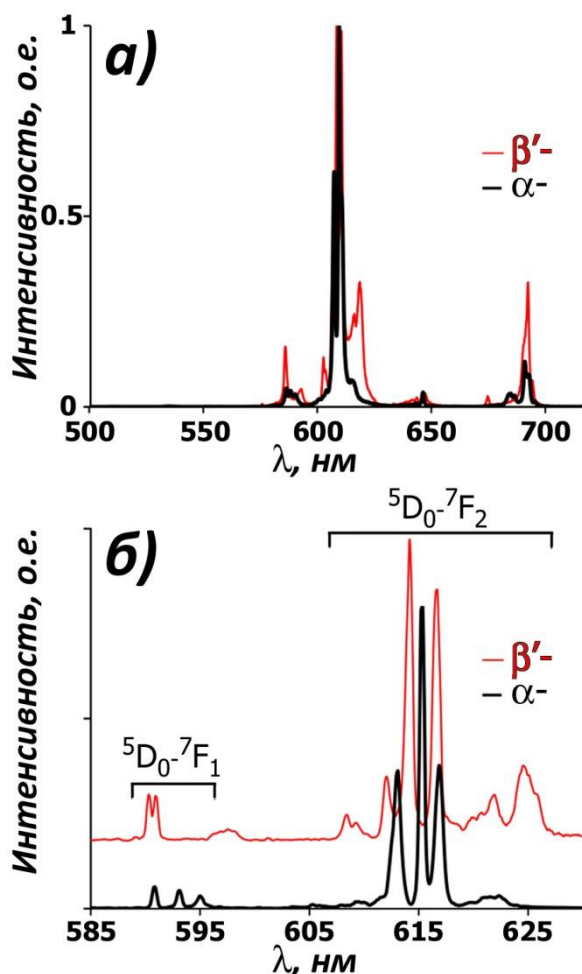


Рисунок 144 –Спектры люминесценции  $\alpha$ - и  $\beta'$ - $Gd_{1.5}Eu_{0.5}(MoO_4)_3$  при  $T = 300$  K (a) и  $10$  K.

Увеличение концентрации  $Eu^{3+}$  при замещении катионов  $Sm^{3+}$  на  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  приводит к увеличению интенсивности люминесценции в области перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . Максимум интенсивности люминесценции, независимо от структурного типа, наблюдается для  $x=1.75$  (рисунок 145). Таким образом, эффект концентрационного тушения практически не проявляется для Sm-содержащих твердых растворов. С другой стороны, максимум люминесценции в  $\beta'$ - $Gd_{2-x}Eu_{2x}(MoO_4)_3$  наблюдается при  $x \geq 0.5$ , после чего интенсивность остается практически постоянной, а в  $\alpha$ -фазах интенсивность уменьшается с  $x > 0.5$ . Таким образом, твердые растворы  $Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  являются более эффективными красными люминофорами, чем  $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ . Оптимальным составом среди твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm, 0 \leq x \leq 2$ )

для использования его в качестве «красного» люминофора в WLED является  $\text{Gd}_{1.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_3$ .

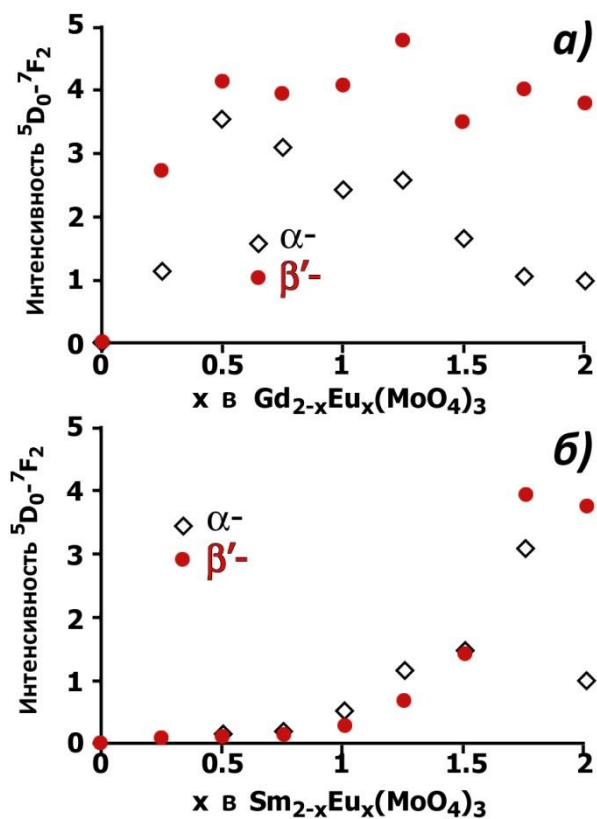


Рисунок 145 – Зависимость интенсивности свечения  ${}^5D_0-{}^7F_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Gd}$  (a),  $\text{Sm}$  (b)).

На рисунке 146 показаны спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции  $\beta'$ - $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Зависимости затухания люминесценции для эмиссий  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0-{}^7F_2$ ) и  $\text{Sm}^{3+}$  ( ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$ ) в твердых растворах  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  изображены на рисунках 147 и 148, соответственно. Для Gd-содержащих образцов время жизни ( $\tau$ ) люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 148). Причем для  $\alpha$ -модификаций твердых растворов зависимость затухания люминесценции от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  выражена более заметно, чем для  $\beta'$ - $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ . Для Sm-содержащих твердых растворов наблюдается противоположный характер зависимости. Время жизни люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  для перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$  при высоких концентрациях  $\text{Eu}^{3+}$  больше, чем при низких концентрациях (рисунок 147a), причем время жизни люминесценции  $\text{Sm}^{3+}$  для перехода  ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$  также увеличивается с уменьшением концентрации  $\text{Sm}^{3+}$  (рисунок 147б). Время жизни эмиссии перехода

$^5D_0 - ^7F_2$  для  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 147а) в твердых растворах  $\beta' - \text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  увеличивается с  $\tau=16$  мкс для  $x = 0.25$  до  $\tau = 85$  мкс для  $x= 1.5$ . Большое время жизни для  $x = 1.5$  указывает на уменьшение вклада безызлучательных переходов с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ . Данные, приведенные на рисунке 147, показывают, что Sm-содержащие твердые растворы не являются эффективными люминесцентными материалами.

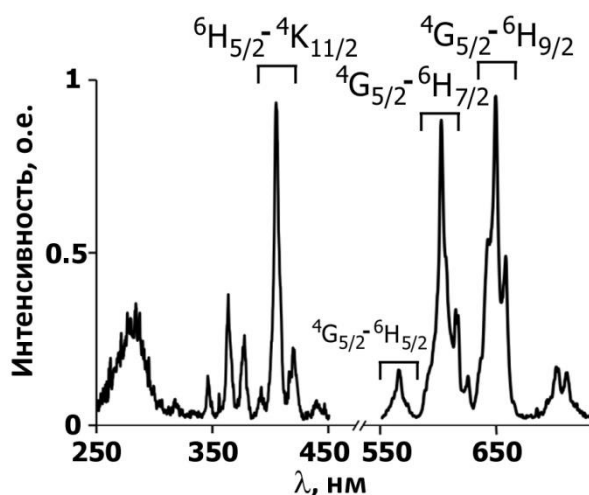


Рисунок 146 –Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{эм.}=648$  нм, левый) и фотолюминесценции ( $\lambda_{возб.}=405.5$  нм, правый)  $\beta' - \text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Для  $\beta' - \text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  время жизни эмиссии перехода  $^5D_0 - ^7F_2$  для  $\text{Eu}^{3+}$  (рисунок 148б) уменьшается с  $\tau=587$  мкс для  $x = 0.25$  до  $\tau = 263$  мкс для  $x= 2$ . Сокращение времени жизни люминесценции указывает на увеличение вклада безызлучательных переходов с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ . В отличие от Sm-содержащих твердых растворов, Gd-содержащие молибдаты не оказывают отрицательное воздействие на эффективность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

В отличие от  $\text{Sm}^{3+}$ , ионы  $\text{Gd}^{3+}$  не являются оптически активными в области длин волн излучения  $\text{Eu}^{3+}$  вследствие большей разницы в энергии (3.96 эВ) между основным и первым возбужденным состоянием  $\text{Gd}^{3+}$  (рисунок 149). Таким образом, наблюдается только передача энергии от  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ , в то время как обратный процесс (передача энергии от  $\text{Eu}^{3+}$  к  $\text{Gd}^{3+}$ ) становится невозможным, в отличие от передачи энергии от  $\text{Eu}^{3+}$  к ионам  $\text{Sm}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ .

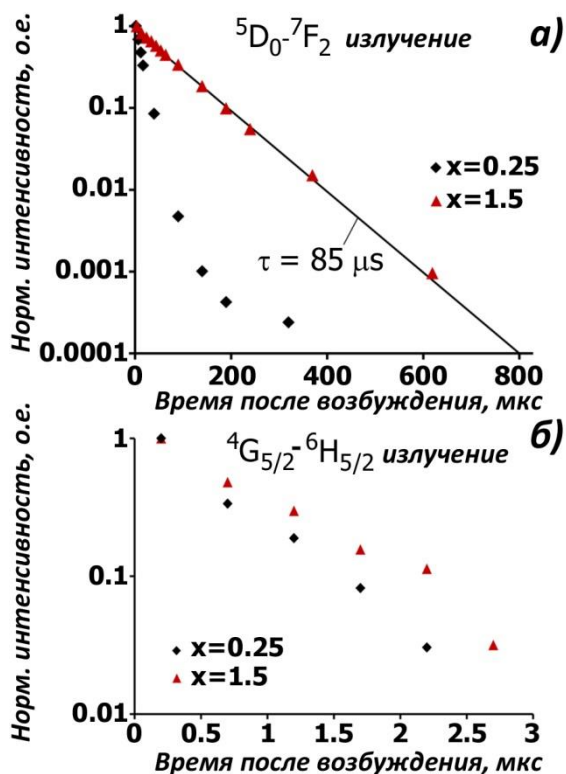


Рисунок 147 - Зависимости затухания люминесценции для ионов  $Eu^{3+}$  (переход  ${}^5D_0-{}^7F_2$ ) (а) и ионов  $Sm^{3+}$  (переход  ${}^4G_{5/2}-{}^6H_{5/2}$ ) (б) в твердых растворах  $\beta'-Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $\lambda_{возб.} = 395$  нм). Указано время жизни ( $\tau$ ) люминесценции  $Eu^{3+}$ .

Для  $\alpha-Gd_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  зависимость затухания люминесценции показывает моноэкспоненциальный распад для  $x=0.75$ , однако увеличение концентрации  $Eu^{3+}$  приводит к появлению второй компоненты и уменьшению времени жизни люминесценции  $\tau$ . Время жизни люминесценции  $Eu^{3+}$  составляет  $\tau = 35$  мкс для  $\alpha-Eu_2(MoO_4)_3$  и  $\tau = 263$  мкс для  $\beta'-Eu_2(MoO_4)_3$ . Более короткое время жизни для  $\alpha$ -фазы показывает, что передача энергии центрам тушения люминесценции в  $\alpha$ -фазе значительно больше, чем в  $\beta'-Eu_2(MoO_4)_3$ , что, возможно, связано с меньшим объемом элементарной ячейки (таблица 26) и меньшими расстояниями Eu-Eu (Таблицы П31 и П34 в Приложении 1). Более короткие расстояния Eu-Eu приводят к увеличению вероятности как передачи энергии между ионами  $Eu^{3+}$ , так и безызлучательной передачи энергии к центрам тушения.

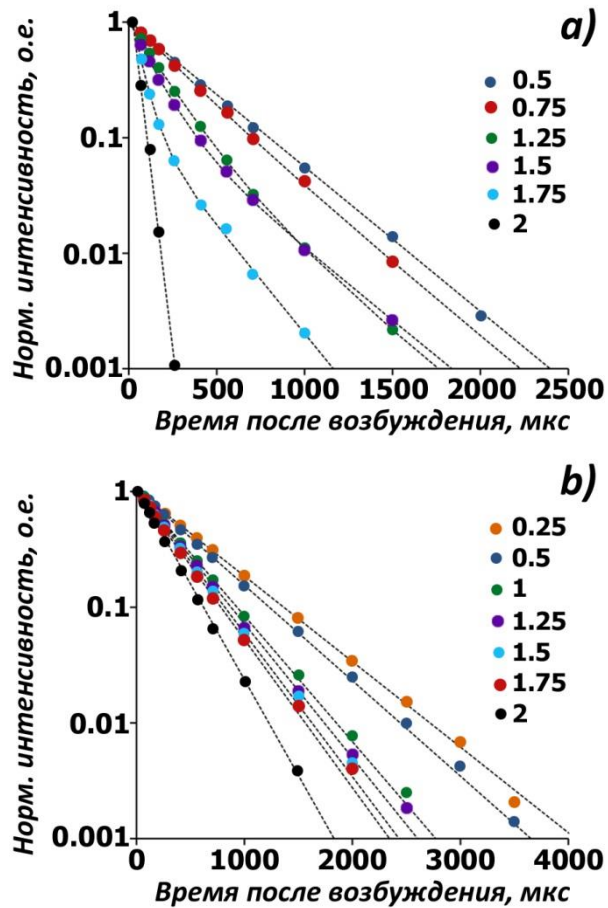


Рисунок 148 - Зависимости затухания люминесценции для эмиссий  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ) в твердых растворах  $\alpha\text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0.5 \leq x \leq 2$ ) (а) и  $\beta' \text{-Gd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0.25 \leq x \leq 2$ ) (б).

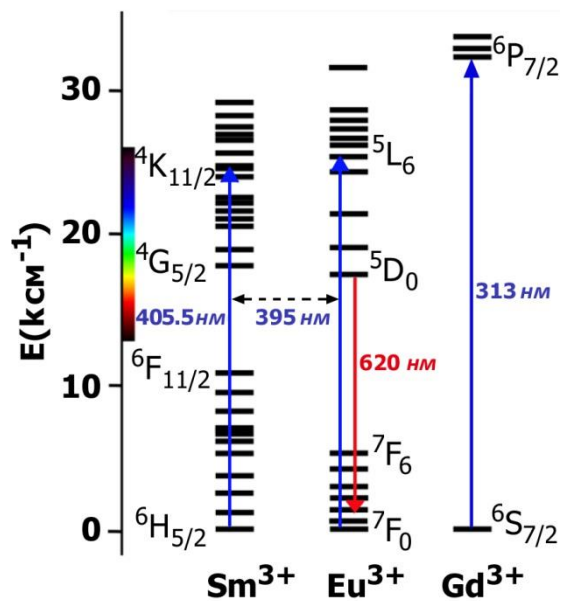


Рисунок 149 – Схема энергетических уровней изолированных ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

## Глава 7. (3+n)-МЕРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, КАК КЛЮЧ К ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ И СВОЙСТВАМ (ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ)

Понятие 3-мерной трансляционной симметрии, то есть периодичности, является неотъемлемым свойством кристаллов и основой классической кристаллографии, остающейся без изменения уже многие годы. Дифракционная картина большинства кристаллических веществ может быть описана с помощью трех индексов Миллера и ряда операций симметрии в трехмерном пространстве.

Однако еще в 1902 году все попытки проиндексировать (приписать индексы Миллера  $hkl$ ) кристаллические грани кристаллов природного минерала калаверита с достаточно простым химическим составом ( $\text{AuTe}_2$ ) с использованием закона простых рациональных индексов не увенчались успехом [266-268]. В действительности, как было установлено только в конце XX века, структура калаверита является аперiodической [269]. На рентгенограмме калаверита присутствовали дополнительные рефлексы (называемые *satellite reflections*), которые невозможно проиндексировать, используя только три индекса  $hkl$ . Поскольку периодичность структуры является фундаментальной основой кристаллографии и необходимым условием для дифракции, то появление сателлитов свидетельствует о существовании дополнительного порядка в структуре. Структуру монокристалла калаверита определили, используя метод (3+n)-мерного формализма, и показали, что аперiodический характер структуры объясняется с структурной модуляцией, связанной с заселенностью позиций в структуре атомами Au, и, как следствие, смещением атомов Te [270].

В 60-х годах прошлого века было известно несколько примеров кристаллов, характеризующихся отсутствием у них трехмерной периодичности и аномалиями в физических свойствах [271-276]. В 1974 году де Вольф представил совершенно новое описание суперпространства для модулированных фаз [277, 278], и совместно с Яннером и Янсеном было предложено описывать такие структуры в рамках (3+n)-мерной кристаллографии [279]. Основы (3+n)-мерной кристаллографии подробно изложены в большом количестве обзоров, книг, монографий и статей [280-284]. Описание истории развития аперiodической

кристаллографии можно найти в [284-285], а подробный обзор по использованию ее для изучения молекулярных кристаллов, органических кристаллов и оксидных материалов представлен в [286].

Рациональный поиск твердотельных материалов с новыми функциональными возможностями требует комплексного понимания взаимоотношений между кристаллической структурой и функциональными свойствами. Макроскопическое поведение многих материалов в значительной степени зависит от характера и концентрации протяженных дефектов и их взаимодействия друг с другом. Объединение дефектов вследствие межузельных сил отталкивания или притяжения в сочетании с деформацией кристаллической решетки может привести к более сложным схемам упорядочения, чем те, которые можно предложить на основе случайного распределения разных типов дефектов внутри отдельных субъединиц. Движущей силой для таких сложных схем упорядочения является тенденция к минимуму свободной энергии системы через однородное упорядочение так, чтобы распределение упорядоченных фрагментов структуры было максимально равномерным [287-289].

Благодаря разной кристаллохимии и кристаллофизике для многочисленных семейств модулированных кристаллов, взаимосвязь особенностей несоизмерного упорядочения с функциональными свойствами материалов необходимо рассматривать в каждом случае отдельно, без создания универсальных схем для причин и механизмов аперриодического упорядочения. Тем не менее, нет никаких сомнений в том, что такие взаимосвязи должны быть установлены, так как они могут иметь решающее значение для поведения материала. Можно привести в качестве примеров несколько оксидных материалов с аперриодическими структурами различной природы, для которых такие взаимосвязи выяснены:

- 1) Вi-содержащие сверхпроводящие купраты  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  [290-292];
- 2) смешанные электрон-ионные проводники  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  [293, 294];
- 3) потенциальные материалы для оксидных топливных элементов  $\text{LaSrCuO}_{3.5+\delta}$  [295].



### 7.1. (3+n)-мерная кристаллография для соединений со структурой пальмиерита

Совместное использование методов просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции позволило установить несоразмерно-модулированный характер структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  (Глава 3). Упорядочение катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в позиции  $M1$  пальмиеритоподобной структуры является первопричиной и движущей силой структурной модуляции. На основании определения структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  и ее детального анализа установлена роль второй координационной сферы для катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в образовании несоразмерно-модулированной структуры.  $\beta$ -фаза  $\text{K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  является **ПЕРВЫМ** структурно охарактеризованным представителем обширного семейства пальмиеритоподобных соединений с несоразмерно-модулированной структурой.

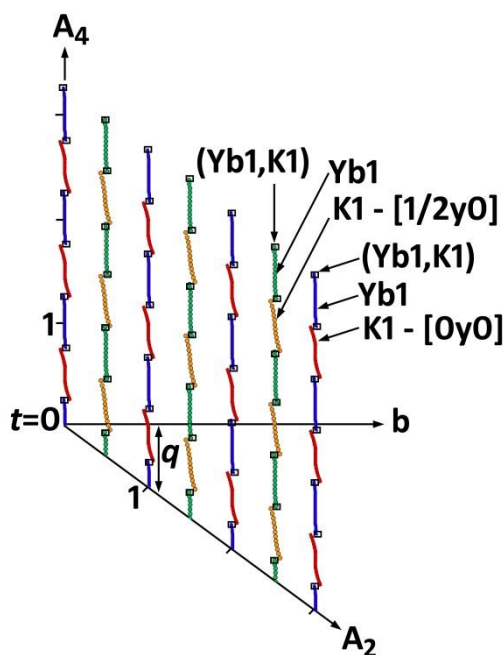


Рисунок 150 – Модуляция заселенности позиции  $M1$  в в структуре  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $x_2x_4$  сечение [ $x_3 = 0$ ;  $x_1 = 0$  (красные и синие) и  $x_1 = 1/2$  (оранжевые и зеленые)]. Аперриодическая последовательность  $K1$  и  $Yb1$  определяет их распределение в  $L$ -блоке вдоль  $b$ .

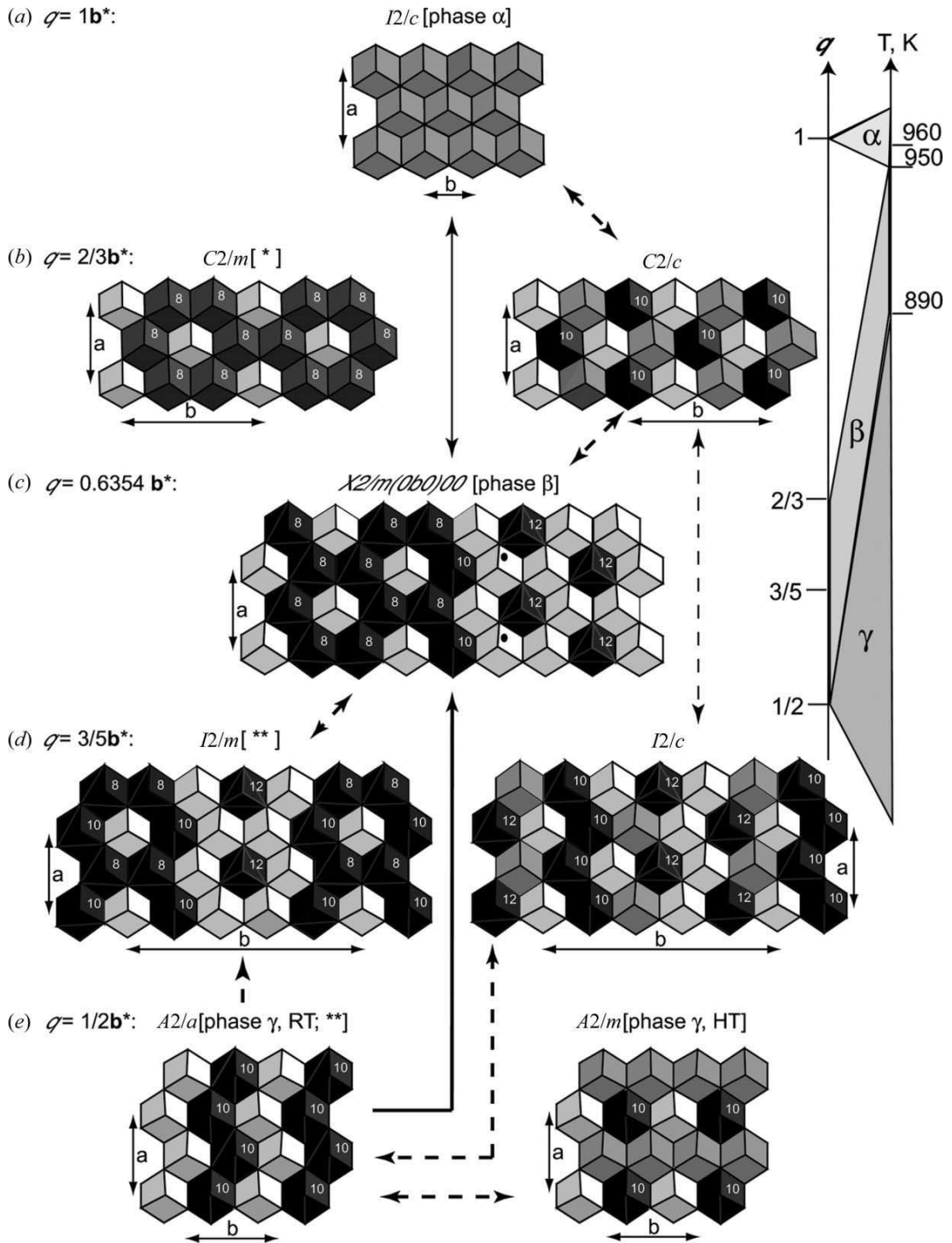


Рисунок 151 – Структурные характеристики L-блоков для некоторых вычисленных соразмерно-модулированных фаз (a, b, d, e) вместе с исходной несоразмерно-модулированной структурой фазы  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  (d) [30]. Показаны известные ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы) и предсказанные (все остальные). Структуры представлены в соответствии со значением вектора модуляции  $q$  и их температур стабилизации. В L-блоках  $K1$ ,  $Yb1$  и  $(K1_{0.5}Yb1_{0.5})$  кластеры показаны черным, белым и серым, соответственно.

Позднее, используя данные о структуре  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  и последовательность распределение катионов  $K^+$  и  $Yb^{3+}$  в позиции  $M1$  вдоль оси  $b$  (рисунок 150), Аракчеева и Шапьюи [30] после моделирования семейства модулированных фаз  $K_5Yb(MoO_4)_4$  выбрали наиболее вероятные структуры (рисунок 151). Использование структурных данных  $\beta$ -фазы позволило авторам не только сгенерировать семейство модулированных фаз  $K_5Yb(MoO_4)_4$ , но и показать, что распределение  $K1$  и  $Yb1$  в структуре является специфичным для каждого члена семейства. Вследствие этого каждый  $L$ -блок из кластеров  $[M1Mo_6K_2]_2$  можно использовать в качестве характеристики каждого представителя данного структурного семейства.  $\beta$ -фаза может быть представлена как политипная модификация с вектором модуляции  $1/2b^* \leq \mathbf{q} \leq 2/3b^*$ .  $\gamma$ -фаза ( $\mathbf{q} = 1/2b^*$ ) и  $\alpha$ - $K_5R(MoO_4)_4$  ( $\mathbf{q} = 1b^*$ ) являются самыми низко- и высокотемпературными членами семейства  $K_5Yb(MoO_4)_4$ , соответственно. Возможно реальные кристаллические структуры молибдатов  $K_5R(MoO_4)_4$  ( $R = PЗЭ$ ), решенные только в приближении  $R\bar{3}m$  субъчеек (типы кристаллизации  $I_1, I_3, I_4$  и VII в Таблице 2), также являются аперiodическими. В таком случае появление слабых сверхструктурных рефлексов на их рентгенограммах связано с нарушением 3-мерной симметрии в структурах фаз  $K_5R(MoO_4)_4$ .

## 7.2. (3+n)-мерная кристаллография для соединений со структурой шеелита

Как было показано в Главах 4-5, в соединениях  $(A',A'')_{1-x}BO_4$  ( $B = Mo, W$ ) со структурой шеелита первопричиной структурной модуляции для данного класса неорганических соединений является упорядочение катионов в  $A$ -подрешетке шеелита. Упорядочение катионов в  $A$ -подрешетке реализуется как в шеелитах без катионных вакансий в структуре, так и в катион-дефицитных шеелитах (Таблицы 5, 31). В шеелитах  $(A',A'')_{1-x}BO_4$  (отношение  $(A'+A'') : B=1:1$ ) с полным заселением позиции  $A$  существует четкая грань между структурами с упорядоченным и неупорядоченным распределением катионов  $A'$  и  $A''$ . Упорядочение наблюдается в случае, когда разница между ионными радиусами катионов  $A'$  и  $A''$  больше, чем  $\Delta r \sim 0.340 \text{ \AA}$  (Таблица 31).

Таблица 31 – Обзор шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов  $(A', A'')_n\text{WO}_4$ , структур с упорядоченным и статистическим распределением катионов в А-подрешетке.

$(A', A'')_{1-x}\text{WO}_4$	Пр. гр.	Упорядочение в А	$r(A') - r(A''), \text{Å}^*$	Кол-во вакансий в А	Лит-ра
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.240	0	[252]
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.240	0	[253]
$\text{Li}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.189	0	[253]
$\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.159	0	[253]
$\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.146	0	[253]
$\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.146	0	[194]
$\text{Li}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{WO}_4$	$P\bar{1}$	100%	-0.146	0	[99]
$\text{Li}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.133	0	[253]
$\text{Li}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	-0.120	0	[253]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.010	0	[254]
$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{WO}_4$	$I\bar{4}$	20%	0.010	0	[255]
$\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.114	0	[194]
$\text{Na}_{0.50}\text{Gd}_{0.55}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.127	0	[106]
$\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.127	0	[256]
$\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4$	$I\bar{4}$	16%	0.127	0	[257]
$\text{Na}_{0.454}\text{Gd}_{0.546}\text{WO}_4$	$I\bar{4}$	10%	0.127	0	[257]
$\text{Na}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.153	0	[258]
$\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{WO}_4$	$I\bar{4}$	~30%	0.161	0	[259]
$\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.45}\text{Yb}_{0.05}\text{WO}_4$	$I\bar{4}$	~30%	0.164	0	[259]
$\text{Na}_{0.5}\text{Y}_{0.495}\text{Er}_{0.005}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.161	0	[102]
$\text{Na}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{WO}_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.203	0	[260]

Таблица 31 – Продолжение

$(A', A'')_{1-x}BO_4$	Пр. гр.	Упорядочение в А	$r(A') - r(A''), \text{Å}^*$	Кол-во вакансий в А	Лит-ра
$Na_{0.5}Lu_{0.5}WO_4$	$I\bar{4}$	~14%	0.203	0	[259]
$Na_{0.5}Lu_{0.5}WO_4$	$I\bar{4}$	~12%	0.202	0	[259]
$Na_{0.5}Lu_{0.5}WO_4$	$I\bar{4}$	~18%	0.199	0	[259]
$K_{0.5}La_{0.5}WO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.350	0	[261]
$\alpha-K_{0.5}Nd_{0.5}WO_4$	$I\bar{4}$	~32%	0.401	0	[262]
$Sr_{0.5}Ba_{0.5}MoO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.16	0	[263]
$Pb_{0.879}La_{0.098}WO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.130	0.023	[264]
$Pb_{0.769}La_{0.192}WO_4$	$I4_1/a$	Стат.	0.130	0.039	[264]
$Rb_{0.5}Bi_{0.5}MoO_4$	$P2_1/a$	100%	0.340	0	[265]
$K_{0.5}Nd_{0.5}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.401	0	Глава 4
$K_{0.5}Sm_{0.5}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	Частичное	0.431	0	Глава 4
$\beta-K_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.444	0	Глава 4
$Ag_{0.125}Pr_{0.625}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.154	0.25	Глава 5
$Na_{0.5}Eu_{0.5}MoO_4$	$I2/b$	Стат.	0.114	0	Глава 5
$Na_{0.25}Eu_{0.583}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.114	0.167	Глава 5
$Na_{0.236}Eu_{0.588}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.114	0.176	Глава 5
$Na_{0.2}Eu_{0.6}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.114	0.200	Глава 5
$Na_{0.134}Eu_{0.622}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.114	0.244	Глава 5
$Na_{0.015}Eu_{0.662}MoO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	100%	0.114	0.323	Глава 5
$Na_{0.286}Gd_{0.571}MoO_4$	$I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$	Частичное	0.127	0.143	Глава 5
$Ca_{0.25}Eu_{0.5}MoO_4$	$I\bar{4}(\alpha\beta 0, \beta\alpha 0)00$	Частичное	0.054	0.25	Глава 5
$Ca_{0.25}Eu_{0.5}WO_4$	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	Частичное	0.054	0.25	Глава 5

$$*r(A'') = (n_1 * r(A_1'') + n_1 * r(A_1'')) / 0.5$$

На рисунке 152 показана структурная карта шеелитов  $(A',A'')_{1-x}BO_4$  ( $B = Mo, W$ ), построенная на основании данных, приведенных в Таблицах 5 и 31. Карта показывает зависимость типа упорядочения в А-подрешетке от разницы в ионных радиусах А-катионов  $r(A')-r(A'')$  и количества катионных вакансий  $x$ .

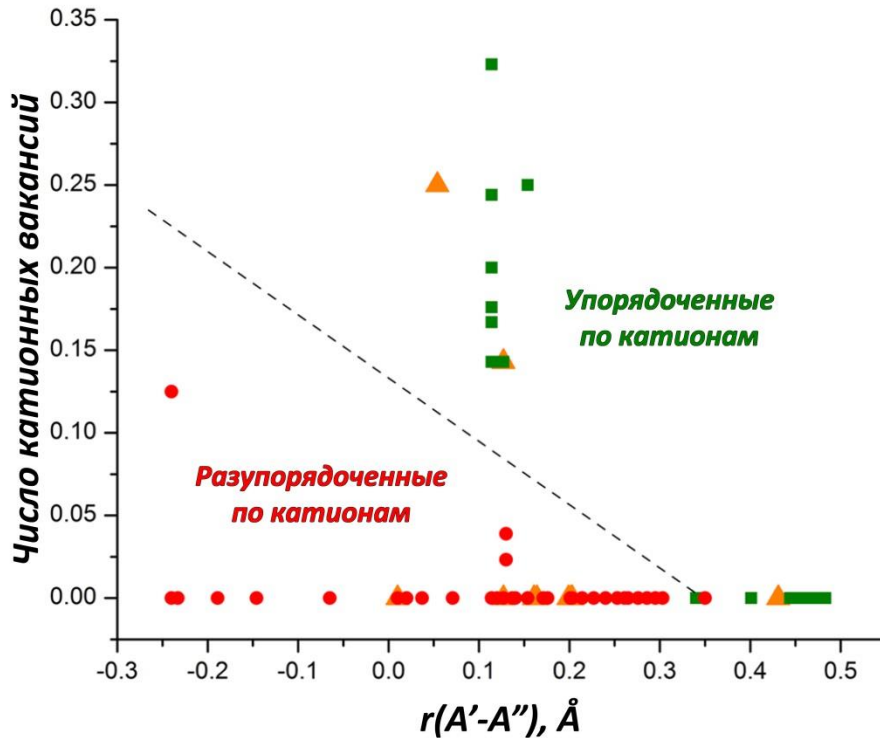


Рисунок 152 – Структурная карта шеелитов  $(A',A'')_{1-x}BO_4$  ( $B = Mo, W$ ), показывающая зависимость типа упорядочения в А-подрешетке от разницы в ионных радиусах А-катионов  $r(A')-r(A'')$  и количества катионных вакансий  $x$ . А'- и А'' - катионы с меньшим и большим формальными зарядами, соответственно.

Пунктирная линия разделяет регионы с упорядоченным и статистическим распределением катионов. Зелеными квадратами, желтыми треугольниками и красными кругами показаны соединения с полным упорядочением, частичным и статистическим распределением А' и А'', соответственно.

Увеличение разницы  $r(K)-r(R)$  в двойных молибдатах  $KR(MoO_4)_2$  с 0.367 Å для  $R=Ce$  до 0.401 ( $R = Nd$ ) меняет распределение  $K^+$  и  $R^{3+}$  со статистического на упорядоченное и приводит к образованию фаз с несоразмерно модулированной структурой ( $R = Nd-Eu$ ). Триклинные фазы со структурой искаженного шеелита (тип  $\alpha$ - $KEu(MoO_4)_2$ ) образуются вплоть до  $R = Dy$  (Таблица 5). Дальнейшее увеличение

разницы  $r(K)-r(R)$  с  $0.483 \text{ \AA}$  (Dy) до  $0.491 \text{ \AA}$  (Y) приводит к образованию только фаз с нешеелитной структурой  $KY(\text{MoO}_4)_2$ . Таким образом, разница  $r(A')-r(A'') \sim 0.49 \text{ \AA}$ , по-видимому, является критической для образования фаз со структурой шеелита. Однако, не только абсолютное значение разницы  $r(A')-r(A'')$  является важным, но также и его знак: упорядочение происходит только тогда, когда радиус  $A'$  катионов с меньшим формальным зарядом больше, чем катионов  $A''$  с большим формальным зарядом.

Требование к разнице в размерах значительно смягчается в случае, если в структуре присутствуют катионные вакансии в позиции  $A$  и если упорядочение катионов  $A'$  и  $A''$  связано с упорядочением катионов и вакансий. В этом случае упорядочение  $A'/A''$  наблюдается при разнице радиусов  $\Delta r$  меньше, чем  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ . Данные катион-дефицитные шеелиты образуют отдельную область на структурной карте (рисунок 152).

Использование  $(3+n)$ -мерного подхода к изучению структур фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  и полиморфных модификаций  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  позволило выявить особенности упорядочения люминесцентных центров  $\text{Eu}^{3+}$  в  $A$ -подрешетке шеелита на люминесцентные свойства молибдатов. Изменение люминесцентных свойств  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  при переходе от триклинной  $\alpha$ -фазы к моноклинной  $\beta$ -фазе с несоразмерно-модулированной структурой связано с изменением 2-мерного характера упорядочения  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\alpha$ -фазе на 3-мерный каркас из катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\beta$ -фазе.

Уточнение несоразмерно-модулированных структур  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  позволило выявить два типа  $\text{Eu}$ -блоков в изученных структурах: 1)  $\text{Eu}^{3+}$ -димеры или двухатомные кластеры; 2) слои, параллельные оси  $c$  и перпендикулярные к вектору модуляции  $\mathbf{q}$ . Сравнение структурных данных и люминесцентных свойств позволило выявить корреляции между числом  $\text{Eu}^{3+}$ -димеров и параметрами, характеризующих люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  ( $Q_L^{\text{Eu}}$ ,  $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ ,  $\tau_{\text{obs}}$ ). Квантовый выход повышается одновременно с увеличением числа двухатомных кластеров  $\text{Eu}^{3+}$  в структуре фаз  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$ .

## ВЫВОДЫ

1. Методом твердофазного синтеза и выращиванием кристаллов методом Чохральского получен ряд двойных молибдатов и вольфраматов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных элементов, принадлежащих к структурным типам шеелита и пальмиерита. Для 19 полученного соединения (в том числе для 15 соединений с потерянной 3-мерной периодичностью) прецизионными методами рентгеноструктурного анализа проведены систематические исследования их строения. Совокупность полученных данных позволила **установить** «реальные» структуры изученных соединений и выявить корреляции в ряду «состав – структура – люминесцентные свойства» шеелитоподобных фаз.
2. На основании определения структуры  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  и ее детального анализа **установлена** роль второй координационной сферы для катионов  $\text{K}1^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в образовании несоразмерно-модулированных пальмиеритоподобных структур. Показано, что движущей силой структурной модуляции является упорядочение катионов  $\text{K}1^+$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Выявлена корреляция расстояний в полиэдрах  $\text{MO}_n$  (первая координационная сфера) и в кластерах  $M$  второй координационной сферы ( $[\text{K}1\text{Mo}_6\text{K}_2]$  и  $[\text{YbMo}_6\text{K}_2]$ ), приводящая к позиционной модуляции (модуляции смещения) атомов  $\text{K}2$ . Показано, что  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  является первым структурно охарактеризованным представителем обширного семейства пальмиеритоподобных соединений, обладающих несоразмерно модулированной структурой.
3. Впервые **обнаружены** и расшифрованы  $(3 + 1)$ - и  $(3 + 2)$ -мерные несоразмерно модулированные структуры молибдатов, принадлежащих к семейству шеелита, в том числе: стехиометричные  $(\text{KR}(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ )) и катион-дефицитные по  $A$ -подрешетке шеелита  $(\text{Ag}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaEu}_2(\text{BO}_4)_4$  ( $B = \text{Mo}, \text{W}$ ), а также фазы переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ ). **Определены** особенности распределения катионов (для  $\text{KR}(\text{MoO}_4)_4$ ), катионов и катионных вакансий (в случае катион-дефицитных составов).



4. **Установлены** две движущих силы структурной модуляции: 1) упорядочение катионов в структурах пальмиерита и  $KR(\text{MoO}_4)_4$  ( $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ); и 2) число и упорядочение катионных вакансий в катион-дефицитных шеелитах.
5. **Выявлено** влияние условий получения, катионного состава, особенностей структур и распределения катионов и катионных вакансий на люминесцентные характеристики Eu-содержащих составов.
6. Для фаз переменного состава  $\text{Na}_x\text{Eu}^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{MoO}_4$  **установлено** влияние упорядочения катионных вакансий и катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в A-подрешетке шеелита на люминесцентные свойства. Выделено два типа Eu-блоков в изученных структурах: 1)  $\text{Eu}^{3+}$ -димеры или двухатомные кластеры; 2) слои, параллельные оси  $c$  и перпендикулярные вектору модуляции  $\mathbf{q}$ . Выявлена корреляция между числом  $\text{Eu}^{3+}$ -димеров и параметрами, характеризующими люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}$  ( $Q^{\text{Eu}}_{\text{L}}, Q^{\text{Eu}}_{\text{Eu}}, \tau_{\text{obs}}$ ).
7. Впервые на примере  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$  несоразмерно модулированная структура **определена** по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка. Установлено, что замещение  $\text{Gd}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$  в твердых растворах  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ) не влияет на характер несоразмерной модуляции, в то время как замещение  $\text{Mo}^{(\text{VI})}$  на  $\text{W}^{(\text{VI})}$  изменяет характер модуляции с (3 + 2)-мерной на (3 + 1)-мерную. **Выявлено** влияние катионного и анионного состава на люминесцентные характеристики твердых растворов  $\text{CaGd}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_{4-y}(\text{WO}_4)_y$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 4$ ).
8. **Установлено** на примере  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , что шеелиты являются новым классом неорганических соединений, которые можно применять в качестве люминесцентных «сенсоров» температуры, а материалы на их основе можно рассматривать в качестве потенциальных термографических люминофоров.
9. **Определены** условия образования твердых растворов  $R_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) ( $R = \text{Sm}, \text{Gd}$ ) двух различных модификаций: моноклинной  $\alpha$ -формы со структурой искаженного шеелита и ромбической  $\beta'$ -модификации с нешеелитоподобной структурой, и **установлено** влияние структуры и катионного состава на их люминесцентные характеристики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hazen R. M. High-pressure crystal-chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates / R. M. Hazen, L. W. Finger, J. W. E. Mariathasan // J. Phys. Chem. Solids. – 1985 – Т. 46. – 253–263с.
2. Bachmann H.G. Die struktur des palmierits und ihre isotypie-beziehungen / Bachmann H.G., Kleber W. // Fortsch. Mineral. – 1952 - Т. 31. – 9–11с.
3. Трунов В. К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В. К. Трунов, В. А. Ефремов, Ю. А. Великодный – Ленинград: Наука, 1986. – 173 с.
4. Nakamura S. High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light-emitting-diodes / Nakamura S., Senoh M., Mukai T. // Appl. Phys. Lett. – 1993 – Vol. 62. – P. 2390–2392с.
5. Nakamura S. Candela-class high-brightness InGaN/GaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes / Nakamura S., Mukai T., Senoh M. // Appl. Phys. Lett. - 1994 - Vol. 64. – P. 1687–1689.
6. Nakamura S., Perton S., Fasol G. The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Laser / Nakamura S S., Perton S., Fasol G. - Springer, Berlin, Germany - 1997.- 216 с.
7. Neeraj S. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system  $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x: \text{Eu}^{3+}$  ( $M = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$ ) / S. Neeraj, N. Kijima, A. Cheetham // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Т. 387 – № 1–3. – 2–6с.
8. 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. – Т. 129. – 879–883с.
9. 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. – Т. 102 – № 6. – 063104с.
10. Wang Z. Growth and spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  crystal / Z. Wang, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang // J. Alloys Compd. – 2011. – Т. 509 – № 6. – 2815–2818с.

11. Md. Haque M., Kim D.-K. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{MLa}_2(\text{MoO}_4)_4$  based (M=Ba, Sr and Ca) novel red-emitting phosphors/ Md. Haque M., Kim D.-K. // Mater. Lett. – 2009. – Т. 3. – 793-796с.
12. Лазорьяк Б. И. О строении пальмиеритоподобных  $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Rb}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$  / Б. И. Лазорьяк, В. А. Ефремов // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 2. – 237–243с.
13. He X.-H. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{LiEu}(\text{W},\text{Mo})_2\text{O}_8$ :  $\text{Bi}^{3+}$  red-emitting phosphor for white-LEDs / X.-H He, M.-Y. Guan, J.-H. Sun, N. Lian, T.-M. Shang // J. Mater. Sci. – 2010. – Т. 45. – 118–123с.
14. Earnshaw A. Chemistry of the Elements / Butterworth&Heinemann, 1997. Изд. 2-ое – 1002–1039с.
15. Lock C.J.L. A reinvestigation of the crystal structure of potassium perrhenate / Lock C.J.L., Turner G. // Acta Crystallographica B. – 1975. - Т. 31. – 1764-1765с.
16. Birkenbach L. Darstellung und Krystalstruktur des normalen (meta-) Silverperjodats / Birkenbach L., Buschendorf F. // Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie – 1932 – Т. 16. – P. 102-112с.
17. Daturi M. Vibrational and XRD study of the system  $\text{CdWO}_4$ - $\text{CdMoO}_4$ / Daturi M., Busca G., Borel M.M., Leclaire A., Piaggio, P. // J. Phys. Chem. – 1997. - Т. 101. – P. 4358-4369с.
18. Mariathasan J.W.E. Crystal structure of the high-pressure form of  $\text{BiVO}_4$  / Mariathasan J.W.E., Hazen R.M., Finger L.W. // Phase Trans. – 1986. - Т. 6. – 165-174с.
19. Machida M. X-ray investigation on the crystal and domain structures of  $\text{LaNbO}_4$  / Machida M., Kido J., Kobayashi T., Fukui S., Koyano N., Suemune Y. // Phase Trans. – 1992 - Т. 38. – 127-220с.
20. Ennaciri A. Neutron diffraction determination of the structure of an ordered scheelite - type:  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$  / Ennaciri A., Michel D., Perez y Jorba M., Pannetier J. // Mate. Res. Bull. – 1984. - Т. 19. – 793-799с.

21. Лазорьяк Б.И. Дизайн, строение и свойства фосфатов и силикофосфатов с тетраэдрическими анионами: Дис. д-ра. хим. наук. – М., 1992. – 417 с.
22. Лазорьяк Б.И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами / Лазорьяк Б.И. // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 – № 4. – 307–325с.]
23. Chance W. M. Synthesis, structure, and optical properties of a series of quaternary oxides,  $K_2Ba(MO_4)_2$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) / Chance W. M., zur Loye H.-C. // Solid State Sciences – 2014. – Т. 28 – 90-94с.
24. Zhou M. The Double Molybdate  $Rb_2Ba(MoO_4)_2$ : Synthesis, Crystal Structure, Optical, Thermal, Vibrational Properties, and Electronic Structure / Zhou M., Jiang X., Li C., Lin Z., Yao J., Wu Y. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – Т. 641 №12-13. – 2321-2325с.
25. Sugiyama K. The crystal structure refinements of the strontium and barium orthophosphates / Sugiyama K., Tokonami M. // Mineralogical J. (Japan) – 1990. – Т. 15 – 141-146с.
26. Ng H.N. Electron paramagnetic resonance and X-ray studies of the phase transformation in  $Pb_3P_2O_8$  / Ng H.N., Calvo C. // Canadian J. Phys. – 1975. – Т. 53 – 42-51с.
27. Sahoo P.P. Synthesis, Characterization, and Crystallographic Study of the  $PbO$ - $Bi_2O_3$ - $V_2O_5$  System:  $Pb_{3-x}Bi_{2x/3}V_2O_8$  ( $0.20 \leq x \leq 0.50$ ) / Sahoo P.P., Gaudin E., Darriet J., Guru Row T. N. // Inorg. Chem. – 2010. – Т. 49 – 5603–5610с.
28. Skakle J. M. S. The crystal structures of  $Ba_2R_{2/3}V_2O_8$  ( $R = La, Nd$ ) and  $Sr_2La_{2/3}V_2O_8$ ; palmierite derivatives / Skakle J. M. S., Coats A. M., Marr J. // J. Mater. Sci. – 2000. – Т. 35 – №13 – 3251-3256с.
29. Arakcheeva A. The role of second coordination-sphere interactions in incommensurately modulated structures, using  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$  as an example / Arakcheeva A., Chapuis G., Petricek V., Morozov V. // Acta Cryst. B. – 2005. – Т. 61. – 400–406с.
30. Arakcheeva A. Getting more out of an incommensurately modulated structure: the example of  $K_5Yb(MoO_4)_4$  / Arakcheeva A., Chapuis G. The role of second

- coordination-sphere interactions in incommensurately modulated structures, using  $\beta\text{-K}_5\text{Yb}(\text{MoO}_4)_4$  as an example // *Acta Cryst. B.* – 2005. – Т. 62. – 52-59с.
31. Isupov V.A. Binary molybdates and tungstates of mono- and trivalent elements as possible ferroelastics and ferroelectrics / Isupov V.A. // *Ferroelectrics.* – 2005.– Т. 321.– 63–90с.
  32. Клевцов П.В. Полиморфизм двойных молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов состава  $M^+R^{3+}(\text{EO}_4)_2$  / Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // *Журн. структурн. химии.* – 1977. – Т. 18 - № 3 – 419–439с.
  33. Майер А.А. Система двойных молибдатов и вольфраматов редкоземельных и щелочных элементов / Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // *Успехи химии.* –1973. – Т. 42- № 10 – 1788–1809с.
  34. Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты щелочных и редкоземельных элементов: Дис. д-ра. хим. наук. – М., 1972. – 254 с.
  35. Ефремов В.А. Модель валентных усилий химических связей и кристаллохимия молибдатов и вольфраматов: Дис. д-ра. хим. наук в форме науч. доклада. – М., 1993. – 46 с.
  36. Фомичев В.В. Спектрохимия (колебательная спектроскопия) молибдатов и вольфраматов: Дис. д-ра. хим. наук. – М., 1998. – 299 с.
  37. Хайкина Е. Г. Синтез, особенности фазообразования и строения двойных и тройных молибдатов одно- и трехвалентных металлов: Дис. д-ра. хим. наук. – Улан-Удэ, 2008. – 446 с.
  38. Лазоряк Б.И. Строение и свойства некоторых двойных молибдатов, вольфраматов и фосфатов щелочных и редкоземельных элементов: Дис. канд. хим. наук. – М., 1982. – 186с.
  39. Гасанов Ю.М. Синтез и строение двойных солей щелочных и редкоземельных элементов с тетраэдрическими анионами состава  $\text{Me}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_3$  и  $\text{Me}_5\text{M}^{\text{III}}(\text{EO}_4)_4$ : Дис. канд. хим. наук. – М., 1990. – 166 с.
  40. Басович О.М. Новые фазы в системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Ag}, \text{Tl}$ ) и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-M}_2\text{MoO}_4\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ): Дис. канд. хим. наук.– Улан-Удэ, 2006. – 191 с.

41. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А., Джуринский Б.Ф. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. – М.: Наука, 1991. – 267 с.
42. Рыбакова Т.П. Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла – молибдат редкоземельного элемента: Дис. канд. хим. наук. – М., 1974. – 137 с.
43. Рыбакова Т.П. Системы молибдат натрия-молибдат р.з.э. / Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19 - № 6 – 1631–1636с.
44. Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты Li и Na и р.з.э. со структурой шеелита / Трунов В.К., Евдокимов А.А., Рыбакова Т.П., Березина Т.А. // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24. - № 1. – 168–175с.
45. Евдокимов А.А. Система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  / Евдокимов А.А., Мишин В.В., Смирнов С.А., Покровский А.Н. // Журн. неорган. химии. – 1984. – Т. 29 - № 11. – 2898–2901с.
46. Lukacevic E. Neutron powder diffraction study of the structure of the compound  $\text{Li}_{0.3125}\text{La}_{0.5625}\text{MoO}_4$  / E. Lukacevic, A. Santoro, R. S. Roth // Solid State Ionics – 1986. – Т. 792 – № 18–19 – 922с.
47. Zhu H. Polarized spectral properties of  $\text{Yb}^{3+}:\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  crystal: a candidate for tunable and ultrashort pulse lasers / Zhu H., Chen Y., Lin Y., Gong X., Liao J., Chen X., Luo Z., Huang Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. – Т.40 – 6936с.
48. Zhao C. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $M_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) red phosphors / C. Zhao, X. Yin, F. Huang, Y. Hang // Journal of Solid State Chemistry – 2011 – Т. 184 – 3190–3194с.
49. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. Sect. A. – 1976. – Т. 32 – 751-767с.
50. Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты Li и Na и р.з.э. со структурой шеелита / Трунов В.К., Евдокимов А.А., Рыбакова Т.П., Березина Т.А. // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24 – № 1. – 168–175с.

51. Ипатова Е.Н. Термическая стабильность и кристаллическая структура двойного молибдата  $\text{Li}_7\text{Ho}_3(\text{MoO}_4)_8$  / Ипатова Е.Н., Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Клевцов П.В. // Журн. структурн. химии. – 1982. – Т. 23 – № 3. – 115–119с.
52. Zhao D. Lithium europium(III) molybdate(VI),  $\text{Li}_7\text{Eu}_3(\text{MoO}_4)_8$  / Zhao D., Zhu J., Liang P., Chang H., He R. // Acta Crystallogr., Sect. E – 2012. – Т. 68 – i14с.
53. Ефремов В.А., Березина Т.А, Аверина И.М., Трунов В.К. Строение кристаллов  $\text{Na}_5\text{Tb}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Lu}(\text{WO}_4)_4$  // Кристаллография. – 1980. – Т. 25 – № 2. – 254–259с.
54. Stedman N.J. Crystal Structures of 2 Sodium Yttrium Molybdates -  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$  / Stedman N.J., Cheetham A.K., Battle P.D. // J. Mater. Chem. – 1994. – Т. 4 – № 5 – 707–711с.
55. Chiu C.-H. Synthesis and luminescence properties of intensely red-emitting  $\text{M}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-x}(\text{MoO}_4)_x$  (M = Li, Na, K) phosphors / Chiu C.-H., Liu C.-H., Huang S.-B., Chen T.-M. // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Т. 155 – J71–J78с.
56. Zhao D. Syntheses, crystal structures, energy bands, and optical characterizations of  $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$  (Ln = Gd, Er) / Zhao D., Cheng W.-D., Zhang H., Huang S.-P., Fang M., Zhang W.-L., Yang S.-L. // J. Molecular Structure – 2009. – Т. 919 - 178–184с.
57. Guo C. Efficient red phosphors  $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4 : \text{Eu}^{3+}$  (Ln = La, Gd and Y) for white LEDs / Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F.G., Yan B. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Т. 42 – 095407 (7с.)
58. Рыбакова Т.П. Т-х диаграммы некоторых молибдатных систем / Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18 - № 2. – 484–488с.
59. Рыбакова Т.П. Система  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--La}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Рыбакова Т.П., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19 - № 4. – 1070–1072с.
60. Клевцова Р.Ф. Получение и структура кристаллов калий-европиевого молибдата  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  / Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Клевцов П.В. // Кристаллография. – 1974. – Т. 19 - № 1 – 89–94с.

61. Евдокимов А.А. Фазовые диаграммы систем  $M_2MoO_4-Nd_2(MoO_4)_3$  и рост кристаллов  $M_5Nd(MoO_4)_4$  / Евдокимов А.А., Елисеев А.А., Мурашов В.А., Хомченко Г.П. // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26 - № 11. – 3098–3101с.
62. Cavalli E. Optical spectroscopy of  $Tm^{3+}$  doped in  $KLa(MoO_4)_2$  crystals / Cavalli E., Meschini C., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M. // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Т. 58 - № 4. – 587–595с.
63. Basovich O. M. Phase formation in the systems  $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-Ln_2(MoO_4)_3$  ( $Ln = La, Nd, Dy, Er$ ) and properties of triple molybdates  $LiKLn_2(MoO_4)_4$  / Basovich O. M., Khaikina E. G., Solodovnikov S. F., Tsyrenova G. D. // J. Solid State Chem. – 2005. – Т.178 - 1580-1588с.
64. Zhang H.-J. Crystal structure of Scheelite-type potassium cerium bis (tetraoxomolybdate (VI)),  $KCe(MoO_4)_2$  / Zhang H.-J., Fu L., Wang C.-P., Fu H.F., Xie W.G. Z. Kristallogr. NCS 2014, 229, 191-192с.
65. Zhao D. Single-crystal structure and bond structure of scheelite-like  $KGd(MoO_4)_2$  / Zhao D., Zhao E.-X., Xin X., Li F.-F. // Chinese J. Inorg. Chem. – 2014. – Т. 30 – 1-9с.
66. Клевцов П.В. Двойные молибдаты и вольфраматы состава  $M_5Bi(MoO_4)_4$ ,  $M = K, Rb$ ;  $\Delta = Mo, W$  / Клевцов П.В., Винокуров В.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11 - № 2. – 387–388с.
67. Ефремов В.А. Синтез монокристаллов некоторых двойных молибдатов со структурой, производной от структуры пальмиерита / Ефремов В.А., Гижинский А.Р., Трунов В.К. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20 - № 1. – 138–141с.
68. Лазоряк Б.И. О двойных молибдатах  $Me_5TR(MoO_4)_4$  / Лазоряк Б.И., Ефремов В.А. // Кристаллография. – 1987. – Т. 32 - №. 2. – 378–384с.
69. Ефремов В.А. О двойных молибдатах со структурой пальмиерита / Ефремов В.А., Трунов В.К. // Кристаллография. – 1974. – Т. 19 - № 5. – 989–993с.
70. Лазоряк Б.И. Получение монокристаллов  $Me_5R(MoO_4)_4$ , где  $Me = K, Rb$ ;  $R = R_3Zr, Y, Al$  / Лазоряк Б.И., Ефремов В.А., Гижинский А.Р. // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24 - № 10. – 2668– 2673с.



71. Васильев Е.В. Спектральные и структурные свойства  $K_5Nd(MoO_4)_4$  / Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Лазорьяк Б.И., Папуловский В.Ф., Свиридова Р.К., Солоха А.Ф., Трунов В.К. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1978. – Т. 29 - № 5. – 846–849с.
72. Трунов В.К. О новых модификациях двойных молибдатов калия и Р.З.Э. (Тм–Lu) / Трунов В.К., Кудин О.В. // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т. 19 - № 11. – 3189–3190с.
73. Соколовский Б.М. Двойные молибдаты калия и редкоземельных элементов / Соколовский Б.М., Евдокимов А.А., Трунов В.К. // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22 - № 6. – 1499–1504с.
74. Voda M. Site-selective time-resolved laser spectroscopy of  $Eu^{3+}$  in  $K_5Bi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_4$  crystals / Voda M., Balda R., Garcia A.J., Fernandez J. // J. Luminiscence. – 1997. – Т. 72–74. – 276–277с.
75. Voda M. Laser properties of  $Nd^{3+}$  in  $K_5Nd(MoO_4)_4$  stoichiometric disordered crystal / Voda M., Iparraguirre I., Fernandez J., Balda R., Al-Saleh M., Mendioroz A., Lobera G., Cano M., Sanz M., Azkargorta J. // Opt. Mater. (Amsterdam, Netherlands.). – 2001. – Т. 16 - № 1/2. – 227–231с.
76. Iparraguirre I. Infrared-to-visible upconversion in  $K_5Nd(MoO_4)_4$  stoichiometric laser crystal / Iparraguirre I., Balda R., Voda M., Al-Saleh M., Fernandez J. // J. Opt. Soc. Amer. B: Opt. Physics. – 2002. – Т. 19 - № 12. – 2911–2920с.
77. Клевцова Р.Ф. Синтез кристаллов и рентгеноструктурное изучение двойных молибдатов состава  $K_5Ln(MoO_4)_4$  ( $Ln = La-Tb$ ) / Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Протасова В.И. и др. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20 – № 1. – 57–62с.
78. Лазорьяк Б.И. Особенности строения кристаллов  $\alpha-K_5Y(MoO_4)_4$  / Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. // Кристаллография. – 1981. – Т. 26 – № 3. – 464–472с.
79. Sleight A.W. New nonstoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type structure / Sleight A.W., Aykan K., Rogers D.B. // J. Solid State Chem. – 1975. – Т. 13. – 231–236с.

80. Голуб А.М. Двойные молибдаты редкоземельных элементов и серебра (I) / Голуб А.М., Перепелица А.П., Слободяник Н.С., Попель П.П. // Журн. неорганической химии. – 1976. – Т. 21 - № 4. – 1142–1144с.
81. Перепелица А.П. Твердофазный синтез двойных молибдатов Р.З.Э. и серебра (I) / Перепелица А.П., Артеменко М.В., Ищенко В.Н. // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28 - № 8. – 1981–1983с.
82. Перепелица А.П. Исследование двойных молибдатов серебра и Р.З.Э.  $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$  / Перепелица А.П., Ищенко В.И., Пищай И.Я. // Журн. неорганической химии. – 1991. – Т. 36 - № 2. – 485–486с.
83. Rath, M. Zur Kristallstruktur von Silber-Lanthanoid-Oxomolybdaten  $\text{AgLnMo}_2\text{O}_8$ : Einkristalluntersuchungen an  $\text{AgSmMo}_2\text{O}_8$  und  $\text{AgYbMo}_2\text{O}_8$  mit einer Notiz über mikrokristallines Material für  $\text{Ln} = \text{Y, La}$  / Rath M., Müller Buschbaum H. // J. Alloys and Comp. - 1993. Т.198. - 193-196с.
84. Перепелица А.П. Синтез и структурные типы двойных молибдатов аммония, меди (I), серебра (I), таллия (I) и металлов (III) / Перепелица А.П. // Журн. прикладной химии. – 1996. – Т. 69. - № 8. – 1252–1259с.
85. Shi F. Preparation, structure and some physical properties of scheelite-related  $\text{AgLnMo}_2\text{O}_8$  compounds / Shi F., Meng J., Ren Y. // J. Alloys Compounds – 1996. – Т. 233. – 56–60с.
86. Taira N. Magnetic properties of silver lanthanide molybdates  $\text{AgLnMo}_2\text{O}_8$  (Ln = lanthanide) / Taira N., Hinatsu Y. // J. Mater. Chem. – 2002. – Т.12. – 148–152с.
87. Cheng F. Li/Ag ratio dependent structure and upconversion photoluminescence of  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{Yb}_{0.99}(\text{MoO}_4)_2:0.01\text{Er}^{3+}$  phosphors / Cheng F., Xia Z., Jing X., Wang Z. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Т. 17 – 3689-3696с.
88. Zhou D. Structure, Phase Evolution, and Microwave Dielectric Properties of  $(\text{Ag}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_4$  Ceramic with Ultralow Sintering Temperature / Zhou D., Li W.-B., Guo J., Pang L.-X., Qi Z.-M., Shao T., Xie H.-D., Yue Z.-X., Yao X. // Inorg. Chem. – 2014 – Т. 53 - 5712–5716с.

89. Ефремов В.А. О тонких изменениях в строении шеелитоподобных  $\text{Na}_5\text{TR}(\text{WO}_4)_4$  при вариациях их элементного состава / Ефремов В.А., Трунов В.К., Березина Т.А. // Кристаллография. – 1982. – Т. 27 – № 1. – 134–139с.
90. Arakcheeva A. Capabilities and limitations of a (3+d)-dimensional incommensurately modulated structure as a model for the derivation of an extended family of compounds: example of the scheelite-like structure / Arakcheeva A., Chapuis G. // Acta Crystallogr. – 2008. – Т. В 64. – 12–25с.
91. Huang D. Photoluminescence properties of  $M^{3+}$  ( $M^{3+} = \text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) activated  $\text{Na}_5\text{Eu}(\text{WO}_4)_4$  red-emitting phosphors for white LEDs / Huang D., Zhou Y., Xu W., Yang Z., Liu Z., Hong M., Lin Y., Yu J. // J. Alloys and Comp. – 2013. - Т. 554 - 312–318с.
92. Huang D. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_4$  red phosphors / Huang D., Zhou Y., Xu W., Yang Z., Hong M., Yu J. // J. Luminescence. - 2012. – Т.132 - 2788–2793с.
93. Клевцова Р.Ф. Кристаллическая структура литий-лантанового молибдата,  $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  / Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. – 1975. – Т. 20 – № 4. – 746–750с.
94. Клевцов В.П. Гидротермальный синтез новой кристаллической модификации литий-лантанового молибдата,  $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  / Клевцов В.П., Протасова В.И., Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. – 1973. – Т. 18 – № 4. – 833–835с.
95. Zhao W. Spectroscopic assessment of  $\text{Dy}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystal as an active medium for all-solid-state direct yellow-emitting lasers / Zhao W., Zhou W.-W., Wei B., Yu Y., Wang G.-F., Du J.-M., Yu H.-J., Lu Z.-C., Chen Y.H. // J. Alloys and Comp. – 2012. - Т.538 - 136–143с.
96. Егорова А.Н. Кристаллическая структура  $\text{LiCe}(\text{MoO}_4)_2$  / Егорова А.Н., Майер А.А., Невский Н.Н., Провоторов М.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18, № 12. – С. 2036–2038.

97. Saha D. Synthesis, structure and ionic conductivity in scheelite type  $\text{Li}_{0.5}\text{Ce}_{0.5-x}\text{Ln}_x\text{MoO}_4$  ( $x = 0$  and  $0.25$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$ ) / Saha D., Madrasa G., Bhattacharyya A. J., Row T. N G. // *J. Chem. Sci.* – 2011. – Т. 123 – № 1 – 5–13с.
98. Kolitsch U. Z. The crystal structures of phenacite-type  $\text{Li}_2(\text{MoO}_4)$ , and scheelite-type  $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$  / Kolitsch U. // *Z. Kristallogr.* – 2001. – Т. 216 - № 8 – 449–454с.
99. Chiu C.-H. Structural, spectroscopic and photoluminescence studies of  $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  as a near-UV convertible phosphor / Chiu C.-H., Wang M.-F., Lee C.-S., Chen T.-M. // *J. Solid State Chem.* 2007 – Т.180 - 619–627с.
100. Volkov V. Growth, Structure, and Evaluation of Laser Properties of  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$  Single Crystal / V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo // *Chem. Mater.* – 2005. – Т. 17 – 291-300с.
101. Stevens S. B.  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  as a laser host material / Stevens S. B., Morrison C. A., Allik T. H., Rheingold A. L., Haggerty B. S. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1991. – Т. 43 – № 10. – 7386–7394с.
102. Кузьмичева Г. М. Связь строения и свойств сложнзамещенных двойных молибдатов и вольфраматов семейства шеелита / Кузьмичева Г. М., Загорулько Е. А., Болотина Н. Б., Рыбаков В.Б., Жариков Е. В, Лис Д. А, Субботин К. А. // *Кристаллография* - – 2014. – Т. 59 - 22-29с.
103. Кузьмичева Г.М. Необычные структурные свойства  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ce},\text{Er}$  кристаллов / Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Жариков Е.В., Лис Д. А, Субботин К. А. // *Неорган. материалы.* – 2006. – Т. 42 – № 3. – 349–356с.
104. Teller R.G. Refinement of Some  $\text{Na}_{0.5-x}\text{M}'_{0.5+x/3}\square_{2x/3}\text{MoO}_4$ ,  $\text{M} = \text{Bi}, \text{Ce}, \text{La}$ , scheelite structures with powder neutron and X-ray diffraction data / Teller R.G. // *Acta Crystallogr. C-Cryst. Str.* – 1992. – Т. 48 - № 12. – 2101–2104с.
105. Schleid T. Scheelite-type sodium neodymium (III) ortho-oxidomolybdate (VI),  $\text{NaNd}[\text{MoO}_4]_2$  / Schleid T., Hartenbach, I. // *Acta Cryst. E.* - 2011. – Т. 67 - i71.
106. Kuz'micheva G. M. Structural perfection of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Yb}$  laser crystals / Kuz'micheva G. M., Kaurova I.A., Zagorul'ko E. A., Bolotina N. B., Rybakov V. B.,

- Brykovskiy A. A., Zharikov E. V., Lis D. A., Subbotin, K. A. // *Acta Mater.* – 2015 – Т.87 - 25–33с.
107. Клевцова Р.Ф. Рентгеноструктурные исследования двойного молибдата  $KY(MoO_4)_2$  / Клевцова Р.Ф., Борисов С.В. // *Докл. АН СССР.* – 1967. – Т. 177 – № 6. – 1333–1336с.
108. Nassau K. A Comprehensive Study of Trivalent Tungstates and Molybdates of the Type  $L_2(MO_4)_3$  / Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 1965 – Т. 26 – №12 – 1805- 1816с.
109. Jamieson P.B. Crystals structure of the transition-metal molybdates and tungstates, paramagnetic alpha- $Nd_2(MoO_4)_3$  / Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *Journal of Chemical Physics* – 1969. – Т. 50 – 86-94с.
110. Huang Q. Preparation of tetragonal defect scheelite-type  $RE_2(MoO_4)_3$  (RE= La to Ho) by precipitation method / Huang Q., Xu J. Z., Li W. // *Solid State Ionics* – 1989 – Т.32/33 – 244–249с.
111. Schustereit T. Defect Scheelite-Type Lanthanoid(III) Ortho-Oxomolybdates(VI)  $Ln_{0.667}(MoO_4)$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd, \text{ and } Sm$ ) and Their Relationship to Zircon and the NaTi-Type Structure / Schustereit T., Müller S.L., Schleid T., Hartenbach I. // *Crystals* – 2011. –Т. 1 – 244-253с.
112. Schustereit T. The defect scheelite-type lanthanum (III) ortho-oxidomolybdate (VI)  $La_{0.667}[MoO_4]$  / Schustereit T., Schleid T., Hartenbach I. // *Acta Cryst. Section E* – 2013 – Т.69 – i7.
113. Jeitschko W. Crystal structure of  $La_2(MoO_4)_3$ , a new ordered defect Scheelite type / W. Jeitschko // *Acta Crystallographica B* – 1973. – Т. 29 – 2074-2081с.
114. Van den Elzen A.F. The crystal structure of  $Bi_2(MoO_4)_3$  / Van den Elzen A.F., Rieck G.D. // *Acta Cryst.* – 1973. – Т.29 – 2433-2436с.
115. Brixner L. H. Precision parameters of some  $Ln_2(MO_4)_3$ -type rare earth molybdates / L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight, M.S. Liciš // *Materials Res. Bull.* – 1971. – Т. 6 – 545–554с.

116. Boulahaya K. Synthesis, Structural and Magnetic Characterization of a New Scheelite Related Compound:  $\text{Eu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / Boulahaya K., Parras M., Gonzalez-Calbet J.M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – T. 5 – 967-970c.
117. Guzman-Afonso C. Electrical transport and anomalous structural behavior of  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  at high temperature / Guzman-Afonso C., Torres M.E., Gonzalez-Silgo C., Sabalisk N., Gonzalez-Platas J., Matesanz E., Mujica A. // *Solid State Comm.* – 2011. – T.151 – 1654-1658c.
118. Hartenbach I. Z. Die Kristallstruktur von Samarium-Sesquimolybdat  $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Hartenbach I. Z. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – T. 634 – 2044-2044c.
119. Logvinovich D. Crystal Structure and Optical and Magnetic Properties of  $\text{Pr}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Logvinovich D., Arakcheeva A., Pattison P., Eliseeva S., Tome P., Marozau I., Chapuis G. // *Inorg. Chem.* – 2010. – T. 49 – 1587–1594c.
120. Keve E.T. Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic beta- $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates / Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *Journal of Chemical Physics* – 1971. – T. 54 – 3185-3194c.
121. Jeitschko W. A comprehensive X-ray study of the ferroelectric-ferroelastic and paraelectric-paraelastic phases of  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  / Jeitschko W. // *Acta Crystallographica B* – 1972. – T. 28 – 60-76c.
122. Marinkovic B.A. Negative thermal expansion in  $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, R.R. de Avillez, F. Rizzo // *Solid State Sci.* – 2005. – T. 7 – № 11 – 1377–1383c.
123. Gates S.D. Polymorphism in yttrium molybdate  $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  / S.D. Gates, C. Lind // *Journal of Solid State Chem.* – 2007. – T. 180 – 3510–3514c.
124. Brixner L.H. Cell Dimensions of the Molybdates  $\text{La}_2(\text{MO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{MO}_4)_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{MO}_4)_3$  and  $\text{Nd}_2(\text{MO}_4)_3$  / L.H. Brixner, A.W. Sleight, M.S. Licitis // *Solid State Chem. Ionics* – 1972. – T. 5 – 247-249c.
125. Abrahams S.C. Ferroelectric-ferroelastic  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ , Crystal structure; temperature dependence from 298 K through the transition at 436 K to the

- antiferroelectric-paraelastic phase at 523 K / S.C. Abrahams, C. Svensson, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1980. – Т. 72 – 4278-4285с.
126. Abrahams S.C. Ferroelectric-ferroelastic  $Tb_2(MoO_4)_3$ , Room temperature crystal structure of the transition-metal molybdates / S.C. Abrahams, C. Svensson, J.L. Bernstein // *Journal of Chemical Physics* – 1979. – Т. 71 – 5191-5195с.
127. Nassau K. Structural and phase relationships among trivalent tungstates and molybdates / K. Nassau, J.W. Shiever, E.T. Keve // *Solid State Chem.* – 1971. – Т. 3 – 411-419с.
128. Трунов В.К. Рентгенографическое исследование молибдата и вольфрамата скандия / В.К. Трунов, Н.П. Аношина, Л.Н. Комиссарова // *Журн. неорганической химии* – 1967. – Т. 12 – 2856-2857с.
129. Theobald F. R. Redetermination of the crystal structure of alpha  $Bi_2O_{3.3}MoO_3$  by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene / F.R. Theobald, A. Laarif // *Materials Research Bulletin* – 1985. – Т. 20 – 653-665с.
130. Lucazeau G. Polarized Raman spectra of  $Gd_2(MoO_4)_3$  in its orthorhombic structure / G. Lucazeau, D. Machon. // *J. Raman Spectrosc.* – 2006. – Т. 37 – 189–201с.
131. Jiang P. Structural investigation of the A-site vacancy in scheelites and the luminescence behavior of two continuous solid solutions  $A_{1-1.5x}Eu_x\Box_{0.5x}WO_4$  and  $A_{0.64-0.5y}Eu_{0.24}Li_y\Box_{0.12-0.5y}WO_4$  (A = Ca, Sr;  $\Box$  = vacancy) / Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. // *Dalton Trans.* – 2015. – Т.44 – 6175-6183с.
132. T. Esaka / Esaka T., Mina-ai T., Iwahara H. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide  $PbWO_4$  // *Solid State Ionics* – 1992. – Т.57 – 319–325с.
133. S. Takai Ionic conduction properties of  $Pb_{1-x}M_xWO_{4+\delta}$  (M = Pr, Tb) / Takai S., Sugiura K., Esaka T. // *Mater. Res. Bull.* – 1999 – Т.34 – 193–202с.
134. G.G. Zhang / Zhang G.G., Fang Q.F., Wang X.P., Yi Z.G. Dielectric relaxation study of  $Pb_{1-x}La_xMoO_{4+\delta}$  (x = 0–0.3) oxide-ion conductors // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2003. – Т.15 – 4135–4142с.

135. Liao J. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of  $\text{CaLa}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors / J. Liao, D. Zhou, B. Yang, R. Liu, Q. Zhang, Q. Zhou // *J. Lumin.* – 2013. – T. 134 – 533–538c.
136. Guo C. Preparation and luminescent properties of phosphor  $\text{MGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$  (M=Ca, Sr and Ba) / C. Guo, H. K. Yang, J.-H. Jeong // *J. Lumin.* – 2010. – T. 130 – 1390-1393c.
137. Qin L. The red-emitting phosphors of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{MR}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $M = \text{Ba, Sr, Ca}$ ;  $R = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) for light emitting diodes / L. Qin, Y. Huang, T. Tsuboi, H. J. Seo // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – T. 47 – 4498-4502c.
138. Surjith A. High Q ceramics in the  $\text{ACe}_2(\text{MoO}_4)_4$  ( $A = \text{Ba, Sr and Ca}$ ) system for LTCC applications / A. Surjith, R. Ratheesh // *J. Alloys Compd.* – 2013. – T. 550 – 169-172c.
139. Tomaszewicz E. New cadmium and rare earth metal tungstates with the scheelite type structure / E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, H. Fuks // *Journal of Rare Earths* – 2009. – T. 27 – № 4 – 569-573c.
140. Tomaszewicz E. New cadmium and rare-earth metal molybdate-tungstates with scheelite-type structure / E. Tomaszewicz, G. Dabrowska // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – T.101 – 417–422c.
141. Tomaszewicz E. New cadmium and rare-earth metal molybdates with scheelite-type structure / Tomaszewicz E., Kaczmarek S.M., Fuks H. // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – T.122 – 505-601c.
142. Guzik M. Spectroscopic investigations of  $\text{Cd}_{0.25}\text{Gd}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4:\text{Eu}^{3+}$  — A new promising red phosphor / M. Guzik, Tomaszewicz E., Kaczmarek S.M., Cybińska J., Fuks H. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2010. – T. 356 – 1902-1907c.
143. Tomaszewicz E. Synthesis, thermal stability and magnetic properties of novel cadmium and praseodymium tungstate  $\text{Cd}_{0.25}\text{Pr}_{0.50}\square_{0.25}\text{WO}_4$  and its solid solutions / Tomaszewicz E., Fuks H., Typek J. // *Thermochimica Acta* – 2013. – T.568 – 95– 103c.
144. P. Godlewska Correlation between the structural and spectroscopic parameters for  $\text{Cd}_{1-3x}\text{Gd}_{2x}\square_x\text{MoO}_4$  solid solutions where  $\square$  denotes cationic vacancies / P.



- Godlewska, E. Tomaszewicz, L. Macalik, J. Hanuza, M. Ptak, P.E. Tomaszewski, M. Maczka, P. Ropuszynska-Robak // Mater. Chem. Phys. – 2013. – T.139 – 890-896c.
145. Godlewska P. Structure and vibrational properties of scheelite type  $Cd_{0.25}RE_{0.50}\square_{0.25}MoO_4$  solid solutions where  $\square$  is the cationic vacancy and RE = Sm–Dy / P. Godlewska, E. Tomaszewicz, L. Macalik, J. Hanuza, M. Ptak, P.E. Tomaszewski, P. Ropuszynska-Robak // J. Molecular Structure – 2013. – T.1037 – 332–337c.
146. Tomaszewicz E. Thermal and magnetic properties of new scheelite type  $Cd_{1-3x}\square_xGd_{2x}MoO_4$  ceramic materials / E. Tomaszewicz, E. Filipek, H. Fuks, J. Typek // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – T. 34 – № 6 – 1511–1522c.
147. Fernandez J. Self-frequency tuning in birefringent  $K_5Nd(MoO_4)_4$  laser crystal / Fernandez J., Iparraguirre I., Illarramendi A., Azkargorta J., Aramburu I., Sanz O., Voda M., Cano M., Balda R. // Optical Mater. – 2003. – T.24 – 369–375c.
148. Balda R. Spectroscopic study of  $Nd^{3+}/Yb^{3+}$  in disordered potassium bismuth molybdate laser crystals/ Balda R., Fernandez J., Iparraguirre I., Al-Saleh M. // Optical Mater. – 2006. – T.28 – 1247–1252c.
149. Cascales C. The optical spectroscopy of lanthanides  $R^{3+}$  in  $ABi(XO_4)_2$  ( $A = Li, Na; X = Mo, W$ ) and  $LiYb(MoO_4)_2$  multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder / C. Cascales, A.M. Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo // Opt. Mater. (Amst). – 2005. – T. 27 – 1672–1680c.
150. Bihui H. Paramagnetic anisotropy of  $CdGd_2(WO_4)_{4-\delta}$  single crystal / H. Bihui, W. Ling, S. Guifang, L. Guoqing, W. Jivou // Journal of Rare-earths – 2007. T. 25 – 27-30c.
151. Kuz'micheva G.M. Growth and structural X-ray investigations of scheelite-like single crystals Er, Ce:NaLa( $MoO_4$ )<sub>2</sub> and Yb:NaGd( $WO_4$ )<sub>2</sub> / G.M. Kuz'micheva, D.A. Lis, K. A. Subbotin, V.B. Rybakov, E.V. Zharikov // J. Cryst. Growth – 2005. – T. 275 – 1835c.
152. Ye S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang // Mater. Sci. Eng. R Reports – 2010. – T. 71 – № 1 – 1–34c.

153. Xie H. Growth and characterization of Nd- and Cr-doped  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  single crystal / H. Xie, D. Shena, X. Wanga, G. Shen // *Journal of Crystal Growth* – 2008. – T. 310 – 2550-2554c.
154. Wang Z. Growth and optical properties of  $\text{Ho}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / Z. Wang, X. Li, G. Wang, M. Song, Q. Wei, G. Wang, X. Long // *Optical Materials* – 2008. – T. 30 – 1873-1877c.
155. Lu X. Thermal, optical and spectroscopic assessment of  $\text{Yb}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$  single crystal as a potential diode pumped laser near  $1.04 \mu\text{m}$  / Lu X., You Z., Li J., Zhu Z., Jia G., Wu B., Tu C. // *Solid State Comm.* – 2008. – T.146 – 287–292c.
156. Grabtchikov A.S. All solid-state diode-pumped Raman Laser with self-frequency conversion / A.S. Grabtchikov, A.N. Kuzmin, V.A. Lisinetskii, V.A. Orlovich, G.I. Ryabtsev, A.A. Demidovich // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – T. 75 – 3742-3744c.
157. Guo W. Spectroscopic analysis and laser performance of  $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / W. Guo, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, Y. Huang // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – T. 41 – № 11 – 115409c.
158. Huang X. Growth, thermal and spectroscopic characteristics of  $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$  crystal / X. Huang, G. Wang // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2008. – T. 41 – № 22 – 225401c.
159. Huang Y. The optical and electrical properties in  $\text{Nd}^{3+}$  doped lead tungstate single crystals / Y. Huang, H.J. Seo, W. Zhu // *J Mater Sci.* – 2007. – T. 42 – 5421-5425c.
160. Gao S. Growth and spectroscopic investigations of a new laser crystal  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$  / S. Gao, Z. Zhu, Y. Wang, Z. You, J. Li, H. Wang, C. Tu // *Opt. Mater. (Amst).* – 2013. – T. 36 – №2 – 505-508c.
161. Zhao W. Spectroscopy of  $\text{Yb}^{3+}$  in the disordered  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$  crystal with a scheelite-type cation-deficient structure / Zhao W., Zhou W., Wei B., Wang G. // *Phys. Status Solidi A* – 2013. – T.210 – No. 2 – 367–372c.
162. Canibano H. Spectroscopic properties of new  $\text{Yb}^{3+}$ -doped  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$  crystals/ Canibano H., Boulon G., Palatell L., Guyot Y., Brenier A., Voda M., Balda R., Fernandez J. // *J. Lumin.* – 2003. – T. 1102-103 – 318–326c.

163. Wang Z. Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  activated double molybdates red phosphors with scheelite structure / Wang Z., Liang H., Gong M., Su Q. // *J. Alloys Compd.* – 2007. – T. 432 – 308-312c.
164. Lu Z. Synthesis and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$  phosphor / Z. Lu, T. Wanjun // *Ceramics International* – 2012. – T. 38 – 837-840c.
165. Gu J. Uniform  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) doped  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  nanocrystals: Synthesis, characterization, and optical properties / Gu J., Zhu Y., Li H., Zhang X., Qian Y. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2010 – T. 183. – 497-503c.
166. Liao J. Photoluminescence properties of  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors prepared by sol-gel method / J. Liao, H. Huang, H. You, X. Qiu, Y. Li, B. Qiu, H.-R. Wen // *Mater. Res. Bull.* – 2010. – T. 45 – №9 – 1145-1149c.
167. Liao J. Photoluminescence properties of  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystalline prepared by hydrothermal method / Liao J., You H., Qiu B., Wen H.-R., Hong R., You W., Xie Z. // *Current Appl. Phys.* – 2011. – T.11 – 503–507c.
168. Mo F. Potential red-emitting  $\text{NaGd}(\text{MO}_4)_2:\text{R}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ,  $\text{R} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ) phosphors for white light emitting diodes applications / Mo F., Zhou L., Pang Q., Gong F., Liang Z. // *Ceramics International* – 2012. – T. 38 – 6289-6294c.
169. Li L. Synthesis and luminescent properties of high brightness  $\text{MRE}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) red phosphors for white LEDs / Li L., Zhang J., Zi W., Gan S., Ji G., Zou H., Xu X. // *Solid State Sciences* – 2014. – T. 29 – 58-65c.
170. Lu Z. Synthesis and luminescence properties of red-emitting phosphors  $\text{NaY}_{0.87}\text{Eu}_{0.13}(\text{WO}_4)_{1.2}(\text{MoO}_4)_{0.8}$  / Z. Lu, T. Wanjun // *Physica B* – 2011 – T.406 – 2901–2903c.
171. Xie A. Synthesis and luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for white LEDs / A. Xie, X. Yuan, F. Wang, Y. Shi, J. Li, L. Liu, Z. Mu // *J. Alloys Compd.* – 2010. – T. 501 – № 1 – 124–129c.
172. Li L. Synthesis and luminescent properties of high brightness  $\text{MLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) and  $\text{NaRE}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) red phosphors / Li L., Liu L., Zi W., Yu H., Gan S., Ji G., Zou H., Xu X. // *J. Lumin.* – 2013. – T. 143 – 14-20c.

173. Qian X. Combustion synthesis and luminescence properties of  $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  phosphors / Qian X., Pu X., Zhang D., Li L., Li M., Wu S. // *J. Lumin.* – 2011. – T. 131 – 1692-1695c.
174. Haque M. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs/ Haque M., Lee H.-I., Kim D.-K. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – T. 481 – 792–796c.
175. Yi L. A potential red phosphor  $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  for light-emitting diode application / Yi L., He X., Zhou L., Gong F., Wang R., Sun J. // *J. Lumin.* – 2010. – T. 130. – 1113–1117c.
176. Liao J. Sol–gel preparation and photoluminescence properties of  $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphors / Liao J., You H., Zhou D., Wena H., Hong R. // *Opt. Mater.* – 2012. – T.34 – 1468–1472c.
177. de Moraes J.R. Growth, structural and optical characterizations of  $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method / de Moraes J.R., Baldochi S.L., Soares L.R.L., Mazzocchi V.L., Parente C.B.R., Courrol L.C. // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – T. 47– 744-749c.
178. de Moraes J.R. Growth, structural and optical characterizations of  $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  single-crystalline fibers by the micro-pulling-down method / de Moraes J.R., Baldochi S.L., Soares L.R.L., Mazzocchi V.L., Parente C.B.R., Courrol L.C. // *Mater. Res. Bull.* – 2012. – T. 47– 744-749c.
179. Xie A. Synthesis and photoluminescence property of red phosphors  $\text{LiEu}_{1-x}\text{Y}_x(\text{WO}_4)_{0.5}(\text{MoO}_4)_{1.5}$  for white LED / Xie A., Yuan X., Wang J., Wang F. // *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.* – 2009. – T. 52 – № 7 – 1913–11918c.
180. Chiu C.-H. White-Light-Emitting Diodes Using Red-Emitting  $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$  Phosphors / Chiu C.-H., Liu C.-H., Huang S.-B., Chen T.-M. // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – T. 154 – J181–J184c.
181. Shen X. Effects of doped- $\text{Li}^+$  and  $-\text{Eu}^{3+}$  ions content on structure and luminescent properties of  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-2x}(\text{MoO}_4):\text{Eu}_x$  red-emitting phosphors for white LEDs / Shen X., Li L., He F., Meng X., Song F. // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – T.132 – 471-475c.

182. Zhang X. Synthesis and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated molybdates with scheelite-type structure / Zhang X., Meng F., Huan Li H., Seo H.J. // *Phys. Status Solidi A* – 2013. – T.210 – No. 9 – 1866-1870c.
183. Cao F. Luminescence investigation of red phosphors  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$  for UV-white LED device / F. Cao, Y. Tian, Y. Chen, L. Xiao, Q. Wu // *J. Lumin.* – 2009. – T. 129 – 585–588c.
184. Hou L. Facile template free synthesis of  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  microspheres and their multicolor tunable luminescence / Hou L., Cui S., Fu .Z, Wu Z., Fuc X., Jeong J.H. // *Dalton Trans.* – 2014. – T.43 – 5382-5392c.
185. Guo C. Preparation of phosphors  $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$  (A = Li, Na, K and Ag) by sol-gel method / Guo C., Wang S., Chen T., Liang L., Xu Y. // *Appl. Phys. A.* – 2009. – T. 94, – 365-371c.
186. Yi L.  $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$  as a promising red phosphor for light-emitting diode application / Yi L., Zhou L., Wang Z., Sun J., Gong F., Wana W., Wang W. // *Current Appl. Phys.* – 2010. – T.10 – 208–213c.
187. Thangaraju D. Novel  $\text{KGd}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Bi}_y(\text{W}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_4)_2$  nanocrystalline red phosphors for tricolor white LEDs / Thangaraju D., Durairajan A., Balaji D., Moorthy Babu S., Hayakawa Y. // *J. Lumin.* – 2013. – T. 134 – 244–250c.
188. Gao X. Luminescent properties of  $\text{KGd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2: \text{Eu}_x^{3+}$  and  $\text{KGd}_{1-x}(\text{WO}_4)_{2-y}(\text{MoO}_4)_y: \text{Eu}_x^{3+}$  phosphors in UV–VUV regions / X. Gao, Y. Wang, D. Wang, B. Liu // *J. Lumin.* – 2009. – T. 129 – №8 – 840-843c.
189. Huo J Preparation of one-dimensional  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_{3-y}(\text{WO}_4)_y: \text{Eu}^{3+}$  amorphous materials by multiple irradiations and in polymeric gels / Huo J., Zheng Y., Wang Q. // *Chem. Eng. J.* – 2014. – T.244 – 350–354c.
190. Liu X. Pure-phase  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Eu}^{3+}$  nanocrystals and spindle-like  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nano/microcrystals: selective synthesis, morphologies and photoluminescent properties / Liu X., Hou W., Yanga X., Shen Q. // *Dalton Trans.* – 2013. – T.42 – 11445-11454c.

191. Wei Q. Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  coactivated Gd(III)tungstate phosphor for light-emitting diodes / Wei Q., Chen D. // Optics & Laser Tech. – 2009. – T.41 – 783–787c.
192. Zhao X. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\alpha\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  phosphor for white light emitting diodes / Zhao X., Wang X., Chen B., Meng Q., Yan B., Di W. // Optical Mater. – 2007 – T.29 – 1680–1684c.
193. Wang X.-X. The potential red emitting  $\text{Gd}_{2-y}\text{Eu}_y(\text{WO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$  phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode / Wang X.-X., Xian Y.-L., Shi J.-X., Su Q., Gong, M.-L. // Mater. Sci. Eng. B – 2007. – T.140 – 69–72c.
194. Huang J. Effect of Alkali-Metal Ions on the Local Structure and Luminescence for Double Tungstate Compounds  $\text{AEu}(\text{WO}_4)_2$  (A = Li, Na, K) / Huang J., Xu J., Luo H., Yu X., Yikang Li Y. // Inorg. Chem. – 2011. – T.50 – 11487–11492c.
195. Wang Z. Red-light-emitting diodes fabricated by near-ultraviolet InGaN chips with molybdate phosphors / Wang Z., Liang H., Wang J., Gong M., Su Q. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – T.89 – 071921 (3 c.).
196. Zhang Y. Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  activated molybdates red phosphors and their applications in near-UV light-emitting diodes / Zhang Y., Xiong L., Li X., Guo G., Wang Z. // Mater. Sci. Eng. B– 2012. – T. 177 – 341-344c.
197. Cui S. Self-assembly and modified luminescence properties of  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  inverse opals / Cui S., Zhu Y., Xu W., Zhou P., Xia L., Xu Chen X., Song H., Han W. // Dalton Trans. – 2014. – T.43 – 13293-13298c.
198. Яковлев В.Г. Спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{AgLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  / Яковлев В.Г., Михайлин В.В., Романенко А.Ю., Басович О.М., Хайкина Е.Г. // Вестн. Московского университета. – 2009. – Т.64 – №5 – 44-47с.
199. 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 – T. 23. - 447-452с.
200. Petríček V., Dusek M., Palatinus L. JANA2000: the crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.

201. Dusek M. Refinement of modulated structures against X-ray powder diffraction data with JANA2000 / Dusek M., Petríček V., Wunschel M., Dinnebier R.E., Van Smaalen S. // *J. Appl. Cryst.* – 2001 – Т. 34 - 398-404с.
202. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / Rietveld H.M. // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Т.22 – 151-152с.
203. F. Izumi, in “The Rietveld Method” (R.A. Young, Ed.), Ch. 13. Oxford Univ. Press, New-York, 1993; Y.-I. Kim, and F. Izumi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 102 (1994) 401
204. Kim Y.-I. Structures refinements with a new version of the Rietveld-refinement program RIETAN / Kim Y.-I., Izumi F. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1994. – Т. 102 – 401-404с.
205. A.C. Larson and R.B. Von Dreele, Generalized Crystal Analysis System (GSAS). LAUR 86-748, Los Alamos, 1988, 150 p.
206. Brandenburg, K. DIAMOND, Version. 2.1с. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 1999.
207. Яо Н. Справочник по микроскопии для нанотехнологии / Н. Яо, Ч.Л. Ван – Москва: Научный мир, 2011.
208. Rosenauer, A.; Schowalter, M. STEMsim-a new software tool for simulation of STEM HAADF Z-contrast imaging, in: A.Cullis, P.Midgley (Eds.), *Microscopy of Semiconducting Materials 2007*, Springer, Netherlands, 2008.
209. Koch, C. Determination of core structure periodicity and point defect density along dislocations; Arizona State University: Phoenix, AZ, 2002.
210. Ravel B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / Ravel B., Newville M. // *J. Synchrotron Radiat.* – 2005 – Т.12 - 537–541с.
211. Кудин О.В. Синтез кристаллов, полиморфизм и определение строения моноклинной формы двойного молибдата состава  $K_5In(MoO_4)_4$  / Кудин О.В., Ефремов В.А., Трунов В.К., Великодный Ю.А. // *Журн. неорган. химии.* – 1981. – Т. 26, № 10. – 2734–2739с.
212. De Wolf P.M. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures / De Wolf P.M. // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1974. – Т. 30 – 777-785с.

213. De Wolf P.M. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation / De Wolf P.M., Jansen T., Janner A. // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 1981. – Т. 37 – 625-636с.
214. Van Smaalen S. Equivalence of superspace groups / S. Van Smaalen, B.J. Campbell, H.T. Stokes // *Acta Crystallogr. Sect. A* – 2013. – Т. 69 – 75-90с.
215. Schönleber A. NADA-a computer program for the simultaneous refinement of orientation matrix and modulation vector (s) / Schönleber A., Meyer M., Chapuis, G. // *J. Appl. Cryst.* – 2001 – Т. 34 - 777–779с.
216. Клевцова Р.Ф. Полиморфизм и кристаллизация калий-редкоземельных молибдатов  $KLn(MoO_4)_2$  (Ln = La, Ce, Pr и Nd) / Клевцова Р.Ф., Козеева Л.П., Павлюк А.А. // *Кристаллография.* – 1975. – Т. 20, № 6. – 1216–1220с.
217. Потапова О.Г. Рентгенографическое изучение кристаллов  $KLa(MoO_4)_2$ , полученных гидротермальным методом / Потапова О.Г., Протасова В.И., Харченко Л.Ю. // *Журн. неорган. химии.* – 1987. – Т. 32, № 12. – 2933–2938с.
218. Бушуев Н.Н. Рентгенографическое исследование молибдатов редкоземельных элементов со структурой  $KSm(MoO_4)_2$  / Бушуев Н.Н., Трунов В.К., Гижинский А.Р. // *Журн. неорган. химии.* – 1973. – Т. 18, № 10. – С. 2865–2866с.
219. Jørgensen C. K. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. / Jørgensen C. K., Judd, B. R. // *Mol. Phys.* – 1964 – Т. 8 - 281–290с.
220. Carnall W. T. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $LaF_3$ . / Carnall W. T., Goodman G. L., Rajnak K., Rana R. S. // *J. Chem. Phys.* – 1989 – Т. 90 - 3443–3457с.
221. Dorenbos P. A. Review on How Lanthanide Impurity Levels Change with Chemistry and Structure of Inorganic Compounds. / Dorenbos P. A. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2012 – Т. 2 - R3001–R3011с.
222. Malta O. L. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. / Malta O. L., Carlos L. D. // *Quim. Nova* – 2003 – Т. 26 - 889–895с.
223. Fromme B. Electron exchange in the f-f excitations of  $EuO$ . / Fromme B., Bocatus V., Kisker E. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2001 – Т. 64 - 1–8с.



224. Gorschlüter A. Dipole forbidden f-f excitation in ytterbium oxide. / Gorschlüter A., Stiller R., Merz H. // *Surface Science Lett.* – 1991 – T.251–252 - A324c.
225. C. Cascales. Structural, spectroscopic, and tunable laser properties of Yb<sup>3+</sup>-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / C. Cascales, M.D. Serrano, F. Esteban-Betegón, C. Zaldo, R. Peters, K. Petermann, G. Huber, L. Ackermann, D. Rytz, C. Dupre, M. Rico, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov // *Phys. Rev. B* – 2006. – T. 74 – 174114c.
226. Ananias D. Molecule-like Eu<sup>3+</sup>-dimers embedded in an extended system exhibit unique photoluminescence properties / Ananias D., Kostova M., Paz F. A. A., Neto A. N. C., DeMoura R. T., Malta O. L., Carlos L. D., Rocha J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009 – T. 131 - 8620-8626c.
227. Van Smaalen S., *Incommensurate Crystallography*, Oxford University Press, New York, **2007**, 38 – 43c.
228. Templeton D.H. Crystal structure of europium tungstate / Templeton D.H., Zalkin A. // *Acta Cryst.* - 1963 – T.16 - 762 - 766.
229. Jamieson P.B. Crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates. V. Paramagnetic alpha-Nd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / Jamieson P.B., Abrahams S.C., Bernstein J.L // *J. Appl. Crystal.* – 1969 - T. 2. - 24-30c.
230. Atuchin V. V. Synthesis and Spectroscopic Properties of Monoclinic α-Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> / Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Chimitova O. D., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G. // *J. Phys. Chem. C.* – 2014 – 118 - 15404–15411c.
231. Van Tendeloo G. The domain structure of the δ-phase alloy NiMo / Van Tendeloo G., Amelinckx S. // *Mater. Res. Bull.* – 1973 – T.8 - 721-732c.
232. Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Wiley: New York, 1988.
233. Cao F. Novel red phosphors for solid-state lighting: Ca<sub>0.54</sub>Sr<sub>0.34–1.5x</sub>Eu<sub>0.08</sub>La<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>1–y</sub> / F. Cao, Y. Tian, Y. Chen, L. Xiao, Q. Wu // *J. Alloys Compd.* – 2009. – T. 475 – № 1-2 – 387–390c.
234. Kim T. Potential red phosphor for UV-white LED device / T. Kim, S. Kang // *J. Lumin.* – 2007. – T. 122-123 – 964–966c.

235. Wolfbeis O.S. Lanthanide luminescence. Photophysical, Analytical and Biological Aspects / O.S. Wolfbeis, P. Hanninen, H. Harma – London: Springer Series on Fluorescence, 2011.
236. Cavalli E. Spectroscopy and excited states dynamics of Tb<sup>3+</sup>-doped KLa(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals / E. Cavalli, P. Boutinaud, T. Cucchiatti, M. Bettinelli // Opt. Mater. (Amst). – 2009. – T. 31 – № 3 – 470–473c.
237. Xu L. Synthesis and Properties of Eu<sup>3+</sup> Activated Strontium Molybdate Phosphor / L. Xu, Y. Zhiping, G. Li, G. Qinglin, H. Sufang, L. Panlai // J. Rare Earths – 2007. – T. 25 – № 6 – 706–709c.
238. Zeng Q. Luminescence of Eu<sup>3+</sup>-activated tetra-molybdate red phosphors and their application in near-UV InGaN-based LEDs / Q. Zeng, P. He, H. Liang, M. Gong, Q. Su // Mater. Chem. Phys. – 2009. – T. 118 – № 1 – 76–80c.
239. Zhu C. Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications / C. Zhu, X. Liang, Y. Yang, G. Chen // J. Lumin. – 2010. – T. 130 – № 1 – 74–77c.
240. Zolotova E.S. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-Ce<sub>2/3</sub>MoO<sub>4</sub> scheelite-like solid solutions / E.S. Zolotova, L.N. Trushnikova, B.M. Ayupov, V.V. Sokolov, V.A. Daletskii // Inorg. Mater. – 2009. – T. 45 – № 4 – 432–435c
241. Yi L. KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 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.
242. Yen W.M. Fundamental phosphors / W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto – New York: CRC Press: Taylor and Francis Group, 2007.
243. Tanner P. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium / Tanner P. // Chem. Soc. Rev. – 2013 – T.42 - 5090 – 5101c.
244. Li G. Hydrothermal Synthesis and Characterization of YVO<sub>4</sub> and YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanobelts and Polyhedral Micron Crystals / Li G., Chao K., Peng H., Chen K. // J. Phys. Chem. Sect. C. – 2008 – T. 112 - 6228-6231c.

245. Xu Z.  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Eu, Dy, Sm, \text{ and } Er$ ) Ion-Doped  $YVO_4$  Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties / Xu Z., Kang X., Li C., Hou Z., Zhang C., Yang D., Li, G.; Lin J. // *Inorg. Chem.* - 2010 – T. 49 - 6706–6715c.
246. Li Y. Synthesis of luminescent  $YVO_4:Eu^{3+}$  submicrometer crystals through hydrogels as directing agents / Li Y., Zheng Y., Wang Q., Zhang C. C. // *Mater. Chem. Phys.* – 2012 – T. 135 - 451-456c.
247. Werts M.H.V. The emission spectrum and the radiative lifetime of  $Eu^{3+}$  in luminescent lanthanide complexes / Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002 – T. 4 - 1542-1548c.
248. Wu H. Sol-gel synthesis of  $Eu^{3+}$  incorporated  $CaMoO_4$ : the enhanced luminescence performance / Wu H., Hu Y., Zhang W., Kang F., Li N., Ju G. // *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* – 2012 – T. 62 - 227-233c.
249. Cao F.B. Investigation of red-emission phosphors  $(Ca,Sr)(Mo,W)O:Eu^{3+}$  crystal structure, luminous characteristics and calculation of  $Eu^{3+} {}_5D^0$  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.
250. Nikolić M. G. Thermographic properties of a  $Eu^{3+}$  -doped  $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3$  nanophosphor under UV and x-ray excitation / Nikolić M. G., Lojpur V., Antić Ž., Dramićanin M. D. // *Phys. Scr.* – 2013- T.87(5) – 055703c.
251. 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 – T.4(16) - 4799–4829c.
252. Huang X. Growth, structure and spectroscopic characterizations of  $Nd^{3+}$ -doped  $LiLa(WO_4)_2$  crystal / Huang X., Lin Z., Hu Z., Zhang L., Huang J., Wang G. // *J. Cryst. Growth* -2004. - T. 269 - 401–407c.
253. Postema J.M. Crystal structure of  $LiLnW_2O_8$  ( $Ln = \text{lanthanides and } Y$ ): An X-ray powder diffraction study / Postema, J.M., Fu W.T., Ijdo D.J.W. // *J. Solid State Chem.* – 2011. – T. 184 - 2004–2008c.

254. Tyagi M. A study of electronic and optical properties of  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ : A disordered double tungstate crystal / Tyagi M., Singh S.-G., Sangeeta, Prasad R., Auluck S., Singh D.-J. // *Physica B Cond. Matter.* - 2010. – Т.405 - 3267-3271с.
255. Hanuza J. Structure and vibrational dynamics of tetragonal  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  scheelite crystal / J. Hanuza A. Benzar, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, J.H. van der Maas // *Vibrational Spectroscopy* – 1996. – Т. 12 – 25-36с.
256. Perets S, Sodium gadolinium tungstate  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ : Growth, crystallography, and some physical properties / Perets S., Tseitlin M., Shneck R.Z., Mogilyanski D., Kimmel G., Burshtein Z. // *J. Cryst. Growth* – 2007. – Т. 305 - 257–264с.
257. Кузьмичева Г. М. Симметрия кристаллов  $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$  ( $R = \text{Gd}, \text{La}; M = \text{W}, \text{Mo}$ ) / Кузьмичева Г. М. Рыбаков В.Б., Панютин В.Л., Жариков Е. В, Субботин К. А. // *Журн. неорган. химии.* – 2010. – Т. 55 - № 9 - 1448-1453с.
258. Zhao D. Scheelite-type  $\text{NaDy}(\text{WO}_4)_2$  / Zhao D., Li F., Cheng W., Zhang H. // *Acta Cryst. E* – 2010. - Т.66 - i2.
259. Han X. Structural and thermal properties of tetragonal double tungstate crystals intended for ytterbium laser composites / Han X., García-Cortés A., Serrano M.S., Zaldo C., Cascales C. // *Chem. Mater.* – 2007. – Т. 19 - 3002-3010с.
260. Zhao H. Crystal growth of  $\text{Nd:NaLu}(\text{WO}_4)_2$  / Zhao H., Wang J., Zhang H., Li J., Zhang J., Ling Z., Xia H. // *Mater. Lett.* 2007. - Т.61 - 4697–4699с.
261. Han X.-M. Structure of  $\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$  with a novel isolated La polyhedron / Han X.-M., Lin Z.-B., Hu Z.-S., Wang G.-F. // *Mater. Res. Innov.* - 2002 - Т.6 - № 3 - 118-121с.
262. Bhat S. S. M. Polymorphism in Photoluminescent  $\text{KNdW}_2\text{O}_8$ : Synthesis, Neutron Diffraction, and Raman Study / Bhat S. S. M., Swain D., Narayana C., Feyngenson M., Neufeind J. C., Sundaram N. G. // *Cryst. Growth Des.* - 2014- Т. 14 - 835–843с.
263. Nogueira I.C. Rietveld refinement, morphology and optical properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$  crystals / Nogueira I.C., Cavalcante L.S., Pereira P.F.S., De Jesus M.M., Rivas Mercury J.M., Batista N.C., Siu Li M., Longo E. // *J. Appl. Cryst.* – 2013 – Т. 46 - 1434–1446с.

264. Takai S. Neutron diffraction and IR spectroscopy on mechanically alloyed La-substituted  $\text{PbWO}_4$  / Takai S., Nakanishi T., Oikawa K., Torii S., Hoshikawa A., Kamiyama T., Esaka T. // *Solid State Ionics* – 2004. - Т.170 - 297-304с.
265. Клевцова Р.Ф. Кристаллическая структура и полиморфизм рубидий-висмутового молибдата,  $\text{RbBi}(\text{MoO}_4)_2$  / Клевцова Р.Ф., Соловьева Л.П., Винокуров В.А., Клевцов П.В. // *Кристаллография*. – 1975. – Т. 20, №. 2. – С. 270–275.
266. Penfield S. L. XIX. Ueber den Calaverit/ Penfield S. L., Ford W. E. // *Z. Kristallogr. Mineral.* – 1902/ – Т.35 – 430–451с.
267. Smith G. F. H. XIII. Ueber das bemerkenswerthe Problem der Entwicklung der Krystallformen des Calaverit / Smith G. F. H. // *Z. Kristallogr. Mineral.* – 1903. – Т.37 – 209–234с.
268. Goldschmidt V. / Goldschmidt V., Palache C., Peacock M. // *Neues Jahrb.Mineral. A.* – 1931. – Т.63. – 1–58с.
269. Dam B. Incommensurate morphology of calaverite ( $\text{AuTe}_2$ ) crystals / Dam B., Janner A., Donnay J. D. H. // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Т.55 – 2301–2304с.
270. Schutte W. J. Valence fluctuations in the incommensurately modulated structure of calaverite  $\text{AuTe}_2$  / Schutte W. J., de Boer J. L. // *Acta Cryst. Sect. B.* – 1988. – Т.44 – 486–494с.
271. Daniel V. X-ray study of the dissociation of an alloy of copper, iron and nickel / Daniel V., Lipson H. // *Proc. R. Soc. A. Math. Phys. Eng. Sci.* – 1943 – Т.181 – 368–378с.
272. Hargreaves M. E. Modulated structures in some copper-nickel-iron alloys / Hargreaves M. E. // *Acta Cryst.* – 1951. – Т.4 – 301–309с.
273. Sato H. Effect of additional elements on the period of  $\text{CuAu II}$  and the origin of the long-period superlattice / Sato H., Toth R. S. // *Phys. Rev.* – 1961. – Т.124 – 1833–1847с.
274. Tanisaki S. Microdomain Structure in Paraelectric Phase of  $\text{NaNO}_2$  / Tanisaki S. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1961 – Т.16 – 579с.

275. Tanisaki S. X-ray study on ferroelectric phase transition of  $\text{NaNO}_2$  / Tanisaki S. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1963. – T.18 – 1181–1191c.
276. Jehanno G. Structure of  $\text{AuCu II}$  / Jehanno G., Perio P. // J. Phys. Radium – 1962. – T.23 – 854–860c.
277. De Wolff P.M. The pseudo-symmetry of modulated crystal structures / De Wolff P.M. // Acta Cryst. Sect. A. – 1974. – T.30 – 777-785c.
278. De Wolff P.M. Symmetry operations for displacively modulated structures / De Wolff P.M. // Acta Cryst. – 1977. – T.33 – 493-497c.
279. De Wolf P.M. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation / De Wolf P.M., Jansen T., Janner A. // Acta Cryst. Sect. A. – 1981 – T.37 – 625-636c.
280. Janssen T. Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals / Janssen T., Chapuis G., de Boissieu M. - IUCr Monographs on Crystallography 20. Oxford University Press. 2007
281. Van Smaalen S. An elementary introduction to superspace crystallography / Van Smaalen S. // Z. Kristallogr. – 2004. – T.219 – 681–691c.
282. Van Smaalen S. Incommensurate Crystallography / Van Smaalen S. - New York: Oxford University Press. 2007
283. Wagner T. A non-mathematical introduction to the superspace description of modulated structures / Wagner T., Schönleber A. // Acta Cryst. Sect. B. – 2009. – T.65 – 249–268c.
284. Janssen T. Aperiodic crystals and superspace concepts / Janssen T., Janner A. // Acta Cryst. Sect. B. – 2014. – T.70 – 617–651c.
285. Janssen T. Fifty years of aperiodic crystals / Janssen T. // Acta Cryst. Sect. A. – 2012. – T.68 – 667–674c.
286. Pinheiro C.B. Superspace crystallography: a key to the chemistry and properties / Pinheiro C.B., Abakumov A.M. // IUCrJ – 2015. – T.2 – 137–154c.
287. Perez-Mato J. M. Structure of composites  $A_{1+x}(A'_xB'_{1-x})\text{O}_3$  related to the 2H hexagonal perovskite: relation between composition and modulation / Perez-

- Mato J. M., Zakhour-Nakhl M., Weill F., Darriet J. // *J. Mater. Chem.* – 1999. – T. 9 – 2795–2807c.
288. González S. Superlattice pseudouniform orderings as modulated structures: Stripe and checkerboard arrangements / González S., Perez-Mato J. M., Elcoro L., García A. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – T.84 – 184106c.
289. González S. Compositional uniformity, domain patterning and the mechanism underlying nano-chessboard arrays / González S., Perez-Mato J. M., Elcoro L., García A., Withers R. L., Bourgeois L. (2012). *J. Phys. Condens. Matter.* – 2012. – T.24 – 495301c.
290. Petricek V. X-ray-analysis of the incommensurate modulation in the 2-2-1-2 Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor including the oxygen-atoms / Petricek V., Gao Y., Lee P., Coppens P. // *Phys. Rev. B.* – 1990. – T.42 – 387–392c.
291. Yamamoto A. Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide  $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  / Yamamoto A., Onoda M., Takayama-Muromachi E., Izumi F., Ishigaki T., Asano, H. // *Phys. Rev. B.* – 1990. – T. 42 – 4228–4239c.
292. Mironov A. V. Crystal structure of the incommensurately modulated Nd-containing Bi-2222 phase / Mironov A. V., Coppens P., Khasanova N. R., Antipov E. V., Petricek V. // *J. Solid State Chem.* – 1994. – T.109 – 74–82c.
293. Fossdal A. Phase equilibria and microstructure in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$   $0 \leq x \leq 4$  mixed conductors / Fossdal A. // *Solid State Ionics* – 2001. – T. 143 – 367–377c.
294. Tarancón A. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Tarancón A., Burriel M., Santiso J., Skinner S. J., Kilner J. A. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – T.20 – 3799–3813c.
295. Hadermann J. The (3 + 2)D structure of oxygen deficient  $\text{LaSrCuO}_{3.52}$  / Hadermann J., Perez O., Creon N., Michel C., Hervieu M. // *J. Mater. Chem.* – 2007. – T.17 – 2344–2350c.
296. Stern E. A. Number of relevant independent points in x-ray-absorption fine-structure spectra / Stern E. A. // *Phys. Rev. B.* – 1993 – T.48 - 9825–9827c.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**



## ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗУЧЕННЫХ В РАБОТЕ СТРУКТУР

Таблица П1. Координаты атомов и параметры атомного смещения ( $B_{iso}$ ) в структуре  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Атом	Симметрия	x	y	z	$B_{iso}$
$M^a$	3a	0.0	0.0	0.0	0.98(4)
K	6c	0.0	0.0	0.1954(2)	3.6(1)
Mo	6c	0.0	0.0	0.3989(1)	1.09(4)
O1	6c	0.0	0.0	0.3181(5)	8.9(4)
O2	18h	-0.1694(6)	0.1694(6)	0.4111(2)	8.8(3)

$$^a M = 0.5Yb + 0.5K$$

Таблица П2. Межатомные расстояния (Å) и углы ( $^\circ$ ) в тетраэдрах  $MoO_4$  в структуре  $\alpha$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Расстояние	Å	Расстояние	Å
$M-O_{12} \times 6$	2.2336(5)	K-O11	2.504(10)
-O11 $\times 6$	3.499(1)	-O12 $\times 3$	2.950(7)
<M-O>	2.866	-O12 $\times 6$	3.259(2)
		<K1-O>	3.091
$MoO_4$ - тетраэдр	O11	O12	O12
O11	1.649(10)	98.0(2)	98.0(2)
O12		1.788(7)	118.10(7)
O12			1.788(7)

Таблица ПЗ. Координаты атомов и параметры атомного смещения ( $B_{iso}$ ) в структуре  $\gamma$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Атом	Симметрия	x	y	z	$B_{iso}$
Yb	4e	0.0	0.1190(2)	0.25	0.98(4)
K1	4e	0.5	0.1132(7)	0.25	3.9(2)
K2	8f	0.2941(3)	0.3714(6)	0.9320(4)	2.7(1)
K3	8f	0.2841(3)	0.8944(5)	0.9401(5)	2.8(2)
Mo1	8f	0.1035(1)	0.3680(2)	0.1550(2)	1.15(5)
O11	8f	0.9863(9)	0.4027(11)	0.0753(12)	3.7(4)
O12	8f	0.1654(9)	0.4690(9)	0.2752(12)	2.3(3)
O13	8f	0.1495(6)	0.3797(12)	0.0305(9)	1.9(3)
O14	8f	0.1126(9)	0.2328(8)	0.2327(11)	1.3(3)
Mo2	8f	0.0913(1)	0.8667(2)	0.1390(2)	0.97(4)
O21	8f	0.9741(8)	0.8216(8)	0.0992(11)	0.7(3)
O22	8f	0.1056(6)	0.8914(11)	0.9894(9)	2.1(3)
O23	8f	0.0959(9)	0.9839(9)	0.2324(12)	3.5(4)
O24	8f	0.1662(8)	0.7649(9)	0.2342(13)	1.6(3)

Таблица П4. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в тетраэдрах MoO<sub>4</sub> в структуре γ-K<sub>5</sub>Yb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Расстояние	Å	Расстояние	Å	
<b>Yb –O23×2</b>	2.226(12)	K1 –O13×2	2.861(9)	
	2.231(11)	-O21×2	2.923(11)	
	2.351(9)	-O12×2	2.934(12)	
	-O22×2	2.27	-O11×2	3.103(15)
	<Yb-O>		-O24×2	3.135(12)
			-O11×2	3.515(11)
		<K1-O>	3.08	
K2 –O21	2.580(15)	K3 –O11	2.730(12)	
-O24	2.716(13)	-O13	2.883(15)	
-O13	2.742(9)	-O22	2.900(9)	
-O12	2.738(13)	-O12	2.912(11)	
-O14	2.915(12)	-O24	2.959(13)	
-O13A	3.140(15)	-O14	2.999(12)	
-O22	3.210(12)	-O23	3.110(13)	
-O23	3.328(12)	-O12A	3.137(12)	
-O23A	3.491(12)	<K3-O>	2.95	
<K2-O>	2.98			
Mo1O <sub>4</sub> - тетраэдр	O11	O12	O13	O14
O11	1.639(12)	108.7(6)	105.2(5)	109.1(6)
O12		1.724(12)	104.0(6)	113.3(5)
O13			1.716(9)	116.1(6)
O14				1.813(11)
Mo2O <sub>4</sub> - тетраэдр	O21	O22	O23	O24
O21	1.670(11)	109.7(4)	101.6(5)	105.3(5)
O22		1.699(9)	113.2(6)	112.0(6)
O23			1.713(11)	114.1(5)
O24				1.684(12)

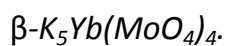
Таблица П5. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды функций модуляции смещения в структуре  $\beta$ - $K_5Yb(MoO_4)_4$ .

Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	*Заселенность	Гармоники	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}/U_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Yb1	0.5124(17)		0	0	0	0.0144(4)
		s,1	0	-0.00377(14)	0	
		c,1	0	0	0	
		s,2	0	0.0044(2)	0	
		c,2	0	0	0	
K1	0.4876(17)		0	0	0	0.0144(4)
		s,1	0	0.0243(8)	0	
		c,1	0	0	0	
		s,2	0	0.0128(10)	0	
		c,2	0	0	0	
K2a	0.8631(17)		0.6167(3)	0	0.21389(15)	0.0319(14)
		s,1	0	0.0244(3)	0	
		c,1	0.0029(4)	0	-0.0009(2)	
		s,2	0	-0.0022(4)	0	
		c,2	-0.0086(4)	0	-0.0034(3)	
		s,3	0	-0.0001(5)	0	
		c,3	0.0030(5)	0	-0.0005(3)	
K2b	0.1369(17)		0.5657(10)	0	0.1801(6)	0.0319(14)
		s,1	0	-0.009(3)	0	
		c,1	-0.003(3)	0	0.0056(17)	
Mo	1		0.2118	0	0.4059	0.0143(5)
O1	1		0.2338(6)	0.2327(7)	0.3658(3)	0.028(3)
O2	1		0.0048(8)	0	0.3711(5)	0.031(5)
O3	1		0.3791(9)	0	0.5260(4)	0.030(5)

\* Параметры ступенчатых функций модуляции заселенности (функций Кренеля) для катионов и двух позиций групп  $[MoO_4]$  в модели «жесткого» тела: Yb1 ( $x_4^0 = 0$  и  $\sigma = 0.5124(17)$ ), K1 ( $x_4^0 = 0.5$  и  $\sigma = 0.4876(17)$ ), K2a ( $x_4^0 = 0.5$  и  $\sigma = 0.8631(17)$ ), K2b ( $x_4^0 = 0$  и  $\sigma = 0.1369(17)$ ), Mo1 ( $x_4^0 = 0$  и  $\sigma = 0.8631(17)$ ), Mo1 ( $x_4^0 = 0.5$  и  $\sigma = 0.1369(17)$ ).

Таблица Пб. Начальные значения и Фурье амплитуды для модуляций смещения и вращения для двух позиции групп  $[MoO_4]$  в модели «жесткого» тела в структуре



Позиция	Гармоники	Компоненты вращения (°)			Трансляционные компоненты		
		$r_x$	$r_y$	$r_z$	$t_x$	$t_y$	$t_z$
$Mo1O_4$		0	0	0	-0.00030 (11)	0	-0.00013(6)
	s,1	0	0.00152(9)	0	0.0195(3)	0	-0.00378(16)
	c,1	-0.00194(14)	0	-0.00270(7)	0	-0.0279(4)	0
	s,2	0	0.00379(14)	0	-0.0028(3)	0	-0.00075(17)
	c,2	-0.00216(19)	0	0.00164(11)	0	-0.0123(5)	0
	s,3	0	-0.00138(15)	0	0.0028(4)		-0.0004(2)
	c,3	0.0002(2)	0	0.00439(12)	0	-0.0113(6)	0
$Mo2O_4$		0	35.8(5)	180	-0.0608(5)	0	-0.0275(3)
	s,1	0	-0.0047(7)	0	-0.0331(15)	0	-0.0057(9)
	c,1	0.001(2)	0	0.0017(11)	0	0.004(3)	0

Таблица П7. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в тетраэдрах MoO<sub>4</sub> в структуре β-K<sub>5</sub>Yb(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
Yb1—O1a	2.293(14)	2.168(14)	2.686(14)
Yb1—O2a	2.31(3)	2.21(3)	2.45(3)
Yb1—O2b	2.26(19)	2.20(3)	2.36(13)
K1—O1a	2.990(17)	2.461(18)	3.13(3)
K1—O2a	2.84(4)	2.55(3)	3.10(7)
K1—O1b	2.67(3)	2.48(3)	2.96(3)
K1—O3a	2.97(3)	2.90(3)	3.17(3)
K1—O3a	3.45(4)	2.80(8)	3.88(4)
K2a—O1a	2.89(3)	2.53(3)	3.19(2)
K2a—O1a	3.27(4)	2.92(4)	3.61(4)
K2a—O1a	3.15(3)	2.83(3)	3.41(3)
K2a—O2a	2.839(15)	2.539(18)	3.136(15)
K2a—O2a	3.294(15)	2.843(18)	3.682(17)
K2a—O3a	2.60(3)	2.49(4)	2.75(3)
K2a—O1b	3.30(6)	2.61(5)	3.98(5)
K2a—O1b	2.86(6)	2.53(6)	3.27(4)
K2a—O3b	2.61(18)	2.6(3)	2.64(13)
K2a—O3b	3.32(4)	2.63(4)	3.97(3)
K2b—O1a	2.91(7)	2.84(9)	3.09(6)
K2b—O1a	3.13(8)	3.05(5)	3.36(6)
K2b—O2a	2.78(6)	2.76(9)	2.82(4)
K2b—O2a	2.88(2)	2.81(2)	2.924(18)
K2b—O1b	3.29(13)	2.64(9)	3.54(10)
K2b—O2b	2.96(8)	2.82(6)	3.04(12)
Mo1O <sub>4</sub> тетраэдр			
Mo1-O1a×2	1.78(2)	1.73(3)	1.83(3)
Mo1-O2a	1.77(3)	1.74(3)	1.87(4)
Mo1-O3a	1.72(2)	1.684(19)	1.77(7)
O1a-Mo1-O2a	110.4(12)	108.2(14)	113.3(13)
O1a-Mo1-O3a	108.2(11)	107.8(10)	109.2(11)
O1a-Mo1-O1a	111.8(18)	107.0(17)	113.3(17)
O2a-Mo1-O3a	107.5(11)	106(2)	107.9(10)
Mo2O <sub>4</sub> тетраэдр			
Mo2-O1a×2	1.77(6)	1.72(9)	1.85(3)
Mo2-O2a	1.72(16)	1.72(13)	1.72(11)
Mo2-O3a	1.68(11)	1.63(16)	1.76(8)
O1b-Mo2-O2b	111(4)	109(4)	111(5)
O1b-Mo2-O3b	109(5)	108(6)	110(5)
O1b-Mo2-O1b	112(8)	111(9)	113(6)
O2b-Mo2-O3b	106(8)	105(6)	106(10)

Таблица П8. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды функции модуляции смещения  $KNd(MoO_4)_2$ . Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Гармоники	x	y	z	$U_{\text{экв}} (\text{\AA}^2)$
K*		0.5	0.25	0.8892(11)	0.017(3)
	s,1	-0.006(6)	-0.008(3)	0	
	c,1	0	0	-0.018(16)	
Nd*		0.5	0.25	0.8797(18)	0.0101(10)
	s,1	0.0018(16)	0.0268(10)	0	
	c,1	0	0	0.006(2)	
Mo		0.5	0.25	0.3774(2)	0.0157(11)
	s,1	0.0289(7)	-0.0048(7)	0	
	c,1	0	0	0.0109(4)	
O1		0.3599(10)	0.0203(12)	0.2928(5)	0.017(2)
	s,1	0.027(3)	0.008(3)	-0.0005(12)	
	c,1	-0.001(3)	0.020(3)	0.0070(11)	
O2		0.7744(13)	0.3936(10)	0.0429(5)	0.016(2)
	s,1	0.023(2)	-0.021(3)	0.0029(12)	
	c,1	0.030(3)	-0.004(3)	-0.0030(12)	

\* Ступенчатая функция модуляции заселенности (функция Кренеля) с  $o = 0.5$  использована для обоих катионов: K ( $x_4^0 = 0$ ) и Nd ( $x_4^0 = 0.5$ ).

Таблица П9. Анизотропные параметры атомного смещения в структуре  $KNd(MoO_4)_2$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
K	0.035(6)	0.002(6)	0.015(6)	-0.006(5)	0	0
Nd	0.0086(19)	0.0041(15)	0.017(2)	-0.0008(13)	0	0
Mo	0.0154(19)	0.0165(15)	0.015(2)	0.0044(14)	0	0

Таблица П10. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в структуре  $KNd(MoO_4)_2$ .

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
K-O1(i)	2.72(2)	2.59(3)	2.80(3)
K-O1(ii)	2.69(2)	2.63(2)	2.81(2)
K-O1(iii)	2.72(2)	2.59(3)	2.80(3)
K-O1(iv)	2.69(2)	2.63(2)	2.81(2)
K-O2(v)	2.65(2)	2.46(3)	2.752(18)
K-O2(vi)	2.74(2)	2.48(3)	2.846(18)
K-O2(vii)	2.65(2)	2.47(3)	2.752(18)
K-O2(viii)	2.74(2)	2.49(3)	2.846(18)
Nd-O1(i)	2.55(2)	2.49(2)	2.682(20)
Nd-O1(ii)	2.53(3)	2.47(3)	2.64(2)
Nd-O1(iii)	2.56(2)	2.49(2)	2.688(19)
Nd-O1(iv)	2.53(3)	2.47(3)	2.63(2)
Nd-O2(v)	2.55(3)	2.52(2)	2.63(2)
Nd-O2(vi)	2.53(2)	2.48(2)	2.63(2)
Nd-O2(vii)	2.56(3)	2.52(2)	2.63(2)
Nd-O2(viii)	2.53(2)	2.48(2)	2.64(2)
Mo-O1	1.757(17)	1.688(17)	1.827(17)
Mo-O1(x)	1.758(17)	1.688(17)	1.827(17)
Mo-O2(xiii)	1.755(16)	1.696(17)	1.809(17)
Mo-O2(xv)	1.753(16)	1.696(17)	1.809(17)
O1-Mo-O1(x)	110.0(8)	105.7(8)	114.5(8)
O1-Mo-O2(xiii)	108.3(8)	107.4(8)	109.5(8)
O1-Mo-O2(xv)	107.7(8)	105.6(8)	109.8(7)
O1(x)-Mo-O2(xiii)	107.8(8)	105.6(8)	109.8(7)
O1(x)-Mo-O2(xv)	108.3(8)	107.4(8)	109.5(8)
O2(xiii)-Mo-O2(xv)	114.4(7)	108.4(8)	120.7(8)

(i)  $1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$ ; (ii)  $1-x, -y, -1-z$ ; (iii)  $1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ; (iv)  $x, 1/2+y, -1-z$ ; (v)  $x, y, 1+z$ ;

(vi)  $1-x, 1-y, -1-z$ ; (vii)  $1-x, 1/2-y, 1+z$ ; (viii)  $x, -1/2+y, -1-z$ .



Таблица П11. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды функции модуляции смещения  $KSm(MoO_4)_2$ . Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Заселенность	Гармоники	x	y	z	$U_{\text{ЭКВ}} (\text{\AA}^2)$
K1	0.473K1+		0.5	0.25	0.8774(5))	0.029(1)
K2	0.027K2	s,1	-0.037(8)	0.004(1)	0	
		c,1	0	0	0.007(1)	
Sm1	0.473Sm1+		0.5	0.25	0.8757(1)	0.0010(3)
Sm2	0.027Sm2	s,1	0.00809(19)	0.0116(3)	0	
		c,1	0	0	-0.0019(8)	
		s,2	0.015(4)	0.0152(4)	0	
		c,2	0	0	0.0038(4)	
Mo	1		0.5	0.25	0.37796(8)	0.0101(3)
		s,1	0.0335(2)	-0.0059(2)	0	
		c,1	0	0	0.0140(1)	
O1	1		0.3539(3)	0.0114(4)	0.2917(2)	0.0071(17)
		s,1	0.0264(8)	0.009(9)	-0.0119(4)	
		c,1	0.0013(9)	0.0261(9)	0.0073(3)	
O2	1		0.7654(5)	0.3982(4)	0.0420(2)	0.0198(9)
		s,1	0.0159(8)	-0.0272(10)	0.0004(4)	
		c,1	0.0352(7)	0.0157(11)	-0.0066(4)	

\* K1 и Sm2 определены для  $-0.25 < x_4 < 0.25$  с амплитудой Фурье волны модуляции заселенности равной  $-0.0116(3)$  и  $0.0116(3)$ , соответственно; Sm1 и K2 определены для  $0.25 < x_4 < 0.75$  с амплитудой Фурье волны модуляции заселенности равной  $0.0116(3)$  и  $-0.0116(3)$ , соответственно.

Таблица П12. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в структуре  $KSm(MoO_4)_2$ .

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
K-O1	2.707(16)	2.285(12)	2.913(15)
K-O1	2.713(16)	2.295(12)	2.913(15)
K-O1	2.70(3)	2.36(2)	2.86(4)
K-O1	2.71(3)	2.37(2)	2.86(4)
K-O2	2.60(3)	2.50(3)	2.80(2)
K-O2	2.60(3)	2.50(3)	2.80(2)
K-O2	2.693(14)	2.495(15)	2.826(12)
K-O2	2.690(14)	2.494(15)	2.826(12)
Sm-O1	2.458(11)	2.362(11)	2.686(8)
Sm-O1	2.467(11)	2.362(11)	2.699(8)
Sm-O1	2.435(17)	2.33(2)	2.569(12)
Sm-O1	2.428(17)	2.321(12)	2.566(12)
Sm-O2	2.535(17)	2.426(18)	2.840(11)
Sm-O2	2.545(17)	2.426(18)	2.861(11)
Sm-O2	2.485(11)	2.365(11)	2.763(9)
Sm-O2	2.492(11)	2.365(11)	2.786(9)
Mo-O1	1.807(5)	1.765(5)	1.849(5)
Mo-O1	1.807(5)	1.765(5)	1.849(5)
Mo-O2	1.803(5)	1.775(5)	1.832(5)
Mo-O2	1.804(5)	1.775(5)	1.831(5)
O1-Mo-O1	111.1(2)	106.6(2)	116.0(2)
O1-Mo-O2	107.9(2)	102.5(2)	113.1(3)
O1-Mo-O2	106.4(2)	105.0(2)	107.3(2)
O1-Mo-O2	114.00(14)	110.16(14)	117.96(14)
O1-Mo-O2	115.85(15)	111.77(15)	119.77(15)
O2-Mo-O2	116.9(2)	109.0(2)	125.1(3)

Таблица П13. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды функции модуляции смещения в структуре  $\beta$ - $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ . Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Заселенность	Гармоники	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{Экв}} (\text{Å}^2)$
K1	0.4905(8)		0.5	0.25	0.87552(7)	0.0044(4)
		s,1	-0.0017(4)	-0.0306(4)	0	
		c,1	0	0	-0.0080(4)	
		s,2	0.0072(13)	-0.0116(14)	0	
		c,2	0	0	0.0194(13)	
Eu2	0.0095(8)		0.5	0.25	0.87552(7)	0.0044(4)
		s,1	-0.0017(4)	-0.0306(4)	0	
		c,1	0	0	-0.0080(4)	
		s,2	0.0072(13)	-0.0116(14)	0	
		c,2	0	0	0.0194(13)	
Eu1	0.4905(8)		0.5	0.25	0.87552(7)	0.0044(4)
		s,1	-0.0017(4)	-0.0306(4)	0	
		c,1	0	0	-0.0080(4)	
		s,2	0.0072(13)	-0.0116(14)	0	
		c,2	0	0	-0.0194(13)	
K2	0.0095(8)		0.5	0.25	0.87552(7)	0.0044(4)
		s,1	-0.0016	-0.0307	0	
		c,1	0	0	-0.008	
		s,2	0.0072	-0.0116	0	
		c,2	0	0	-0.0194	
Mo	1		0.5	0.25	0.37863(8)	0.0069(4)
		s,1	0.03893(17)	-0.00787(17)	0	
		c,1	0	0	0.01472(11)	
		s,2	0.0098(5)	0.0097(4)	0	
		c,2	0	0	0.0012(2)	
		s,3	0.0072(5)	0.0031(5)	0	

		c,3	0	0	-0.0002(3)	
O1	1		0.3529(3)	0.0110(5)	0.29120(17)	0.0008(4)
		s,1	0.0304(7)	0.0117(8)	-0.0079(4)	
		c,1	0.0036(9)	0.0264(9)	0.0079(3)	
		s,2	0.0123(17)	0.0173(16)	0.0008(9)	
		c,2	-0.0178(15)	0.0237(15)	0.0070(8)	
		s,3	0.005(2)	0.0026(14)	-0.0002(8)	
		c,3	-0.0022(17)	-0.0115(16)	0.0087(7)	
O2	1		0.7668(5)	0.3995(4)	0.04286(17)	0.0008(4)
		s,1	0.0290(7)	-0.0444(9)	0.0011(3)	
		c,1	0.0374(6)	0.0126(10)	-0.0029(3)	
		s,2	0.0105(16)	0.0068(16)	-0.0074(7)	
		c,2	0.0144(13)	0.0257(15)	0.0046(7)	
		s,3	-0.0075(18)	0.0032(18)	0.0054(7)	
		c,3	-0.0023(17)	0.016(2)	0.0006(7)	

K1 и Eu2 определены для  $-0.25 < x_4 < 0.25$ ; Eu1 и K2 определены для  $0.25 < x_4 < 0.75$ .

Таблица П14. Анизотропные параметры атомного смещения в структуре  $\beta$ - $K\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
K1	0.0084(4)	0.0046(6)	0.0003(10)	0.0007(4)	0	0
Eu2	0.0084(4)	0.0046(6)	0.0003(10)	0.0007(4)	0	0
Eu1	0.0084(4)	0.0046(6)	0.0003(10)	0.0007(4)	0	0
K2	0.0084(4)	0.0046(6)	0.0003(10)	0.0007(4)	0	0
Mo	0.0089(6)	0.0053(7)	0.0064(7)	-0.0007(5)	0	0

Таблица П15. Межатомные расстояния ( $\text{\AA}$ ) и углы ( $^\circ$ ) в структуре  $\beta$ - $K\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ .

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
K1/Eu2-K1/Eu2(i)	3.95(6)	3.87(9)	4.18(9)
K1/Eu2-K1/Eu2(ii)	3.95(6)	3.87(9)	4.20(9)
K1/Eu2-K1/Eu2(iii)	4.05(5)	3.86(7)	4.15(7)
K1/Eu2-K1/Eu2(iv)	4.04(5)	3.83(7)	4.15(7)
K1/Eu2-Eu1/K2(i)	3.89(7)	3.86(7)	3.92(7)
K1/Eu2-Eu1/K2(ii)	3.89(7)	3.86(7)	3.93(7)
K1/Eu2-Eu1/K2(iii)	4.04(6)	3.77(8)	4.16(8)
K1/Eu2-Eu1/K2(iv)	4.05(6)	3.81(8)	4.16(8)
Eu1(i)-K1-Eu1(iv)	126.3(8)	125.9(8)	126.9(9)
Eu1(ii)-K1-Eu1(iii)	126.2(8)	125.9(8)	126.8(9)
Eu1(ii)-K1-Eu1(iv)	88.7(19)	88(2)	89.4(19)
K1/Eu2-O1(i)	2.68(2)	2.20(2)	2.92(2)
K1/Eu2-O1(ii)	2.68(2)	2.21(2)	2.92(2)
K1/Eu2-O1(iii)	2.66(2)	2.26(3)	2.98(2)
K1/Eu2-O1(iv)	2.66(2)	2.23(3)	2.98(2)
K1/Eu2-O2(v)	2.65(2)	2.44(2)	2.84(2)
K1/Eu2-O2(vi)	2.65(2)	2.44(2)	2.88(2)
K1/Eu2-O2(vii)	2.74(2)	2.41(2)	3.04(2)

K1/Eu2-O2(viii)	2.74(2)	2.41(2)	3.04(2)
Eu1/K2-Eu1/K2(i)	3.96(6)	3.87(9)	4.18(9)
Eu1/K2-Eu1/K2(ii)	3.95(6)	3.87(9)	4.20(9)
Eu1/K2-Eu1/K2(iii)	4.05(5)	3.86(7)	4.15(7)
Eu1/K2-Eu1/K2(iv)	4.03(5)	3.83(7)	4.15(7)
Eu1(i)-Eu1-Eu1(ii)	85.8(12)	83.9(19)	87.4(7)
Eu1(i)-Eu1-Eu1(iii)	125.2(10)	123.7(8)	127.0(9)
Eu1(i)-Eu1-Eu1(iv)	119.7(10)	117.6(7)	121.1(12)
Eu1(ii)-Eu1-Eu1(iv)	119.9(10)	117.8(7)	121.1(12)
Eu1(ii)-Eu1-Eu1(iv)	125.1(10)	123.4(8)	127.1(9)
Eu1/K2-O1(i)	2.46(2)	2.36(2)	2.54(2)
Eu1/K2-O1(ii)	2.46(2)	2.37(2)	2.54(2)
Eu1/K2-O1(iii)	2.43(2)	2.21(2)	2.68(2)
Eu1/K2-O1(iv)	2.43(2)	2.19(2)	2.68(2)
Eu1/K2-O2(v)	2.53(2)	2.43(2)	2.87(2)
Eu1/K2-O2(vi)	2.53(2)	2.43(2)	2.91(2)
Eu1/K2-O2(vii)	2.43(2)	2.32(2)	2.76(2)
Eu1/K2-O2(viii)	2.44(2)	2.32(2)	2.78(2)
Mo-O1	1.82(2)	1.70(2)	1.90(2)
Mo-O1(ix)	1.82(2)	1.70(2)	1.90(2)
Mo-O2(xiv)	1.80(2)	1.72(2)	1.92(2)
Mo-O2(xv)	1.80(2)	1.72(2)	1.91(2)
O1-Mo-O1(ix)	110.5(10)	100.2(10)	118.1(10)
O1-Mo-O2(xiv)	107.9(10)	93.2(10)	119.4(10)
O1-Mo-O2(xv)	105.9(10)	95.4(10);	117.4(10)
O1(x)-Mo-O2(xiv)	105.9(10)	95.4(10)	117.4(10)
O1(x)-Mo-O2(xv)	107.8(10)	93.2(10)	119.4(10)
O2(xiv)-Mo-O2(xv)	117.8(10)	105.1(10)	131.6(10)

- (i)  $1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$ ; (ii)  $1/2-x, 1-y, z+1/2$ ; (iii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iv)  $x, 1/2+y, 1-z$ ; (v)  $x, y, 1+z$ ;  
(vi)  $1-x, 1/2-y, z+1$ ; (vii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (viii)  $x, y-1/2, 1-z$ ; (ix)  $1-x, 1/2-y, z$ ; (xiv)  $3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$  ;  
(xv)  $x-1/2, y+1, 1/2-z$

Таблица П16. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды функции модуляции смещения в структуре  $\alpha$ -Kеu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Заселенность	Гармоники	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U <sub>экв</sub> (Å <sup>2</sup> )
K	0.5		0.480(3)	0.240(4)	0.8272(15)	0.0056(14)
		s,1	-0.0716	0.0382	0.0401	
		c,1	-0.0933	0.0083	-0.0292	
Eu	0.5		0.5085(9)	0.2451(10)	0.8841(4)	0.0056(15)
		s,1	-0.0513	-0.0109	0.0248	
		c,1	-0.0255	0.0056	-0.0002	
Mo	1		0.5067(10)	0.2559(11)	0.3804(5)	0.0049(14)
		s,1	-0.0428	0.0064	-0.0087	
		c,1	0.0149	-0.0143	-0.0022	
O1	1		0.363(4)	0.019(4)	0.2943(18)	0.004(4)
		s,1	-0.038(8)	-0.068(8)	-0.006(5)	
		c,1	-0.0037	-0.0009	-0.001	
O2	1		-0.354(4)	0.495(4)	0.2941(19)	0.004(4)
		s,1	0.001(4)	0.001(4)	0.000(2)	
		c,1	-0.1461	-0.0713	-0.086	
O3	1		0.766(4)	0.392(4)	0.0451(19)	0.004(4)
		s,1	-0.049(4)	0.027(6)	-0.002(2)	
		c,1	-0.0028	0.0035	-0.0034	
O4	1		-0.775(4)	0.100(4)	0.0365(19)	0.004(4)
		s,1	-0.066(5)	0.018(6)	-0.022(3)	
		c,1	0.0021	0.0057	-0.0001	

Ступенчатая функция модуляции заселенности (функции Кренеля) с параметрами  $x_4^0 = 0$  (K) и  $x_4^0 = 0.5$  (Eu) и параметром заселенности  $o = 0.5$  для обоих катионов.

Таблица П17. Межатомные расстояния (Å) и углы (°) в структуре  $\alpha$ -КЕu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
K1-K1(i)	4.01(3)	4.01(3)	4.01(3)
K1-K1(ii)	3.92(3)	3.92(3)	3.92(3)
K1-K1(iii)	3.84(2)	3.84(2)	3.84(2)
K1-Eu1(iv)	4.184(18)	4.184(18)	4.184(18)
K1-O1(i)	2.70(3)	2.70(3)	2.70(3)
K1-O1(ii)	2.64(2)	2.64(2)	2.64(2)
K1-O2(iii)	2.86(3)	2.86(3)	2.86(3)
K1-O2(iv)	2.75(3)	2.75(3)	2.75(3)
K1-O3(v)	2.71(3)	2.71(3)	2.71(3)
K1-O3(vi)	2.84(3)	2.84(3)	2.84(3)
K1-O4(vii)	2.62(2)	2.62(2)	2.62(2)
K1-O4(viii)	2.90(2)	2.90(2)	2.90(2)
Eu1-Eu1(i)	3.977(7)	3.977(7)	3.978(7)
Eu1-Eu1(ii)	3.889(7)	3.889(7)	3.889(7)
Eu1-Eu1(iii)	3.981(7)	3.981(7)	3.981(7)
Eu1(i)-Eu1-Eu1(ii)	84.54(14)	84.54(14)	84.54(14)
Eu1(i)-Eu1-Eu1(iii)	121.02(17)	121.02(17)	121.02(17)
Eu1(ii)-Eu1-Eu1(iii)	123.35(17)	123.35(17)	123.35(17)
Eu1-O1(i)	2.439(11)	2.439(11)	2.439(11)
Eu1-O1(ii)	2.446(12)	2.446(12)	2.446(12)
Eu1-O2(iii)	2.39(2)	2.39(2)	2.39(2)
Eu1-O2(iv)	2.42(2)	2.42(2)	2.42(2)
Eu1-O3(v)	2.475(19)	2.475(19)	2.475(19)
Eu1-O3(vi)	2.344(19)	2.344(19)	2.344(19)
Eu1-O4(vii)	2.533(14)	2.533(14)	2.533(14)
Eu1-O4(viii)	2.426(15)	2.426(15)	2.426(15)
Mo-O1	1.806(12)	1.740(12)	1.872(12)
Mo-O2(ix)	1.78(2)	1.76(2)	1.80(2)
Mo-O3(x)	1.775(19)	1.717(19)	1.833(19)



Mo-O4(xi)	1.775(14)	1.750(14)	1.800(14)
O1-Mo-O2(ix)	110.7(9)	109.6(9)	111.9(9)
O1-Mo-O3(x)	108.0(10)	105.7(10)	110.3(10)
O1-Mo-O4(xi)	106.1(10)	104.7(10)	107.5(10)
O2(x)-Mo-O3(xiv)	107.5(11)	105.5(11)	109.5(11)
O2(x)-Mo-O4(xv)	107.5(12)	105.6(12)	109.5(12)
O3(xiv)-Mo-O4(xv)	116.8(12)	116.7(12)	116.9(12)

(i)  $x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $x+1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (iv)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $x+1, y, z+1$ ; (viii)  $-x, -y, 1-z$ ; (ix)  $x+1, y, z$ ; (x)  $3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$ ; (xi)  $-x-1/2, 1/2-y, 1/2-z$

Таблица П18. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды функции модуляции смещения в структуре  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ . Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Заселенность	Гармоники	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}} (\text{Å}^2)$
Ag	0.125		0.5	0.75	0.1289(8)	0.026(3)
		s,1	0.0105(15)	-0.0135(14)	0.0184(16)	
		c,1	0.034(6)	0.009(6)	0.003(1)	
Pr	0.625		0.5	0.75	0.1289(8)	0.026(3)
		s,1	0.0105(15)	-0.0135(14)	0.0184(16)	
		c,1	0.034(6)	0.009(6)	0.003(1)	
Mo			0.5	0.75	0.6256(5)	0.0426(11)
		s,1	-0.0095(10)	0.0097(10)	0	
		c,1	0	0	-0.0010 9)	
O1			0.3842(16)	0.023(3)	0.7195(10)	0.014(2)
		s,1	0.012(4)	0.017(5)	0.007(2)	
		c,1	0.017(3)	0.020(5)	-0.012(2)	
O2			0.223(2)	0.931(3)	0.9536(8)	0.014(2)
		s,1	0.036(4)	0.006(3)	0.004(2)	
		c,1	0.064(4)	0.016(4)	0.019(1)	

Функция модуляции смещения  $p = p_0 + A_s \cdot \sin 2\pi x_4 + A_c \cdot \cos 2\pi x_4$ , где *p*— параметр смещения *x*, *y* или *z*,  $p_0$ — соответствующий параметр «средней» структуры

Таблица П19. Межатомные расстояния (Å) в структуре  $Ag_{1/8}R_{5/8}\square_{1/4}MoO_4$ .

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
Pr/Ag–O1	2.593(11)	2.51	2.76
Pr/Ag–O1	2.593(11)	2.44	2.76
Pr/Ag–O1	2.234(14)	2.11	2.45
Pr/Ag–O1	2.234(14)	2.01	2.48
Pr/Ag–O2	2.705(13)	2.44	2.89
Pr/Ag–O2	2.705(13)	2.62	2.78
Pr/Ag–O2	2.438(13)	2.22	2.67
Pr/Ag–O2	2.438(13)	1.93	2.96
Mo–O1×2	1.93(3)	1.88	1.97
Mo–O2×2	1.786(12)	1.64	1.81

Таблица П20 - Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функции смещения в структуре  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ . Гармоники приведены в терминах ( $s$  для синуса,  $c$  для косинуса) и порядка  $n$ .

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

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

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

Таблица П21 - Заселенность позиции и Фурье амплитуды для волн заселенности в структуре  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$ . Гармоники приведены в терминах ( $s$  для синуса,  $c$  для косинуса) и порядка  $n$ .

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

Таблица П22 – Анизотропные параметры смещения в  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\square_{1/7}\text{MoO}_4$  и Фурье амплитуды их модуляции. Гармоники приведены в терминах ( $s$  для синуса,  $c$  для косинуса) и порядка  $n$ .

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

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

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



Таблица П23 - Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функции смещения в структурах фаз переменного состава  $Na_xEu^{3+}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}MoO_4$  ( $0.015 \leq x \leq 0.5$ ). Гармоники приведены в терминах ( $s$  для синуса,  $c$  для косинуса) и порядка  $n$  ( $\delta_M$  и  $o(s)M$  - длину и центр координаты  $x_4$ , соответственно, для атомного домена  $M$ -катиона).

Атом	Заселенность, параметры атомных доменов*	Волна	x	y	z	$U_{eqv}$
<b>Na<sub>0.5</sub>Eu<sub>0.5</sub>MoO<sub>4</sub> (пр. гр. I2<sub>1</sub>/a)</b>						
M	1(Na <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> )	-	0.5	0.25	0.8758(4)	0.0077(5)
Mo	1 Mo	-	0.5	0.25	0.3738(4)	0.0097(5)
O1	1 O	-	0.3731(10)	0.0159(16)	0.2810(7)	0.0017(8)
O2	1 O	-	0.7493(19)	0.4340(12)	0.0478(6)	0.0017(8)
<b>Na<sub>0.25</sub>Eu<sub>0.583</sub>MoO<sub>4</sub> (суперпр. гр. I2/b(αβ0)00)</b>						
M	0.5834Eu+0.2496Na=δ <sub>Eu1</sub> +2δ <sub>Eu2</sub> +2δ <sub>Na</sub> ; δ <sub>Eu1</sub> = 0.3208(3), o(s)Eu1 = 0.5; δ <sub>Na</sub> = 0.1249(4), o(s)Na = 0.27714(7); δ <sub>Eu2</sub> = 0.1313(1), o(s)Eu2 = 0.1491(3)		0.5	0.25	0.8723(2)	0.0091(2)
		s,1	-0.0029(4)	-0.0006(3)	0	
		c,1	0	0	-0.0036(3)	
Mo	1 Mo		0.5	0.25	0.3752(2)	0.0122(7)
		s,1	0.0051(5)	0.0076(4)	0	
		c,1	0	0	-0.0043(3)	
O1	1 O		0.3263(7)	0.0004(8)	0.3013(3)	0.0037(11)
		s,1	0.002(2)	-0.001(2)	0.0000(9)	
		c,1	-0.007(2)	-0.017(2)	-0.0005(8)	
O2	1 O		0.7652(8)	0.3801(6)	0.0288(4)	0.0037(11)
		s,1	-0.014(2)	0.005(2)	0.0017(8)	
		c,1	0.003(2)	0.0165(14)	0.0133(9)	
<b>Na<sub>0.236</sub>Eu<sub>0.588</sub>MoO<sub>4</sub> (суперпр. гр. I2/b(αβ0)00)</b>						
M	0.58818Eu+0.2354Na=δ <sub>Eu1</sub> +2δ <sub>Eu2</sub> +δ <sub>Na</sub> δ <sub>Eu1</sub> = 0.3327(2), o(s)Eu1 = 0.5; δ <sub>Na</sub> = 0.1177(3), o(s)Na = 0.27479(6); δ <sub>Eu2</sub> = 0.12774(12), o(s)Eu2 = 0.1521(2)		0.5	0.25	0.8734(2)	0.0082(5)
		s,1	-0.0065(3)	-0.0071(3)	0	
		c,1	0	0	-0.0026(3)	
Mo	1Mo		0.5	0.25	0.3760(2)	0.0106(2)
		s,1	0.0050(4)	0.0062(4)	0	

		c,1	0	0	-0.0020(3)	
O1	1 O		0.3293(8)	- 0.0053(10)	0.2953(4)	0.0061(5)
		s,1	0.0076(14)	- 0.0184(15)	0.0021(7)	
		c,1	- 0.0024(17)	- 0.0087(16)	0.0021(7)	
O2	1 O		0.7648(8)	0.3814(7)	0.0340(4)	0.0061(5)
		s,1	-0.008(2)	0.0088(17)	-0.0009(6)	
		c,1	0.0134(14)	0.0007(12)	0.0004(7)	
<b>Na<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.6</sub>MoO<sub>4</sub> (суперпр. гр. I2/b(αβ0)00)</b>						
M	0.6001Eu+0.2Na=δ <sub>Eu1</sub> +2δ <sub>Eu2</sub> +2δ <sub>Na</sub> ; δ <sub>Eu1</sub> = 0.3393(5), o(s)Eu1 = 0.5; δ <sub>Na</sub> = 0.1000(8), o(s)Na = 0.28038(13); δ <sub>Eu2</sub> = 0.1304(3), o(s)Eu2 = 0.1652(5)		0.5	0.25	0.8760(7)	0.0092(6)
		s,1	-0.0074(6)	-0.0026(5)	0	
		c,1	0	0	0.0012(13)	
Mo	1 Mo		0.5	0.25	0.3750(6)	0.0155(7)
		s,1	0.0100(8)	0.0077(7)	0	
		c,1	0	0	0.0007(11)	
O1	1 O		0.3711(14)	0.0188(18)	0.2782(8)	0.0047(16)
		s,1	0.004(3)	-0.002(3)	0.0004(15)	
		c,1	0.011(3)	-0.031(3)	-0.0009(12)	
O2	1 O		0.7518(18)	0.4361(15)	0.0507(6)	0.0047(16)
		s,1	-0.004(4)	-0.003(4)	-0.0048(13)	
		c,1	0.005(3)	0.018(3)	0.0037(13)	
<b>Na<sub>0.138</sub>Eu<sub>0.621</sub>MoO<sub>4</sub> (суперпр. гр. I2/b(αβ0)00)</b>						
M	0.6206Eu+0.138Na=δ <sub>Eu1</sub> +2δ <sub>Eu2</sub> +2δ <sub>Na</sub> ; δ <sub>Eu1</sub> = 0.4024(15), o(s)Eu1 = 0.5; δ <sub>Na</sub> = 0.069(3), o(s)Na = 0.2643(14); δ <sub>Eu2</sub> = 0.1091(9), o(s)Eu2 = 0.175(3)		0.5	0.25	0.8727(3)	0.0084(2)
		s,1	-0.0080(2)	-0.0062(2)	0	
		c,1	0	0	0.0040(3)	
Mo	1 Mo		0.5	0.25	0.3746(3)	0.0109(3)
		s,1	0.0117(2)	0.0129(2)	0	
		c,1	0	0	-0.0045(2)	
O1	1 O		0.3440(7)	0.0082(6)	0.2967(4)	0.0125(6)
		s,1	0.0063(10)	-0.0025(11)	0.0008(5)	
		c,1	0.035(11)	-0.0181(11)	-0.0059(4)	
O2	1 O		0.7589(6)	0.3939(7)	0.0343(4)	0.0125(6)

		s,1	-0.0053(14)	-0.0045(11)	-0.0007(4)	
		c,1	-.0042(11)	0.0188(9)	0.0051(5)	
<b>Na<sub>0.134</sub>Eu<sub>0.621</sub>MoO<sub>4</sub> (суперпр. гр. I2/b(<math>\alpha\beta</math>)00)</b>						
<b>M</b>	<b>0.622Eu+0.1336Na=</b> $\delta_{Eu1}+2\delta_{Eu2}+2\delta_{Na}$ ; $\delta_{Eu1} = 0.3834(5)$ , o(s)Eu1 = 0.5; $\delta_{Na} = 0.0668(4)$ , o(s)Na = 0.2749(1); $\delta_{Eu2} = 0.1193(2)$ , o(s)Eu2 = 0.1818(1)		0.5	0.25	0.8741(7)	0.0076(7)
		s,1	-0.0112(6)	-0.0067(6)	0	
		c,1	0	0	-0.0031(9)	
<b>Mo</b>	<b>1 Mo</b>		0.5	0.25	0.3749(6)	0.0146(8)
		s,1	0.0114(8)	0.0116(9)	0	
		c,1	0	0	-0.0048(6)	
<b>O1</b>	<b>1 O</b>		0.3210(16)	0.0015(15)	0.2999(7)	0.0069(19)
		s,1	0.0063(10)	-0.0025(11)	0.0008(5)	
		c,1	0.035(11)	-0.0181(11)	-0.0059(4)	
<b>O2</b>	<b>1 O</b>		0.7658(15)	0.3850(17)	0.0296(9)	0.0069(19)
		s,1	0.004(4)	0.009(4)	-0.0077(13)	
		c,1	-.018(3)	0.033(3)	0.0123(14)	

Таблица П24 - Атомные параметры структуры  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка.

Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x_4^0$	$\Delta$
Ca	4e	1/2	1/4	0.8681(17)	5/16	1/8
					11/16	1/8
Eu	4e	1/2	1/4	0.8681(17)	0	1/2
W	4e	1/2	1/4	0.3798(10)	-	-
O1	8f	0.363(3)	0.028(3)	0.284(2)	-	-
O2	8f	0.272(3)	0.365(4)	0.473(2)	-	-

Таблица П25 - Межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным дифракции электронов с прецессией электронного пучка

Расстояние	$d, \text{Å}$	Расстояние	$d, \text{Å}$
Ca-O1 ×2	2.56(2)	Eu-O1 ×2	2.56(2)
Ca-O1 ×2	2.39(3)	Eu-O1 ×2	2.39(3)
Ca-O2 ×2	2.78(2)	Eu-O2 ×2	2.78(2)
Ca-O2 ×2	2.38(3)	Eu-O2 ×2	2.38(3)
W-O1×2	1.75(2)	W-O2 ×2	1.72(2)

Таблица П26 - Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функций заселения<sup>1</sup> и смещения<sup>2</sup> в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным синхротронного рентгеновского эксперимента. Приведены только с ненулевые амплитуды. Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

Атом	Волна	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Eu		1/2	1/4	0.8744(1)	0.0068(2)
	<i>s,1</i>	0.0121(4)	0.0176(5)	0	
	$p_0, p_1$	1/2, 0.4443			
Ca		1/2	1/4	0.8744(1)	0.0068(2)
	<i>s,1</i>	0.0121(4)	0.0176(5)	0	
	$p_0, p_1$	1/4, -1/4			
W		1/2	1/4	0.37109(5)	0.0135(1)
	<i>s,1</i>	-0.0175(2)	-0.0170(2)	0	
	<i>c</i>	0	0	-0.0027(1)	
O1		0.7370(8)	0.4025(9)	0.4600(4)	0.0185(11)
	<i>s,1</i>	-0.011(2)	-0.0104(19)	0.0079(9)	
	<i>c,1</i>	0.008(2)	-0.020(2)	0.0089(8)	
O2		0.3385(8)	0.4912(8)	0.2890(4)	0.0185(11)
	<i>s,1</i>	-0.0219(19)	0	0.0052(9)	
	<i>c,1</i>	0.014(2)	0.034(2)	0.0059(8)	

<sup>1</sup> Функция модуляции заселения для атома  $\lambda$  определена как  $p^\lambda = p_0^\lambda + p_1^\lambda \cos(2\pi x_4)$ .

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

$$U^\lambda(x_4) = A_s^\lambda \sin(2\pi x_4) + B_c^\lambda \cos(2\pi x_4), \quad x_4 = \mathbf{qr}^{\text{[3]}} + t.$$

Таблица П27 - Межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным синхротронного рентгеновского эксперимента.

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
Eu/Ca-O1 (i)	2.487(12)	2.331(13)	2.618(12)
Eu/Ca-O1 (ii)	2.485(12)	2.327(13)	2.622(13)
Eu/Ca-O1 (iii)	2.505(12)	2.355(12)	2.635(12)
Eu/Ca-O1 (iv)	2.503(12)	2.349(12)	2.636(12)
Eu/Ca-O2 (v)	2.473(11)	2.337(10)	2.587(10)
Eu/Ca-O2 (vi)	2.475(11)	2.339(10)	2.584(10)
Eu/Ca-O2 (vii)	2.465(10)	2.393(10)	2.524(10)
Eu/Ca-O2 (viii)	2.464(10)	2.393(10)	2.523(10)
W-O1	1.794(12)	1.732(12)	1.859(13)
W-O1 (ix)	1.792(12)	1.734(12)	1.857(13)
W-O2	1.807(10)	1.770(9)	1.856(11)
W-O2 (ix)	1.806(10)	1.770(10)	1.859(9)

Симметрия: (i)  $x-1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+3/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $x-1/2, y+1, -z+3/2$ ; (v)  $x+1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, -y+2, z+1/2$ ; (vii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $x, y-1/2, -z+1$ ; (ix)  $-x+1, -y+1/2, z$ .

Таблица П28 - Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения и Фурье амплитуды модуляционной функций заселения<sup>1</sup> и смещения<sup>2</sup> в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным синхротронного рентгеновского эксперимента. Приведены только ненулевые амплитуды. Гармоники приведены в терминах ( $s$  для синуса,  $c$  для косинуса) и порядка  $n$ .

Атом	Волна	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{изот}}, \text{\AA}^2$
Eu		0	0	1/2	0.0043(2)
	$s, 1, 0$	0.0044(2)	0.0034(2)	0	
	$s, 0, 1$	-0.0034(2)	0.0044(2)		
	$p^0, p^1$	1/2, 1/4			
Ca		0	0	1/2	0.0043(2)
	$s, 1, 0$	0.0044(2)	0.0034(2)	0	
	$s, 0, 1$	-0.0034(2)	0.0044(2)		
	$p^0, p^1$	1/4, -1/8			
Mo		0	0	0	0.0107(2)
	$s, 1, 0$	-0.0043(2)	-0.0069(2)	0	
	$c, 1, 0$	0	0	0.00164(14)	
	$s, 0, 1$	0.0069(2)	-0.0043(2)	0	
	$c, 0, 1$	0	0	-0.00164(14)	
O1		0.2463(4)	0.1491(4)	0.0839(2)	0.0121(7)
	$s, 1, 0$	-0.0088(13)	0	0.0040(5)	
	$c, 1, 0$	0	0	0.0074(5)	
	$s, 0, 1$	0.0087(11)	-0.0085(11)	0.0055(5)	
	$c, 0, 1$	0.0182(11)	0.0067(11)	-0.0087(5)	

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

$$p^\lambda = p_0^\lambda + p_1^\lambda (\cos(2\pi x_4) + \cos(2\pi x_5)).$$

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

$$U^\lambda(x_4, x_5) = A_{s,1,0}^\lambda \sin(2\pi x_4) + A_{s,0,1}^\lambda \sin(2\pi x_5) + B_{c,1,0}^\lambda \cos(2\pi x_4) + B_{c,0,1}^\lambda \cos(2\pi x_5),$$

$$x_4 = \mathbf{q}_1 \mathbf{r}^\lambda + t, \quad x_5 = \mathbf{q}_2 \mathbf{r}^\lambda + u$$

Таблица П29 - Межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{MoO}_4)_4$ , полученные при уточнении структуры по данным синхротронного рентгеновского эксперимента.

Расстояние	Среднее	Минимальное	Максимальное
Eu/Ca -O (i, ii)	2.462(8)	2.300(7)	2.644(8)
Eu/Ca -O (iii, iv, v, vi)	2.455(11)	2.298(10)	2.629(10)
Eu/Ca -O (vii, viii)	2.462(8)	2.300(7)	2.644(8)
Mo-O	1.796(10)	1.730(10)	1.858(10)
Mo-O (ix, x, xi)	1.796(10)	1.730(10)	1.858(10)

Симметрия: (i)  $x-1/2, y-1/2, z+1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (iii)  $-y, x-1/2, z+1/4$ ; (iv)  $y+1, x+1/2, z+5/4$ ; (v)  $-x+1/2, -y+1, -z+3/4$ ; (vi)  $x-1/2, y, -z+3/4$ ; (vii)  $y-1/2, -x+1/2, -z+1/2$ ; (viii)  $-y+1/2, x-1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, z+1$ ; (x)  $y, -x, -z$ ; (xi)  $-y+1, x+1, -z+1$ .



Таблица П30. Координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, Фурье амплитуды модуляции смещения  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta)00$ . Гармоники приведены в терминах (*s* для синуса, *c* для косинуса) и порядка *n*.

	Гармоники	x	y	z	U <sub>экв</sub> (Å <sup>2</sup> )
Eu		0.5	0.25	0.8772(3)	0.0096(8)
	s,1	-0.0153(7)	-0.0113(8)	0	
	c,1	0	0	0	
Mo		0.5	0.25	0.3820(4)	0.008(1)
	s,1	0.034(1)	0.044(1)	0	
	c,1	0	0	-0.0104(4)	
O1		0.343(2)	0.011(2)	0.2979(7)	0.0080
	s,1	0.009(3)	-0.011(4)	-0.002(1)	
	c,1	-0.016(3)	-0.047(3)	-0.016(1)	
O2		0.752(2)	0.409(2)	0.0401(8)	0.0071
	s,1	-0.025(4)	-0.002(4)	-0.003(1)	
	c,1	-0.003(3)	0.043(3)	-0.003(1)	

Ступенчатая функция модуляции заселенности (функции Кренеля) для Eu<sup>3+</sup> с центром домена в  $x_4^0 = 0.5$  и длиной домена  $o = 0.5$ .

Таблица П31 – Сравнение межатомных расстояний (Å) в структуре  $\alpha\text{-Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , полученные при уточнении в суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  с литературными данными в пр. гр.  $C2/c$  [116].

Расстояние	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$C2/c$	Расстояние	$I2/b(\alpha\beta 0)00$	$C2/c$
Eu–O1	2.38(2)	2.39(2)	Mo1–O1	1.72(2)	1.78(2)
Eu–O2	2.45(2)	2.38(2)	Mo1–O2	1.79(2)	1.83(2)
Eu–O2	2.46(2)	2.49(2)	<Mo1–O>	1.755	1.805
Eu–O3	2.44(2)	2.41(2)			
Eu–O4	2.42(2)	2.49(2)	Mo2–O3	1.69(2)	1.75(2)
Eu–O4	2.41(2)	2.37(2)	Mo2–O4	1.81(3)	1.79(2)
Eu–O5	2.33(3)	2.48(3)	Mo2–O5	1.91(3)	1.91(2)
Eu–O6	2.45(2)	2.49(2)	Mo2–O6	1.79(2)	1.76(2)
<Eu–O>	2.418	2.438	<Mo2–O>	1.800	1.803

Таблица П32 – Параметры твердых растворов  $\alpha$ - $R_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$  ( $R=Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ),  
определенные с использованием функции разложения Ле-Бэйля в  
суперпространственной группе  $I2/b(\alpha\beta 0)00$  и вектором модуляции  
 $q = 2/3a^* + 2/3b^*$  ( $Z = 4/3$ ).

<i>R</i>	<i>x</i>	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\gamma$ , deg.	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
Gd	0	5.22421(4)	5.21437(4)	11.4365(1)	92.5961(4)	311.222(5)
Gd	0.25	5.22626(5)	5.21631(5)	11.4417(1)	92.5519(5)	311.612(6)
Gd	0.50	5.22761(6)	5.21669(7)	11.4420(1)	92.5673(6)	311.718(8)
Gd	0.75	5.23009(7)	5.21908(8)	11.4492(1)	92.5287(7)	312.215(9)
Gd	1	5.23155(7)	5.22053(8)	11.4540(1)	92.4869(6)	312.531(8)
Gd	1.25	5.23468(9)	5.2230(1)	11.4592(2)	92.4472(8)	313.02(1)
Gd	1.50	5.23587(8)	5.22440(9)	11.4625(2)	92.4213(7)	313.27(1)
Gd	1.75	5.23880(9)	5.2271(1)	11.4688(2)	92.3582(9)	313.79(1)
	2	5.23991(9)	5.2280(1)	11.4712(2)	92.3249(9)	313.99(1)
Sm	1.75	5.24124(5)	5.23001(5)	11.47386(9)	92.3354(5)	314.257(6)
Sm	1.5	5.24349(5)	5.23252(5)	11.47990(9)	92.2997(5)	314.716(6)
Sm	1.25	5.24497(7)	5.23417(7)	11.4843(1)	92.2660(6)	315.031(7)
Sm	1	5.24700(5)	5.23612(5)	11.48964(8)	92.2512(5)	315.422(6)
Sm	0.75	5.24821(5)	5.23856(5)	11.49391(8)	92.1222(5)	315.786(6)
Sm	0.5	5.24877(4)	5.23902(4)	11.49685(7)	92.096(1)	315.933(2)
Sm	0.25	5.25027(7)	5.24075(8)	11.5029(1)	92.0064(9)	316.312(3)
Sm	0	5.25130(9)	5.2419(1)	11.5045(1)	92.0079(9)	316.485(9)

Таблица П33 – Параметры атомов в структурах  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

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

Таблица ПЗ4 – Основные межатомные расстояния (Å) для  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и  $\beta'$ -Eu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Расстояние	d, Å	Расстояние	d, Å
$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			
Gd-Gd	3.9030(16)		
GdO <sub>8</sub> полиэдр		MoO <sub>4</sub> тетраэдры	
Gd-O1	2.388(11)	Mo1-O1×2	1.733(12)
Gd-O2	2.404(12)	Mo1-O2×2	1.851(11)
Gd-O2	2.414(13)		
Gd-O3	2.362(10)	Mo2-O3	1.763(9)
Gd-O4	2.378(11)	Mo2-O4	1.857(12)
Gd-O4	2.391(10)	Mo2-O5	1.847(13)
Gd-O5	2.350(12)	Mo2-O6	1.784(10)
Gd-O6	2.389(10)		
$\beta'$ -Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			
Eu1- Eu1	3.9297(14)	Eu2- Eu2	3.9380(14)
Eu1O <sub>7</sub> полиэдр		Eu2O <sub>7</sub> полиэдр	
Eu1-O1	2.299(19)	Eu2-O2	2.354(15)
Eu1-O5	2.392(15)	Eu2-O3	2.440(18)
Eu1-O7	2.359(14)	Eu2-O3	2.439(19)
Eu1-O8	2.45(2)	Eu2-O4	2.409(15)
Eu1-O8	2.43(2)	Eu2-O6	2.375(18)
Eu-O10	2.278(17)	Eu2-O3	2.228(16)
Eu-O12	2.288(17)	Eu2-O11	2.318(16)
MoO <sub>4</sub> тетраэдры			
Mo1-O1	1.781(19)	Mo2-O7	1.766(15)
Mo1-O2	1.772(16)	Mo2-O8	1.780(13)
Mo1-O3	1.796(13)	Mo3-O9	1.765(16)
Mo1-O4	1.726(16)	Mo3-10	1.782(17)
Mo2-O5	1.729(16)	Mo3-O11	1.772(16)
Mo2-O6	1.714(18)	Mo3-12	1.728(17)

Таблица П35 – Полосы поглощения, наблюдающиеся в EELS спектрах  
исследованных составов.

Состав	УФ-область, <380 нм	Область видимого света, 380-740 нм	ИК-область, >740 нм
$\alpha$ -Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	~240 нм	~610 нм	~1300 нм ~1800 нм
$\beta'$ -Eu <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	~215 нм	~680 нм	~1200 нм ~1600 нм
$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	~240 нм	-	-
$\beta'$ -Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	~215 нм	~700 нм	-
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	~215 нм	-	-
Na <sub>5</sub> Eu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	~215 нм	-	~940 нм ~1180 нм
Na <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> MoO <sub>4</sub>	~215 нм	~476 нм	~940 нм
Na <sub>0.286</sub> Eu <sub>0.571</sub> MoO <sub>4</sub>	~240 нм	~613 нм ~735 нм	~990 нм
Na <sub>0.138</sub> Eu <sub>0.621</sub> MoO <sub>4</sub>	~240 нм		~990 нм
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	~200 нм	~500 нм	
$\alpha$ -KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	~215 нм	~680 нм	
KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (973 К)	~180 нм		~875 нм
KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (1173 К)	~215 нм		~800 нм
$\beta$ -KEu(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	~215 нм		

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

### АНАЛИЗ ФУНКЦИИ МОДУЛЯЦИИ ЗАСЕЛЕННОСТИ В СТРУКТУРЕ $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ .

Модуляция плотности рассеяния в А-позиции шеелита была оценена в предположении, что самым тяжелым атомом является Eu, и уточнение параметров  $p_0$  и  $p_1$  привело к следующему уравнению:

$$\rho = (p_0 + p_1 \cos(2\pi x_4))Z^{\text{Eu}} = 36.41(6) + 22.93(12) \cos(2\pi x_4),$$

где параметры выражены в единицах атомного номера Z. Учитывая эту общую модуляцию как сумму двух волн модуляции атомов Eu и Ca

$$\rho = (p_0^{\text{Eu}} + p_1^{\text{Eu}} \cos(2\pi x_4))Z^{\text{Eu}} + (p_0^{\text{Ca}} + p_1^{\text{Ca}} \cos(2\pi x_4))Z^{\text{Ca}}$$

первые компоненты ( $p_0$ ) можно вычислить:  $p_0^{\text{Eu}} = 0.498$  и  $p_0^{\text{Ca}} = 0.252$ . Полученные значения хорошо согласуются со значениями  $p_0^{\text{Eu}} = 0.5$  и  $p_0^{\text{Ca}} = 0.25$ , полученными из условий  $p_0^{\text{Ca}} + p_0^{\text{Eu}} = 0.75$  и  $p_0^{\text{Eu}} = 2p_0^{\text{Ca}}$ , вытекающих из концентрации вакансий и отношения Eu / Ca в целом по составу. Однако точные значения не могут быть получены для параметров  $p_1$ . Любое значение, удовлетворяющее уравнению

$$p_1^{\text{Ca}} = 1.15 - 3.15p_1^{\text{Eu}}$$

уточняет экспериментально определенную модуляцию плотности рассеяния. Интервал параметров  $p_1$  может быть ограничен физически значимыми величинами с учетом того, что общая заселенность А-позиции шеелита, не может превышать 1 (т.е.  $p_0^{\text{Eu}} + p_0^{\text{Ca}} + p_1^{\text{Eu}} + p_1^{\text{Ca}} \leq 1$  или  $p_1^{\text{Ca}} \leq 0.25 - p_1^{\text{Eu}}$ ) и функции модуляции для обоих катионов (Eu и Ca) не могут иметь отрицательные значения (т.е.  $|p_1^{\text{Eu}}| \leq 0.5$  and  $|p_1^{\text{Ca}}| \leq 0.25$ ). Полученный доступный диапазон для параметров  $p_1$  показан на Рис. П1. Следует отметить, что возможна только антифазная модуляция заселенностей Eu и Ca. Поскольку может быть выбрано любое значение  $p_1$  внутри домена, выделенного на рис. П1, приняли значения  $p_1^{\text{Eu}} = 0.4433$  и  $p_1^{\text{Ca}} = -0.25$ .

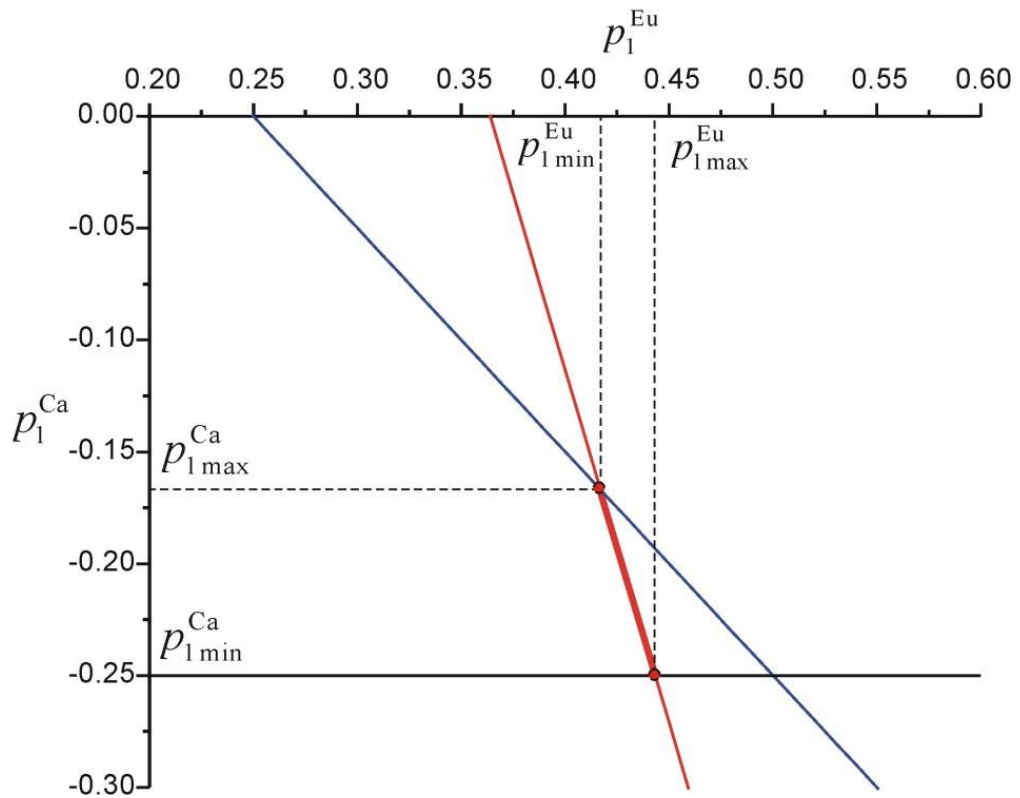


Рисунок П1. Возможный интервал значений параметров  $p_1$  для атомов Eu и Ca в структуре  $\text{CaEu}_2(\text{WO}_4)_4$ . Красная линия соответствует уравнению  $p_1^{\text{Ca}} = 1.15 - 3.15 p_1^{\text{Eu}}$ , площадь ниже синей линии удовлетворяет условию  $p_1^{\text{Ca}} \leq 0.25 - p_1^{\text{Eu}}$ , площадь выше черной линии удовлетворяет условию  $|p_1^{\text{Ca}}| \leq 0.25$ . Допустимый диапазон параметров  $p_1$  выделен толстой красной линией.



### ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\beta$ -

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

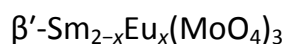
В соответствии с [115], две позиции ( $R1$  и  $R2$ ) для ионов  $R^{3+}$  в структурах  $\beta$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$  отличаются расстояниями  $R\text{-O}$ .

В процессе описания экспериментальных данных использовали 14 параметров, в то время как число независимых точек равнялось по крайней мере 34, таким образом выполняется критерий Nyquist [232, 296]. Используемые параметры:

- (1)  $amp_{Sm}$ ,  $amp_{Eu}$ : амплитуды сигнала Sm и Eu спектров, соответственно.
- (2)  $\Delta E_{Sm}$ ,  $\Delta E_{Eu}$ : факторы коррекции энергии. Край энергии  $E_0$  выбран произвольно в процессе трансформации данных в программном пакете ATHENA [210], с учетом того, что  $E_0$  корректируется параметром  $\Delta E$  в процессе подгонки.
- (3)  $\sigma^2_{O}$ ,  $\sigma^2_{Mo}$ ,  $\sigma^2_{RE}$ : Три фактора Дебая-Валлера, по одному для каждого типа атомов. Поскольку массы Sm и Eu отличаются мало, использовали один фактор Дебая-Валлера для Sm и Eu [232].
- (4)  $\alpha_{Eu-O}$ ,  $\alpha_{Eu-Mo}$ ,  $\alpha_{Eu-RE}$ ,  $\alpha_{Sm-O}$ ,  $\alpha_{Sm-Mo}$ ,  $\alpha_{Sm-RE}$ : шесть факторов изотропного расширения/сжатия. Ожидается изотропное изменение в равновесном расстоянии:  $\Delta r = \alpha \cdot r_{eff}$  ( $r_{eff}$  - теоретическое расстояние между поглотителем и рассеивателем, полученное из данных рентгеновской дифракции).
- (5)  $\gamma$ : фактор, отражающий предпочтение позиции и позволяющий рассчитать заселенность в обеих позициях.

Результаты приведены в таблице ПЗ-1. Основным результатом является то, что все параметры, за исключением  $\gamma$ , не зависят от состава. Большие ошибки в изотропных факторах расширения показывают отсутствие смещения в структуре.

Таблица ПЗ-1. Список оптимизированных параметров EXAFS спектров для



	Sm					Eu				
<i>x</i>	0.50	1.0	1.25	1.50	1.75	0.50	1.0	1.25	1.50	1.75
$\sigma^2_O$	0.00756(28)									
$\sigma^2_{Mo}$	0.00617(89)									
$\sigma^2_{RE}$	0.0099(34)									
$\alpha_O$	0.0060(12)					0.0039(10)				
$\alpha_{Mo}$	-0.0015(58)					-0.0027(36)				
$\alpha_{RE}$	-0.001(14)					-0.001(12)				
$\gamma$	0.517(38)	0.523(80)	0.558(62)	0.61(12)	0.65(21)					
$\delta(\gamma)$						0.45(11)	0.477(80)	0.465(37)	0.463(40)	0.479(30)
<i>R</i>	0.015	0.022	0.02	0.02	0.016	0.015	0.022	0.02	0.02	0.016

Заселенность позиций *R1* и *R2* катионами Eu<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup> можно исследовать, используя анализ данных EXAFS-спектроскопии. Полагая концентрацию Eu<sup>3+</sup> в  $\beta'$ -Sm<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> как *x*, и степени заселенности позиции *R1* катионами Sm<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> как  $\gamma$  и  $\delta$ , соответственно. Заселенность катионами Sm<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> каждой из позиций *R1* и *R2* рассчитывается для каждого состава как  $\gamma(2-x)$  для Sm и  $\delta x$  для Eu (*R1* позиции);  $(1-\gamma)(2-x)$  для Sm и  $(1-\delta)x$  для Eu (*R2* позиции). То есть:

$$\delta = \frac{1 - \gamma(2 - x)}{x}$$

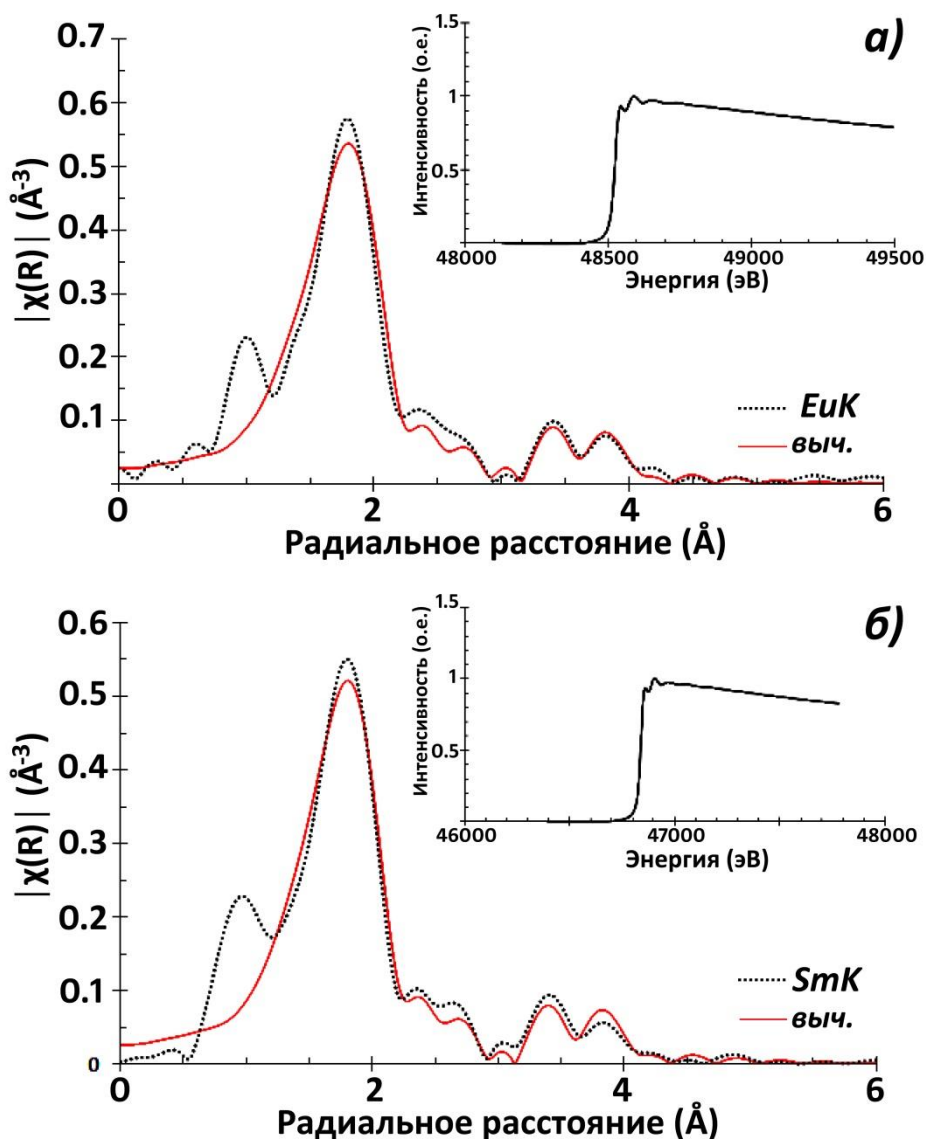


Рисунок ПЗ-1 – Экспериментальные и вычисленные EXAFS-спектры на поликристаллических образцах  $\beta'$ - $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ , измеренных по К-линиям редкоземельных элементов.

а) Пунктирная линия: Фурье преобразование  $k^2\chi(k)$  радиального расстояния для  $\beta'$ - $\text{SmEu}(\text{MoO}_4)_3$ , измеренного на EuK-линии. Красная линия: Результаты вычислений в программе FEFF6.0, включая две возможных позиции R1 и R2.

Параметры описания приведены в таблице ПЗ-1. Для Фурье преобразований использовано Hanning window  $3.0\text{-}12.7 \text{ \AA}^{-1}$ .

б) То же самое, как на (а) на SmK-линии для спектра  $\beta'$ - $\text{SmEu}(\text{MoO}_4)_3$ .