**Морозов, Владимир Анатольевич.**

## Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмиерита : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.21 / Морозов Владимир Анатольевич; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова]. - Москва, 2016. - 343 с. : ил.

## Оглавление диссертациидоктор наук Морозов Владимир Анатольевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Двойные молибдаты со структурами пальмиерита и шеелита

1.1.1. Структурные типы шеелита (CaWO4) и пальмиерита (К2РЬ(Б04)2)

1.1.2. Двойные молибдаты редкоземельных элементов со структурами

22

19

пальмиерита и шеелита 1.1.2.1. Фазообразование в системах М2Мо04-Я2(Мо04)3 (М = и, №, К; R 23 = РЗЭ)

1.1.3. Особенности строения двойных молибдатов одновалентных и РЗЭ 25 катионов без катионных вакансий

1.1.3.1. Молибдаты М^(Мо04)4 (М = №, К; R=РЗЭ, Б1, У)

1.1.3.2. Молибдаты 1^3(Мо04)8 ^=РЗЭ, Б1, У)

1.1.3.3. Молибдаты MR(Mo04)2 (М = и, №, Д& К; R=РЗЭ, Б1, У)

1.1.4. Катион-дефицитные молибдаты (Л',А")п[(В',В")04]т (отношение 36 (А'+А"):(В'+В")<1)

1.1.4.2 Катион-дефицитные шеелиты MxR3+(2-x)/3□(l-2x)/3Mo04 (М = №, К; 40 R=РЗЭ)

1.1.4.3 Катион-дефицитные шеелиты А2+1-15^3+х^05хМо04 (А2+ = Са2+, Бг2+, 41 Cd2+, РЬ2+; R=РЗЭ)

1.2. Оптические свойства соединений со структурой пальмиерита и шеелита

1.2 .1. Лазерные свойства

1.2.2. Люминесцентные свойства Еи-содержащих молибдатов, со 45 структурами пальмиерита и шеелита.

1.2.2.1. Люминесцентные свойства составов без катионных вакансий

1.2.2.2. Люминесцентные свойства катион-дефицитных составов

1.1.4.1 Простые молибдаты R2(Mo04)3

36

(А|,А")п[(В|,В")04]

т

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И 59 ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика исходных веществ

2.2. Методы получения

2.2.1. Получение поликристаллических образцов

2.2.2. Получение монокристаллов

2.3. Методы исследования

2.3.1. Дифракционные методы

2.3.1.1. Рентгенофазовый анализ

2.3.1.2. Рентгеноструктурный анализ

2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия (электронная 64 дифракция (ЭД), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), электронная дифракция и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF STEM)).

2.3.3. Методы элементного анализа

2.3.4. Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ)

2.3.5. Дифференциально-термические и термогравиметрические 66 исследования (ДСК)

2.3.6. Спектроскопические методы

2.3.6.1. Люминесцентная спектроскопия

2.3.6.2. Спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения 68 (EELS-спектроскопия)

2.3.6.3. Спектроскопия развитой тонкой структуры края поглощения 68 рентгеновских лучей (EXAFS-спектроскопия)

ГЛАВА 3. ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДВОЙНОГО МОЛИБДАТА 69 K5Yb(MoO4)4 СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

3.1. Генерация второй гармоники (ГВГ) и дифференциальная сканирующая 69 калориметрия (ДСК)

3.2. Рентгеновская и электронная дифракции

3.3. Рентгеноструктурный анализ а- и y-K5Yb(MoO4)4

3.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и 81 модель структуры несоразмерно-модулированной р-фазы

3.5. Определение структуры P-K5Yb(MoO4)4

3.6. Особенности несоразмерно-модулированной структуры p-K5Yb(MoO4)4. 88 Глава 4. ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ KR(MoO4)4 (R = Nd, Sm, Eu) СО СТРУКТУРОЙ 91 ШЕЕЛИТА

4.1. Двойные молибдаты KR(MoO4)4 (R = Nd, Sm)

4.1.1. Электронная дифракция

4.1.2. Уточнение кристаллической структуры KNd(MoO4)2

4.1.3. Особенности несоразмерно-модулированной структуры KNd(MoO4)2 95 и причины ее модуляции

4.1.4. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

4.1.5. Уточнение кристаллической структуры KSm(MoO4)2

4.1.6. Сравнение структур KR(MoO4)2 (R = Nd, Sm)

4.2. Полиморфные модификации KEu(MoO4)4

4.2.1. Рентгеновская и электронная дифракции

4.2.2. Уточнение кристаллических структур полиморфных модификаций 121 KEu(MoO4)2

4.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

4.2.4. Особенности строения полиморфных модификаций KEu(MoO4)2

4.2.5. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для полиморфных 134 модификаций KEu(MoO4)2

Глава 5. КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

5.1. Семейство фаз Ag1/8R5/8D1/4MoO4 с (3+1)-мерной несоразмерно 137 модулированной структурой

5.2. (3+2)-мерная несоразмерно-модулированная структура

Na2/7Gd4/7D1/7MoO4

5.2.1. Электронная дифракция для Na2/7Gd4/7D1/7MoO4

5.2.2. Определение кристаллической структуры Na2/7Gd4/7D1/7MoO4

5.2.3. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

5.3. Строение фаз переменного состава NaxEu3+(2\_x)/3—n\_2x)/3Mo04

для Na2/7Gd4/7ni/7Mo04

П..3 (2\_х)/зI—I(i\_2x)/3M004

(0.134<х<0.5)

5.3.1. Определение кристаллических структур фаз переменного состава

NaxEu3+(2\_x)/3—(i\_2x)/3Mo04 (0.134<х<0.5)

5.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения 164 для фаз переменного состава NaxEu3+(2\_x)/3—(1-2x)/3Mo04 (0.134<х<0.5)

5.3.3. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для фаз 173 переменного состава NaxEu3+(2\_x)/3—(1\_2x)/3Mo04 (0.134<х<0.5)

5.4. Твердые растворы CaGd2\_xEux— (Mo04)4\_y(W04)y (0<x<2; 0<у<4)

5.4.1. Рентгеновская дифракция

5.4.2. Электронная дифракция

5.4.3. Определение структуры CaEu2(W04)4 по данным электронной 181 дифракции с прецессией электронного пучка (PED)

5.4.4. Определение структуры CaEu2(B04)4 (B = Mo, W) по данным 185 синхротронных экспериментов

5.4.5. Просвечивающая электронная микроскопия (HAADF\_STEM) для 189 CaEu2(B04)4 (B = Mo, W)

5.4.6. Влияние замещения анионов и катионов на строение твердых 190 растворов CaGd2\_xEux— (Mo04)4\_y(W04)y (0<x<2; 0<у<4) и соединений CaEu2(B04)4 (B = Mo, W)

5.5. Твердые растворы R2\_xEux(Mo04)3 (R = Gd, Sm)

5.5.1. Температурные и нелинейно\_оптические свойства R2(Mo04)3 (R = Gd, 197 Eu, Sm)

5.5.2. Рентгеновская дифракция

5.5.3. Электронная дифракция

5.5.4. Уточнение структуры a\_Eu2(Mo04)3 в соразмерно\_модулированном 205 представлении

5.5.5. Уточнение кристаллических структур a\_Gd2(Mo04)3 и p'\_Eu2(Mo04)3

5.5.6. Просвечивающая электронная микроскопия (HRTEM и HAADF\_STEM)

5.5.7. EXAFS-спектроскопия

5.5.8. Спектроскопия потерь энергии электронов (EELS) для R2(MoO4)3 217 (R = Gd, Eu)

Глава 6. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ МОЛИБДАТОВ И 221 ВОЛЬФРАМАТОВ

6.1. Люминесцентные свойства полиморфных модификаций KEu(MoO4)4

6.2. Люминесцентные свойства NaxEuy(MoO4)z

6.3. Люминесцентные свойства твердых растворов 236 CaGd2-xEuxD(MoO4)4-y(WO4)y (0<х<2; 0<у<4)

6.4. Люминесцентные свойства твердых растворов R2-xEux(MoO4)3 247 (R = Gd, Sm)

Глава 7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. (3+п)-мерная кристаллография для соединений со структурой 257 пальмиерита

7.2. (3+п)-мерная кристаллография для соединений со структурой шеелита 259 ВЫВОДЫ 264 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 266 ПРИЛОЖЕНИЯ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ