

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота

Блажко Олексії Олексіївни

**Синтез та будова твердих розчинів кальцій і стронцій молібдату та  
бісмут ванадату**

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія природних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

Петренко О.В.,

доцент, к.х.н.

КИЇВ-2021

# ЗМІСТ

<b>Вступ.....</b>	<b>3</b>
<b>Розділ 1. Літературний огляд</b>	
1.1 Особливості структури шеєліту та повелліту й споріднених до них каркасів.....	4
1.2 Люмінесценція вольфраматів та молібдатів .....	12
<b>Розділ 2. Експериментальна частина</b>	
2.1 Вихідні речовин.....	21
2.2 Методика експерименту.....	21
<b>Розділ 3. Обговорення експериментальних даних</b>	
3.1 Особливості утворення твердих розчинів $(\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x})(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ .....	27
3.2 Твердофазний синтез твердих розчинів $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ легованих европієм.....	33
3.3 Фотолюмінесцентні властивості твердих розчинів.....	34
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>40</b>
<b>Список використаних джерел.....</b>	<b>40</b>

## ВСТУП

Стрімкий розвиток науково-технічного прогресу тісно пов'язаний з виникненням глобальних екологічних і економічних проблем сьогодення. Особливе місце займає забруднення навколишнього природного середовища, нераціональне енергоспоживання. Одним з можливих шляхів до вирішення цих проблем є використання складнооксидних фотокаталізаторів, що при певних умовах є ключовими компонентами каталізаторів селективного окиснення багатьох органічних сполук [1], фотоіндукованого розкладу води [2] та основою для новітніх люмінофорів білого світіння [3,12], тощо.

Проблема вибору самого каталізатора є досить складною, оскільки, в основному, їх собівартість значно вища за можливий економічний вигравш від їх використання.

У даній роботі розглянуто ряд недорогих за своїм складом матеріалів, що мають значні перспективи в цьому плані. Саме молібдати, вольфрамати та ванадати, котрі кристалізуються в структурному типі шеєліту, завдяки можливості при ізо- та гетеровалентних заміщеннях здійснювати варіювання їх складу й одночасно одержувати ряд фізико-хімічних, електрофізичних і оптичних характеристик в широкому діапазоні знаходять все більш широке застосування в сучасній техніці та електроніці, в якості компонентів каталізаторів та як основа для новітніх люмінофорів білого світіння.

Дослідження синтезованих твердих розчинів, що кристалізуються у структурному типі шеєліт дозволяє зробити висновки не тільки про стабільність структурного типу при гомо- та гетеро валентному заміщенні, але й визначити наявність локальних змін у структурі при такому заміщенні.

## РОЗДІЛ 1

### ЛІТЕРАТУРНИЙ РОЗДІЛ

#### 1.1 Особливості структури шееліт та повелліт

**Шееліт** (тунгстен) - мінерал складу  $\text{CaWO}_4$  (вольфрамат кальцію). Також шеелітом називають вольфрамат або сіль вольфрамової кислоти. Шееліт названий на прізвище відомого шведського хіміка Карла Вільгельма Шееле (1742—1786), першовідкривача вольфрамової кислоти та саме він виявив, що шееліт є сіллю даної кислоти.

Найбільші родовища шееліту знаходяться в Китаї (Сичуань), Південної Кореї, Великобританії, США, Росії (Середній Урал, Чукотка, Східне Забайкалля, Північний Кавказ), Таджикистані, Намібії, тощо.

Шееліт має такий приблизний склад:  $\text{WO}_3$  — 80,6 %;  $\text{CaO}$  — 19,4 %. Зустрічаються в шееліті звичайні ізоморфні домішки  $\text{Mo}$  (10-12 %  $\text{CaMoO}_4$  в молібдошееліті);  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}$ , іноді  $\text{F}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ; домішка  $\text{Cu}$  (до 7 % у купрошееліті). Іноді як домішки зустрічаються рідкісні землі (переважно церієва група)[4].



Рис.1. Вигляд мінералу шееліту

Шеєліт в кристалічному стані має характерне забарвлення. Кристали досить рідко можуть бути безбарвними, а найчастіше від жовтих до червоних, зустрічаються і зеленуваті. Мають жирно-скляний блиск.  $n_g = 1,937$ ,  $n_m = 1,92$ ,  $n_g - n_m = 0,017$ . Досить крихкі. Характеризуються твердістю 4,5 за шкалою Мооса. Розчиняються в  $HCl$  і  $HNO_3$ , утворюючи жовтий порошок водного оксиду вольфраму, розчинного в аміаку. Світиться блакитним або жовтим кольором з мінливим забарвленням залежно від складу у катодних, короткохвильових ультрафіолетових і рентгенівських променях [4]. Розміри кристалів шеєліту невеликі, але іноді зустрічаються досить крупні кристали (довжиною до 35 см). Кристал мінералу може бути штучно синтезований із застосуванням методу Чохральського. Також шеєліт отримано у вигляді кристалів з розплавів при сплавленні  $Na_2WO_4$  з  $CaCl_2$  і  $NaCl$ . Можна отримати шеєліт і по методу Вернейля [5].

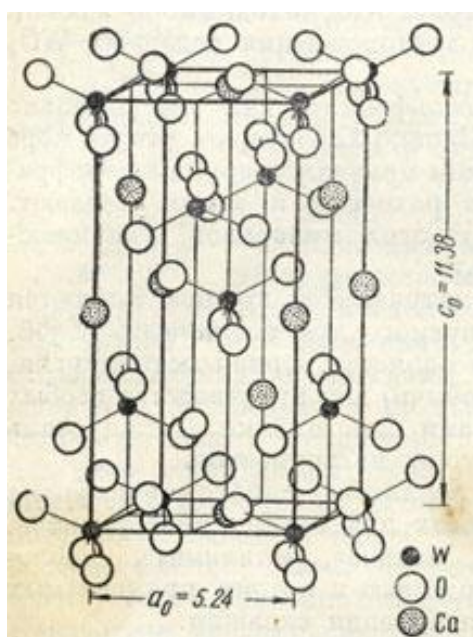


Рис.2. Кристалічна решітка шеєліту

Шеєліт кристалізується в тетрагональній сингонії (пр. Гр.  $I4_1/a$ ) [2]. У структурному типі шеєліту кристалізується велика кількість сполук з

загальною формулою  $ABO_4$ , де А і В-катіони з великою різноманітністю за ступенем окиснення і розміром. Наприклад,  $KReO_4$  [3] і  $AgIO_4$  [4] ( $A^+$  і  $B^{7+}$ ),  $CdMoO_4$  [5] і  $CaMoO_4$  ( $A^{2+}$  і  $B^{6+}$ ),  $BiVO_4$  [6] і  $LaNbO_4$  [8] ( $A^{3+}$  і  $B^{5+}$ ),  $ZrGeO_4$  [9] ( $A^{4+}$  і  $B^{4+}$ ).

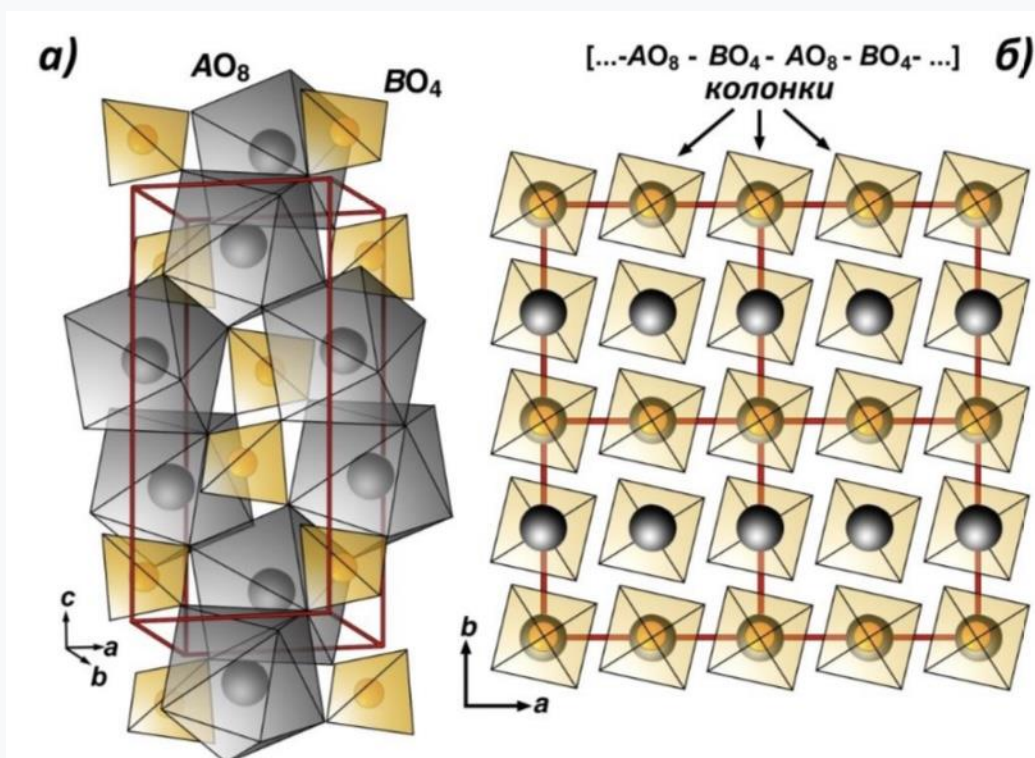


Рис.3. Полідричне оточення (а) і  $ab$  проекція (б) структури шеєліту

Структура шеєліту побудована з поліедрів  $AO_8$  і тетраедрів  $BO_4$  з'єднаних спільними вершинами, при цьому уздовж осі  $a$  сформуються аніон-катіонні шари  $[...- AO_8-BO_4 -...]$ (рис.3). Структура  $CaWO_4$ -каркасна. Восьмивершинники  $CaO_8$  зв'язуються між собою ребрами, причому кожен поліедр виявляється зв'язаним з четвіркою сусідніх  $CaO_8$ . Для структури шеєліту спостерігається впорядкування атомів  $Ca$  і  $W$ , а також проявляється характерне чергування катіонів: в площинах, паралельних квадратним граням катіонного кубооктаедра.

Кожен катіон у структурі оточений чотирма такими ж катіонами по тетраедра і вісьмома катіонами іншого елемента по решті вершин кубооктаедра. В результаті такого взаємного розміщення компактних кисневих сіток виникає

диференціація катіонного оточення [9,10]. У площинах, паралельних квадратним граням катіонного кубооктаедра, спостерігається шахове впорядкування атомів кальцію і вольфраму [6] (рис. 2).

**Повелліт** (молібдошеєліт) - рідкісний вторинний мінерал, його хімічна формула  $\text{-CaMoO}_4$ , відноситься до групи шеєліту, ізоструктурний з шеєлітом, утворює з ним ізоморфний ряд. Вперше повелліт був описаний Вільямом Гарлоу Мелвіллом у 1891 році і названий на честь американського дослідника та геолога Джона Веслі Пауелла (1834–1902).

Повелліт має такий приблизний хімічний склад:  $\text{MoO}_3$  — 72%;  $\text{CaO}$  — 28%. Зустрічаються зразки з ізоморфною домішкою  $\text{WO}_3$  (до 8%).

У значних кількостях повелліт зустрічається в Китаї (пров. Хенань), на півдні Казахстану (поблизу Алматинська обл.), в Індії (шт. Махараштра), в Норвегії (Телемарк), Німеччині (Баварія), Італії (пров. Сондрио), Намібії (Кунене), на північному сході Бразилії (Борборема), в США (Аляска, Каліфорнія, Арізона, Айдахо, Мічиган, Мен), в Росії [4].



Рис.4. Вигляд мінералу повелліту

Колір повелліту блідо жовтий, жовтувато-зелений (для кристалів). Риса світла з жовтуватим або зеленуватим відтінком. Блиск алмазний.  $n_g = 1,984$  і  $n_m = 1,974$ . Твердість 3,5. Крихкий. Спайність відсутня. Питома вага 4,25-4,52[4]. Діагностичні ознаки у псевдоморфози по молібденіту легко впізнається по реліктовим пластинчастим формам і блідо жовтим кольором.

Для кристалів характерний біпірамідальний вигляд. Сплавляється в напівпрозору масу. Розчиняється в HCl і HNO<sub>3</sub>.

Повелліт кристалізується в тетрагональній сингонії; дипірамідальний вид симетрії L<sup>4</sup>PC. Кристалічна структура аналогічна структурі шееліту.

Структурний тип шееліт – унікальний оксидний каркас з погляду як кристалографічного дизайну так і напрямків прикладних застосувань. Особливістю цих каркасів є різноманіття щодо структурних модифікацій і широкий спектр можливих варіантів заміщення та легування. Така можливість дозволяє варіювати склад та структуру, що в свою чергу визначає люмінесцентні властивості.

При дослідженні систем M<sup>I</sup><sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-M<sup>III</sup><sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Li, Na) [11-12] було встановлено, що у всіх цих системах утворюються сполуки складу MM<sup>III</sup>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (співвідношення M: R = 1: 1) зі структурою шееліту незалежно від природи РЗЕ. У випадках, коли M<sup>III</sup> утворює сполуку M<sup>III</sup><sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> з шеелітоподобною структурою (M<sup>III</sup> = La-Tb), то в таких системах між ними і M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, як правило, відбувається формування проміжних фаз відповідного складу.

Одержано і охарактеризовано ряд катіон-дефіцитних сполук з двовалентними металами. Як приклад, CaEu<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> [13]. Новим фактором в управлінні структурою і властивостями шеелітового типу може бути створення катіонних вакансій у структурі типу шееліт та порядок А-катіонів і вакансій, Досить часто заселення А-позицій у структурі типу шееліту за допомогою катіонів різних розмірів та зарядів (таких як катіони лужних металів M<sup>+</sup> і рідкоземельні катіони R<sup>3+</sup>) та / або катіонні вакансії призводить утворення до модульованих структур [14].

Слід відмітити, що значна кількість структурних досліджень в цій групі сполук орієнтована на вивчення впливу заміщень у катіонній позиції А на структури шееліту, особливо у випадках коли заміщення відбувається

гетеровалентно. Разом з тим, заміщення по аніону досліджені епізодично [15]. Включення одновалентного катіону дозволяє компенсувати надлишковий позитивний заряд у матеріалах типу шееліт або включення тривалентного іона у позицію А.

При заміщенні катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  у сполуках  $\text{CaWO}_4$  або  $\text{CaMoO}_4$  на одновалентні  $\text{M}^+$  на тривалентні  $\text{R}^{3+}$  катіони [11] можна отримати подвійні молібдати та вольфрамат  $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{BO}_4)_2$  ( $\text{M}^+$  = катіони лужних металів ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ),  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ;  $\text{R}^{3+}$  = р.з.э. ( $\text{Ln}$ ),  $\text{Y}$ ,  $\text{Bi}$ ;  $\text{B}$  =  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) з шеелітоподібною будовою. Сполуки складу  $\text{M}^+\text{R}^{3+}(\text{BO}_4)_2$  ( $\text{M}^+$  =  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) відомі для всіх р.з.э. Вони мають будову шееліту та статистичні заселеності  $\text{M}^+$  та  $\text{R}^{3+}$  по позиціям. Відомо, що для деяких з них спостерігається пониження симетрії з  $I41/a$  (відповідно  $\text{CaWO}_4$ ) до  $I-4$ :  $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  [16]. Для сімейства подвійних шеелітоподібних молібдатів  $\text{KR}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$  характерне велике структурне різноманіття (кристалізуються у п'яти просторових групах), що залежить не тільки від складу, але й від методу синтезу сполук. Вони можуть бути як шеелітоподібними, так і нешеелітоподібними.

При дослідженні фазоутворення у системах  $\text{M}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}$  =  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) вперше було встановлено існування катіон-дефіцитних сполук із структурою шееліту складу  $\text{M}_{1/8}\text{R}_{5/8}\square_{1/4}\text{MoO}_4$ . До утворення катіонних вакансій призводить заміна катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  на інші. До катіон-дефіцитних шеелітів без додаткового упорядкування відносяться молібдати лантану та р.з.э. складу  $\text{Ln}_{0.667}(\text{MoO}_4)$ , де  $\text{Ln}$  =  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$  та  $\text{Sm}$ . Причому вакансія у позиції лантанної статистично розупорядкована.

Іноді до додаткового упорядкування призводить заміщення у катіонній підгратці для шеелітоподібних сполук. Одержані такі сполуки є довгоперіодичними і не мають трансляційної симетрії. Ключовим фактором для оптимізації властивостей таких сполук, що дозволяє конструювати нові функціональні матеріали являється контрольоване упорядкування катіонів і вакансій в шеелітоподібних сполуках. Як приклад, для катіон-дефіцитних червоних люмінофорів  $\text{Na}_x\text{Eu}_y(\text{MoO}_4)_z$  зі структурою шееліту при варіюванні

співвідношення Na/Eu у складі сполуки [17] встановлена можливість зсуву максимуму люмінесценції в червону область.

Сьогодні, ключовими компонентами каталізаторів селективного окиснення алкенів [1], фотоіндукованого розкладу води [2] та основою для новітніх люмінофорів білого світіння [3,12] являються молібдати, вольфрамати та ванадати, що кристалізуються в структурному типі шееліту. Встановлення важелів впливу на структурні перетворення численних похідних сімейства  $\text{CaWO}_4$  з наступною оптимізацією їх фізико-хімічних характеристик є одним із пріоритетних завдань для подальшого технологічного використання таких матеріалів. Для встановлення таких закономірностей одним із шляхів є деталізований розгляд локальних і фундаментальних змін при ізо- та гетеровалентних заміщеннях структури шееліту. Слід відмітити, що на сьогодні утворення твердих розчинів по катіону розглянуті досить глибоко.

Існують різні підходи до ускладнення складу шеелітоподібних молібдатів. Але, в цілому, загальна стратегія полягає у заміщенні одночасно як по катіону, так і по аніону .

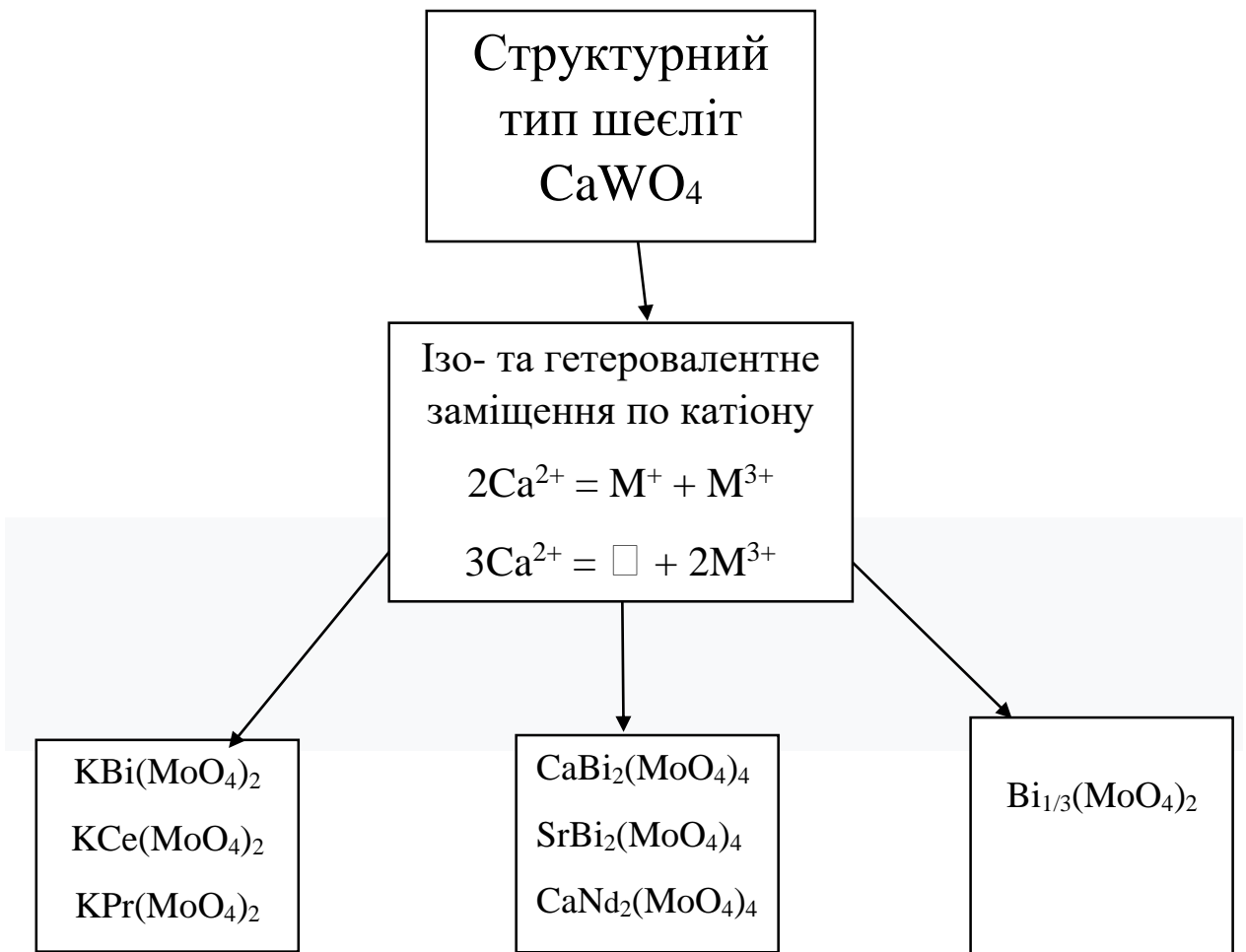


Рис. 5.Схема формування твердих розчинів методом ізо- та гетеро валентного заміщення по катіону в структурі шеєліту

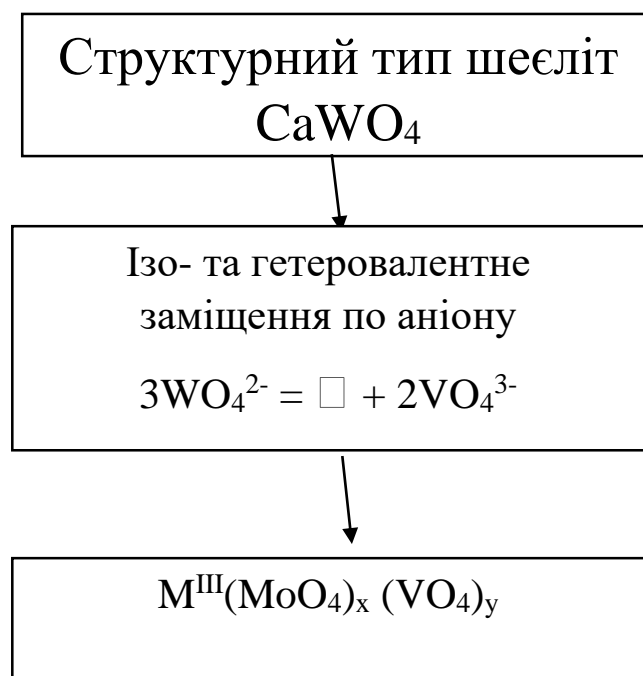


Рис. 6.Схема формування твердих розчинів методом ізо- та гетеро валентного заміщення по аніону в структурі шеєліту

В той же час можливості ізо- та гетеровалентного дизайну сполук структурного типу шееліту практично не досліджені.

## 1.2 Люмінесцентні властивості вольфраматів та молібдатів

**Люмінесценція** – це так зване «холодне» світіння атомів, молекул, іонів та інших більш складних угруповань, яке переважає звичайне теплове випромінювання та продовжується після припинення збудження протягом часу, що значно перевищує період світлової хвилі.

За рахунок квантових переходів молекул, іонів, атомів зі збудженого стану в основний чи менш збуджений виникає люмінесцентне випромінювання, тому кожен атом, іон чи молекула люмінофора є центром люмінесценції. В будь-якому разі, при збудженні речовини, її молекули (у випадку рідини або газу) переходять у високоенергетичні квантові стани, а у випадку напівпровідників електрони переходять із валентної зони у вільні стани зони провідності, залишаючи у валентній зоні дірку. Випромінити фотон збуджений стан може ментально, відновившись у основний стан або ж втратити частину енергії в результаті зіткнень. Релаксація- це процес поступової втрати енергії збудженою частинкою. Продовження релаксації відбувається, доки збуджена частка не прийде до стану, коли подальша поступова втрата енергії неможлива. Саме такі стани є характерними для кожної речовини та визначають спектр люмінесценції. В такому стані збудження може існувати лише певний час, а згодом відбувається перехід до основного стану, який супроводжується випромінюваннями кванта світла — фотону. Всі люмінофори характеризуються своїм спектром люмінесценції, на який майже не впливає спосіб збудження[7].

Речовина, у якій спостерігається люмінесценція, називається люмінофором.



Рис.7. Пігменти люмінесценції



Рис.8.Люмінесцентні властивості: циркону (жовтий), мікрокліну (фіолетово-червоний), кальциту (рожевий), флюориту (3 кристала на передньому плані)

В залежності від джерела енергії збудження люмінесценції розрізняють різні її типи(табл.1.1).

Класифікація видів люмінесценції залежно від способу збудження.

<b>Джерело енергії збудження</b>	<b>Вид люмінесценції</b>
Електромагнітне випромінювання УФ та видимого спектрального діапазону	Фотолюмінесценція
Електричне поле	Електролюмінесценція
Потік електронів (катодні промені)	Катодолюмінесценція
Потік йонів лужноземельних металів у вакуумі	Іонолюмінесценція
Рентгівське випромінювання	Рентгенолюмінесценція
Радіоактивне випромінювання	Радіолюмінесценція
Теплова енергія	Термолюмінесценція або Хемілюмінесценція кандалюмінесценція
Розчинення кристалів	Ліолюмінесценція
Ультразвук	Сонолюмінесценція
Механічна дія	Триболюмінесценція
Енергія хімічних реакцій	Хемілюмінесценція

Якщо при люмінесценції частоти люмінесцентного випромінювання та збуджуючого світла співпадають, то ми спостерігаємо резонансну люмінесценцію. Збуджений атом (іон) може передати частину своєї енергії сусіднім атомам (іонам) та перейти на проміжний (метастабільний) енергетичний рівень, з якого вже відбувається випромінювальний перехід. Це випадок так званої спонтанної люмінесценції, при якому випромінювання фактично не залежить від зовнішньої дії на систему та переходи відбуваються самовільно. Спонтанне випромінювання є некогерентним. Якщо випромінювальний рівень належить тій самій часточці (атому, іону, молекулі), що поглинула енергію збудження, то ми маємо випадок внутрішньоцентрової люмінесценції. Рекомбінаційна люмінесценція характерна для напівпровідникових кристалів. Випромінювання в цьому випадку пов'язане із переходом електрону із зони провідності у валентну зону (міжзонна

рекомбінація). Часто визначальною є передача енергії в кристалах за допомогою електронів провідності, дірок, електронно-дірочних пар та рекомбінації (наприклад, електронів та дірок).

Люмінесцентні властивості вольфраматів і молібдатів дуже схожі за спектральним складом. Однак, люмінесцентні властивості вольфраматів вивчені набагато краще, ніж для молібдатів. З літературних джерел [8] відомо, що при кімнатній температурі інтенсивність люмінесценції для більшості кристалів молібдату досить низька порівняно з вольфраматними кристалами. Саме тому, кристали молібдату використовувались в якості активного середовища у лазерній фізиці та акустичній оптиці. В той же час як люмінофори та сцинтиляційні матеріали використовували вольфраматні. (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості молібдату та вольфрамату кальцію

Властивості		CaMoO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>
Густина, г/см <sup>3</sup>		4,38	6,06
Температура плавлення, °C		1430	1576
Показник заломлення		1,98	1,94
Твердість за Моссом		6	4,5 – 5
Теплоємність, при 25°C, кал/г·град		0,148	0,104
Коефіцієнт теплового розширення град <sup>-1</sup> при 25 °C	паралельно осі <i>a</i>	19,4×10 <sup>-6</sup>	11,2×10 <sup>-6</sup>
	паралельно осі <i>c</i>	25,5×10 <sup>-6</sup>	18,7×10 <sup>-6</sup>
Теплопровідність (паралельно осі <i>c</i> ), кал/г град см с		0,0095 (при 25°C)	0,0079 (при 17°C)

З літературних джерел відомо, що кристали з сімейства вольфраматів [18] характеризуються рентгенівською люмінесценцією за кімнатної температури. Серед них слід виділити такі люмінофори, як CaWO<sub>4</sub>, SrWO<sub>4</sub>, котрі належать до структурного типу шееліту, а вольфраматні складу CdWO<sub>4</sub>, MgWO<sub>4</sub>, ZnWO<sub>4</sub> – належать до структурного типу вольфраміту.

Люмінесцентні спектри цих люмінофорів характеризуються широкою смугою, причому майже не залежить від природи катіону її максимальне положення. Слід відмітити, що при переході від шеєлітової структури (люмінесценція "синя") до вольфрамітової структури (люмінесценція "синьо-зелена") положення максимуму сильно змінюється. Причому виникнення люмінесценції як для структур типу шеєліту так і типу вольфраматових структур не пов'язують з наявністю у них домішок. Оскільки спектр люмінесценції від природи катіона  $Me^{2+}$  ( $MeWO_4$ ), практично не залежить, то цілком очевидно, що центри люмінесценції в структурах типу  $MeWO_4$  описуються вольфраматно-оксигенним комплексом  $(WO_4)^{2-}$  в кристалах зі структурним типом шеєліту та поліедром  $(WO_6)^{6-}$  для вольфраматного структурного типу [19]. Відмінності виникають лише в інтерпретації додаткових смуг, що виникають під час фотозбудження в енергетичній області, меншій за ширину забороненої зони досліджуваного кристала, оскільки групи  $WO_4$  і  $WO_6$ , розташовані поряд із неідентифікованими дефектами виконують роль центрів світіння. [20]. Наприклад, люмінесценція кристалів вольфрамату кальцію пояснюється тим, що центри люмінесценції аніони  $WO_4^{2-}$  знаходяться поруч із точковими дефектами або дислокаціями, котрі можуть деформувати кристалічне поле навколо них. Відома ще одна теорія пояснення, згідно з якою спотворення кристалічного поля може бути спричинене зменшенням валентності деяких атомів вольфраму. При цьому можуть відбуватись деформації кристалічного поля навколо окремих комплексів  $WO_4^{2-}$  [21].

Для кристалів  $CaWO_4$  спектри люмінесценції в значній мірі залежать від значення енергії збуджуючого випромінювання. Так, смуга люмінесценції знаходиться на рівні 2,9 eV при збудженні високоенергетичними рентгенівськими променями ( $E_{зб} > 103$  eV). Цю смугу пов'язують з електронними переходами в аніонному комплексі  $(WO_4)^{2-}$ , а також з переносом заряду. Її трактують як випромінювання від автолокалізованих молекулярних

екситонів [22]. Для комплексу  $(\text{WO}_4)^{2-}$  симетрії  $T_d$  були зроблені розрахунки, використовуючи метод молекулярних орбіталей, котрі показали, що основний стан ( $1 A_1$ ) має одноелектронну конфігурацію  $t_{16}$ . До того ж, чотири стани, а саме  $1T_2 > 1T_1 > 3T_2 \geq 3T_1$  в порядку спадання енергії має найменш збуджена електронна конфігурація  $t_1 5e$ , яка пов'язана з d-металевими орбіталями. Цілком очевидно, що основне поглинання  $\text{CaWO}_4$ , відбувається за рахунок дозволених електрон-дипольних переходів ( $1 A_1 \rightarrow 1 T_2, 1 T_1$ ). В той же час, переходи випромінювання [23] обумовлюються найнижчими триплетними станами  $3T_2$  і  $3T_1$ .

Оскільки енергія збудження зменшується від м'яких рентгенівських променів до вакуумного ультрафіолету (УФ) та ультрафіолету ( $E = 320, 31$  та  $6,5$  eV відповідно), то пік спектру люмінесценції буде зміщуватись в бік нижчих енергій. Цілком очевидно, що домінує низькоенергетична "зелена" смуга випромінювання при збудженні ультрафіолетовим випромінюванням з енергією, яка нижча за ширину забороненої смуги  $\text{CaWO}_4$  (5,2 eV). Структурними дефектами ґратки вольфрамату кальцію полієдрів  $\text{WO}_3$  з недостатнім оксигенним оточенням атомів вольфраму можна пояснити це випромінювання [24, 25]. Слід зазначити, що таку ж модель «зелених» центрів випромінювання можна запропонувати і для кристалів вольфрамату свинцю [26] (рис. 9).

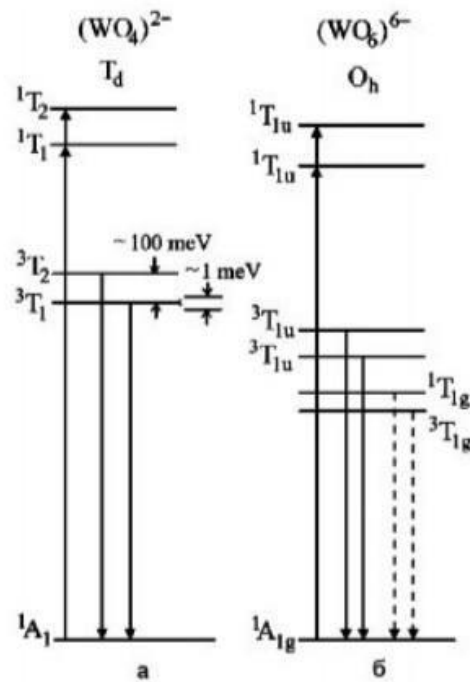


Рис.9. Схема діаграм енергетичних рівнів процесів люмінесценції для комплексу  $(\text{WO}_4)^{2-}$  зі структурою шееліта (а) та комплексу  $(\text{WO}_4)^{6-}$  із структурою вольфрамиту (б).

В твердому тілі, активується багато процесів релаксації в результаті елементарних процесів поглинання вхідного опромінювання. За залежністю  $\exp(-\alpha d)$ , де  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання визначається ймовірність утворення пари електрон-дірка на відстані  $d$  від поверхні. На основі простого врахування поглинання атомами в  $\text{CaWO}_4$  можна розрахувати середню глибину проникнення фотонів  $(\alpha^{-1})$ . Передбачувані значення поглинання рентгенівських променів, знаходяться в діапазоні 0,01–100 мкм в залежності від енергії фотона [27]. Коли енергія випромінювання змінюється від 30 еВ до 35 кеВ, то значення  $(\alpha^{-1})$  змінюється на 4 порядки. Рекомбінація може бути непроменевою на центрах захоплення та променевою на центрах люмінесценції. Спричинювати дисбаланс заряду на межі матеріалу та викликати надмірну кількість дефектів та забруднень (домішок), що вимагають компенсації заряду може існуючий дипольний поверхневий шар [28]. Внаслідок цього на поверхні оксидних матеріалів може розвинути нестехіометрична область. Близько 100 нм становить довжина дифузії вільних

носіїв [29]. Взявши це значення як основне та порівнявши його із середньою глибиною проникнення для випромінювання різних енергій, можна зробити висновок, що пари електрон-дірка, що утворюються фотонами з енергією 103 кэВ). Вони генерують елементарні збудження на значній відстані від поверхні і в основному рекомбінують в усьому об'ємі матеріалу. Саме тому, залежність інтенсивності люмінесценції від енергії радіаційного збудження вказує на те, що поверхневі явища відіграють велику роль.

Від енергії збудження дуже залежить спектральний розподіл випромінювання кристалів молібдату кальцію[27]. Після рентгенівського збудження спектри люмінесценції характеризуються великим (головним) максимумом (2,25 еВ) з асиметричним профілем на стороні низьких енергій, що вказує на його складну структуру. По мірі зменшення енергії фотонів збудження, максимальне випромінювання зміщується до нижчих енергій, а саме при збудженні фотонами енергією 31 еВ, при 2,15 еВ спектр  $\text{CaMoO}_4$  визначається максимумом. Оскільки молібдат кальцію має таку ж кристалічну структуру, як і  $\text{CaWO}_4$ , а також характеризується подібною тетрадричною конфігурацією киснево-аніонного оточення  $\text{MO}_4$  ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ) [30], то можна зробити висновок, що енергетична структура цих матеріалів буде дуже схожою.

Розрахунки, які проведені в роботі [30], показали, що верхня частина валентної зони і нижня частина зони провідності, тобто стани, що головним чином визначають процеси релаксації випромінювання, мають однакову структуру в обох шеслітах. Загальновизнаним підходом є те, що емісійні характеристики кристалів можуть бути охарактеризовані в рамках однієї і тієї ж моделі ( рис. 9 а). Цілком очевидно, що люмінесценція кристалів  $\text{CaMoO}_4$  короткої довжини хвилі пов'язана з внутрішнім випромінюванням  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  центрів, а довгохвильова – з дефектними центрами [31].



Рис.10. Люмінісцентне світіння шееліту

Штучний шееліт позбавлений можливості флуоресциувати. Проте, синтетичні камені повністю прозорі, не містять сторонніх включень, наприклад, бульбашок повітря, піщинок бруду, тріщин.

Оскільки в структурі шееліту є одна катіонна позиція для металічного елемента  $\text{MO}_8$  та одна аніонна –  $\text{MoO}_4$ , то включення йонів бісмуту(III) та європію(III) буде призводити до зростання інтенсивності люмінесценції на декілька порядків. При цьому кальцій та бісмут(III) знаходяться в регулярних кристалографічних позиціях, а європій(III) статистично розупорядкований по катіонним позиціям каркасу. Тому слід очікувати формування додаткових центрів люмінесценції, в яких атом Eu займатиме  $\text{Bi/Ca}$ , а його спектроскопічні характеристики будуть залежні як від кількості введеного активатора, так і його найближчого локального оточення.

Відомо, що у випадку відомого червоного люмінофору  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$  включення йонів бісмуту(III) призводить до зростання інтенсивності люмінесценції на декілька порядків [32,33].

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

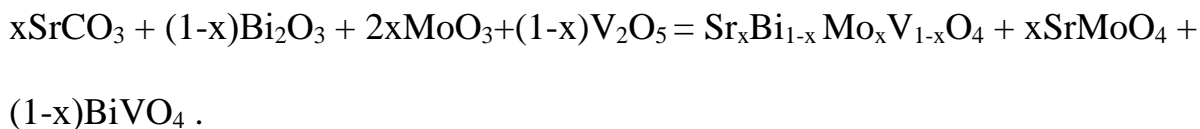
#### 2.1 Вихідні речовини

В експериментальній частині у якості вихідних реагентів використовувалися:  $\text{SrCO}_3$ (х.ч.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (х.ч.),  $\text{V}_2\text{O}_5$ (ч.д.а.),  $\text{MoO}_3$ (х.ч.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (ч.д.а.),  $\text{CaCO}_3$ (х.ч.). Кожен реактив перед використанням був перевірений на наявність домішок рентгенфлуоресцентним аналізом та води термогравіметричним методом.

#### 2.2 Методика експерименту

Для дослідження молібдат-ванадатної системи типу  $(\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x})(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$  готувалась серія зразків із дев'яти точок:  $x=0,01;0,05;0,1;0,15;0,2;0,3;0,5;0,8;0,9$ .

Взаємодія відбувалась за схемою:



Для молібдат-ванадатної системи знаходили співвідношення компонентів та розраховували молекулярні маси, одержаних сполук, які потім використовували для подальших розрахунків наважок(табл.2.1).

Співвідношення компонентів та молекулярні маси одержаних сполук

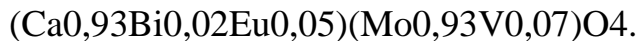
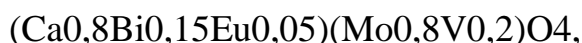
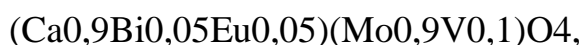
x	Формула	Mr,г/моль
0,01	(Sr <sub>0,01</sub> Bi <sub>0,99</sub> )(V <sub>0,99</sub> Mo <sub>0,01</sub> )O <sub>4</sub>	323,2362
0,05	(Sr <sub>0,05</sub> Bi <sub>0,95</sub> )(V <sub>0,95</sub> Mo <sub>0,05</sub> )O <sub>4</sub>	320,181
0,1	(Sr <sub>0,1</sub> Bi <sub>0,9</sub> )(V <sub>0,9</sub> Mo <sub>0,1</sub> )O <sub>4</sub>	316,362
0,15	(Sr <sub>0,15</sub> Bi <sub>0,85</sub> )(V <sub>0,85</sub> Mo <sub>0,15</sub> )O <sub>4</sub>	312,543
0,2	(Sr <sub>0,2</sub> Bi <sub>0,8</sub> )(V <sub>0,8</sub> Mo <sub>0,2</sub> )O <sub>4</sub>	308,724
0,3	(Sr <sub>0,3</sub> Bi <sub>0,7</sub> )(V <sub>0,7</sub> Mo <sub>0,3</sub> )O <sub>4</sub>	301,086
0,5	(Sr <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> )(V <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> )O <sub>4</sub>	285,81
0,8	(Sr <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,2</sub> )(V <sub>0,2</sub> Mo <sub>0,8</sub> )O <sub>4</sub>	262,896
0,9	(Sr <sub>0,9</sub> Bi <sub>0,1</sub> )(V <sub>0,1</sub> Mo <sub>0,9</sub> )O <sub>4</sub>	255,258

Вихідні суміші масою 5 г (табл.2.2) із розрахованими співвідношеннями компонентів змішували та витримували у керамічних тиглях в інтервалі 450-550°C(450°C - 4 години, 500°C -5 годин, 550°C - 6 годин) для дегазації вихідних компонентів. При 600°C, 700°C та 750°C витримували 20 год, з ретельною перешихтовкою на кожній стадії. Утворенні суміші спікалися у таблетку. Процеси фазоутворення контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

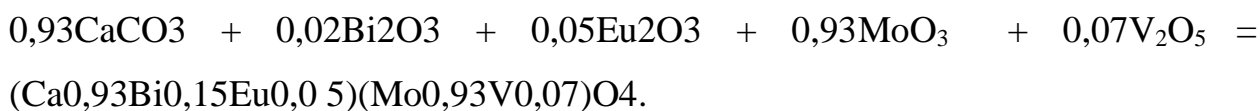
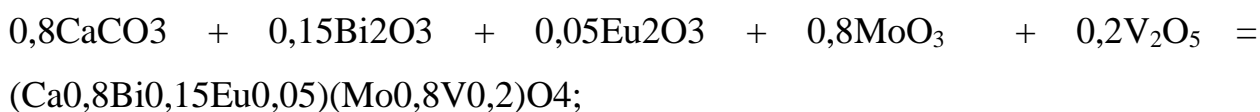
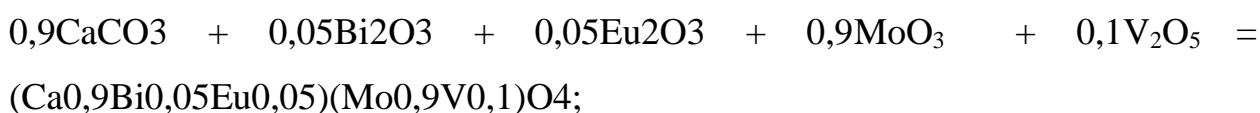
## Вихідні речовини та їх наважки

Формула Речовини	X=0,01	X=0,05	X=0,1	X=0,15	X=0,2	X=0,3	X=0,5	X=0,8	X=0,9
SrCO <sub>3</sub>	0,023г	0,115г	0,233г	0,354г	0,478г	0,735г	1,291г	2,246г	2,602г
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,568г	3,457г	3,314г	3,168г	3,089г	2,709г	2,038г	0,886г	0,456г
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,393г	1,35г	1,294г	1,237г	1,178г	1,057г	0,796г	0,346г	0,178г
MoO <sub>3</sub>	0,022г	0,112г	0,228г	0,346г	0,466г	0,717г	1,26г	2,191г	2,539г

Для дослідження молібдат-ванадатної системи з Європієм, в якості легуючої домішки, готувались три серії зразків:



Взаємодії відбувались за схеми:



Для цих систем також знаходили їх точні формули та розраховували молекулярні маси одержаних сполук для подальших розрахунків наважок(табл.2.3).

Таблиця 2.3

Співвідношення компонентів та молекулярні маси одержаних сполук легованих Європієм

Формула	Mr,г/моль
$(Ca_{0,9}Bi_{0,05}Eu_{0,05})(Mo_{0,9}V_{0,1})O_4$	208,65
$(Ca_{0,8}Bi_{0,15}Eu_{0,05})(Mo_{0,8}V_{0,2})O_4$	225,55
$(Ca_{0,93}Bi_{0,02}Eu_{0,05})(Mo_{0,93}V_{0,07})O_4$	203,58

Вихідні суміші масою 5 г (табл.2.4) із розрахованими співвідношеннями компонентів змішували та витримували у керамічних тиглях в інтервалі 450-550°C (450°C - 4 години, 500°C -5 годин, 550°C - 6 годин) для дегазації вихідних компонентів. При 600°C, 700°C,750°C та 800°Cзразки витримували 20 год, з ретельною перешихтовкою на кожній стадії. Утворенні суміші спікалися у таблетку. Процеси фазоутворення контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Таблиця 2.4

Вихідні речовини та їх наважки

Формула речовини	m1,г	m2,г	m3,г
CaCO <sub>3</sub>	2,157	1,773	2,284
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,775	0,115
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,211	0,195	0,216
MoO <sub>3</sub>	3,106	2,554	3,289
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,218	0,404	0,157

Після кожної термічної обробки проміжні продукти взаємодії системи ретельно перетирали у ступці. Відбирали проби та аналізували їх з використанням методів ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Під час роботи використовувалися такі прилади:

1. Використовуючи автоматичний порошковий дифрактометр Shimadzu XRD 6000 записували дифрактограми у режимі відбиття від плоских зразків (CuK $\alpha$  випромінювання з  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкістю  $1,2^\circ 2\theta$  на хвилину; діапазон кутів  $2\theta$  від  $5,0$  до  $75,0^\circ$ ; графітовий монохроматор перед детектором),
2. ІЧ-спектри записано на приладі «PerkinElmerSpectrum BX» у таблетках KBr для діапазону частот від  $400$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ .
3. Спектри люмінесценції записували при  $300 \text{ K}$ . Для збудження оптичних спектрів використовувався лазер «ИЛГИ» (довжина хвилі збуджуючого випромінювання  $337,1 \text{ нм}$ ) з подвійним призмовим монохроматором ДМР-4 оснащений кварцовою диспергуючою системою. За допомогою спектрометра ДФС-12 (зворотна лінійна дисперсія  $10 \text{ \AA/мм}$ ) проводилася реєстрація люмінесценції. На рис. 11 наведено блок-схему спектрального устаткування для реєстрації спектрів люмінесценції.

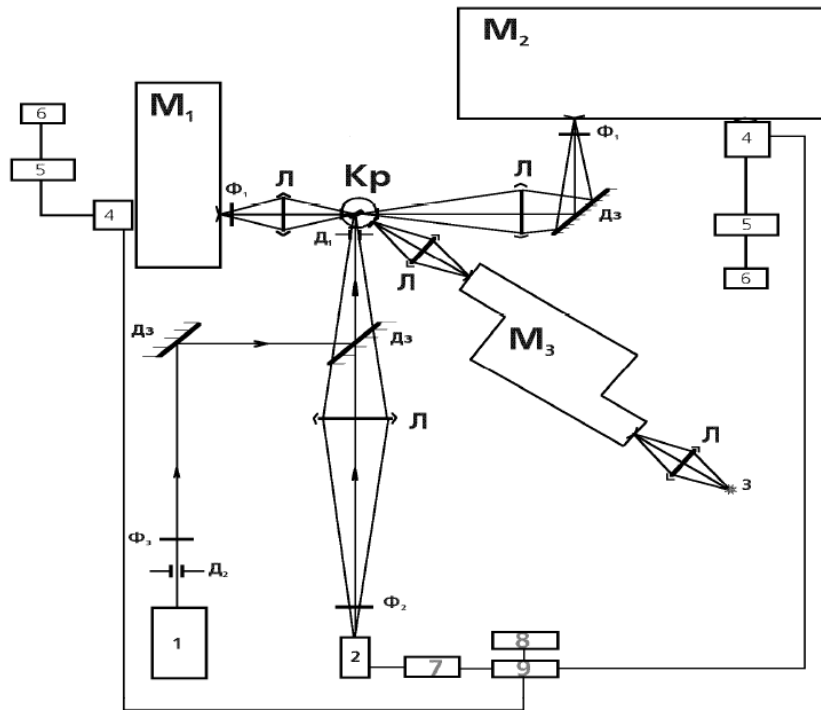


Рис. 11. Схема-блок спектрального устаткування для реєстрації спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції:

При дослідженні використовувалися джерела збуджуючого випромінювання: напівпровідникові лазери (1), ИЛГИ-501 (2), ксенонова лампа ДксЭл-1000 (3)

4 - фотопомножувачі,

5 - підсилювачі постійного струму,

7 - генератор імпульсів;

6 – комп'ютер;

8 - джерело запираючої напруги;

9 - електронний затвор

спектральні прилади: МДР-2 (М1), ДФС-12 (М2), ДМР-4 (М3);

Д - діафрагми,

Дз- дзеркала поворотні,

Л - лінзи-конденсори,

Фільтр: Ф1 - ЖС-12

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Особливості утворення твердих розчинів $(\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x})(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$

Основною метою дослідження було вивчення умов одержання порошків подвійних солей з загальною формулою  $(\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x})(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ , де  $x = 0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8; 0,9$ . Утворені розчини можна розглядати як суміш  $\text{SrMoO}_4 - \text{BiVO}_4$ , де обидві крайні точки представляють тетрагональний шеелітів каркас.

Температура спікання систем досягала  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , з утворення міцної керамічної таблетки, колір якої варіювався від світло-жовтого до гірчичного. На першому етапі вивчалися ІЧ спектри одержаних сполук (Рис.12). До найбільш інформативної області належить діапазон від  $400$  до  $1500\text{ см}^{-1}$ .

З літературних даних відомо [34], що для молібдатної та ванадатної групи у випадку тетраедричного оксигенного оточення валентні коливання знаходяться в діапазоні від  $750 - 950\text{ см}^{-1}$ . За результатами аналізу ІЧ спектрів для усіх досліджених сполук спостерігається широка смуга в цій області, котра однозначно вказує на те, що як і ванадатний, так і молібдатний тетраедр статистично розупорядковані по одній позиції. Проте, в зразках із збільшенням вмісту молібдату з'являється плече приблизно  $870\text{ см}^{-1}$ , що доводить участь цієї групи у виявленні смуг валентних коливань. Слід відмітити, що для усіх твердих розчинів в області  $440\text{ см}^{-1}$  спостерігаються малоінтенсивні деформаційні коливання.

На рисунку наведені інфрачервоні спектри системи  $\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x}(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ , де  $x$  змінюється в межах від  $0.01$  до  $0.9$ . Ковалентне зв'язування присутнє лише в угрупованнях  $\text{VO}_4^{3-}$  та  $\text{MoO}_4^{2-}$ , тому зафіксувати зміни можна лише по валентним коливанням V-O і Mo-O. З літературних даних [35,36] відомо, що широку смугу в області від  $700-900\text{ см}^{-1}$  можна віднести до асиметричних

валентних коливань зв'язку V-O, тобто це відповідає ванадатним угрупованням, які містяться у досліджуваній сполуці.

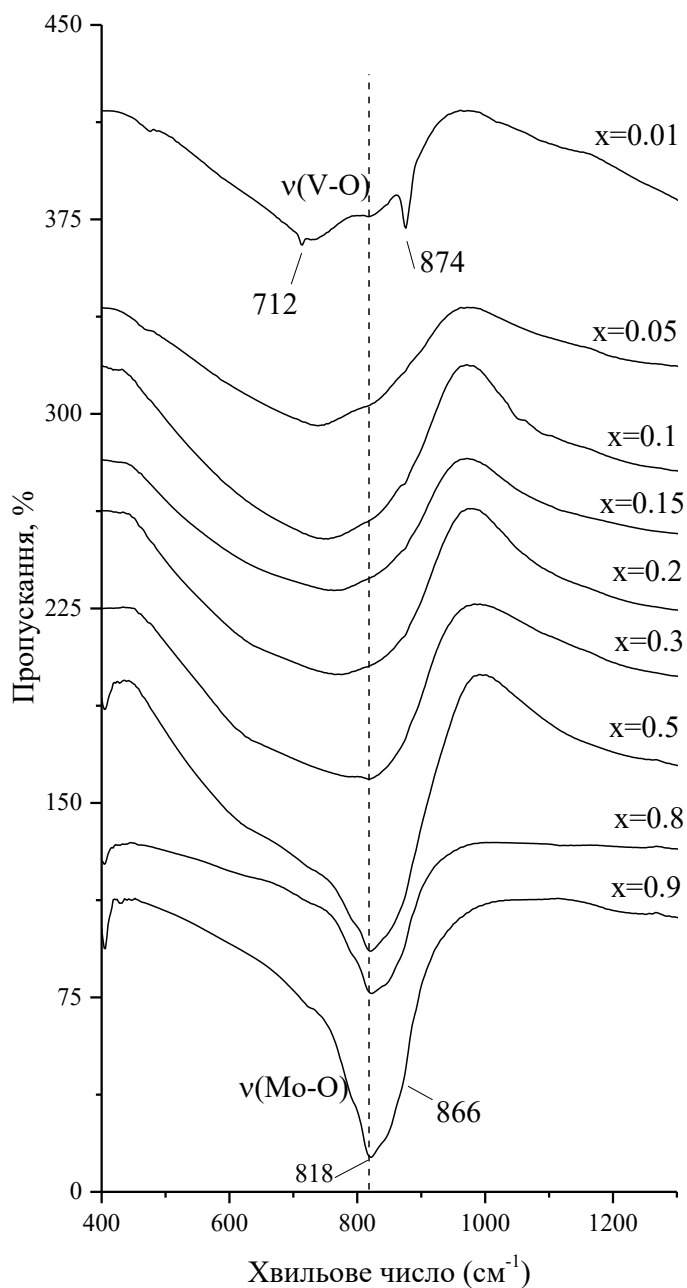


Рис.12. ІЧ спектри  $\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x}(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ (спікання при  $650^\circ\text{C}$ )

При збільшенні вмісту молібдену, відповідно зменшується вміст ванадію у системі. Це стає видно за тим, що широка смуга, яка відповідала коливанням V-O зменшується в інтенсивності і «зміщується» у сторону більших хвильових чисел. Іншими словами, інтенсивність валентних коливань

молібдатних [35,36] угруповань зростає і зосереджується в області  $818\text{ см}^{-1}$ . Деформаційні коливання знаходяться в області  $420\text{ см}^{-1}$ .

Також варто зазначити, що у першому зразку ( $x=0.01$ ) сильно помітні коливання карбонату на  $874\text{ см}^{-1}$  та  $712\text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про недостатній рівень пропікання вихідних речовин, а саме стронцій карбонату, який є небажаною домішкою у результуючій системі.

За даними ІЧ спектрами можна прийти до висновку, що отримані чисті сполуки у межах  $x: 0.05\div 0.9$ .

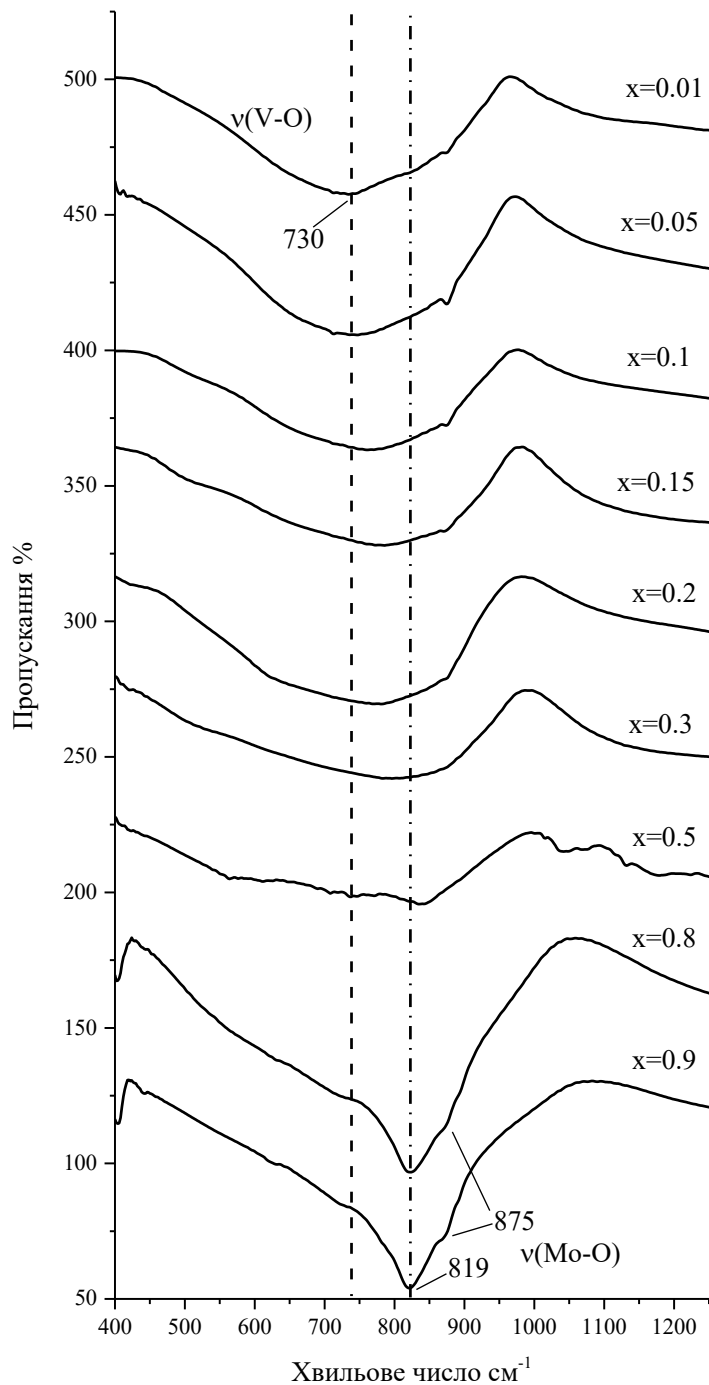


Рис. 13. ІЧ спектри  $Sr_xVb_{1-x}(V_{1-x}Mo_x)O_4$  (спікання при  $750^\circ C$ )

За вищого температурного режиму спікання  $750^\circ C$  спостерігаємо ті ж самі закономірності. Збільшуючи вміст молібдату у системі, закономірно зменшується вміст ванадію у системі. При цьому смуга коливань молібдату ( $819$  та  $875\text{ cm}^{-1}$ ) збільшується в інтенсивності у той час, коли смуга ванадату зменшується ( $730\text{ cm}^{-1}$ ) і залишається плече у області низьких хвильових чисел.

За даними рентгенофазового аналізу, було отримано в діапазоні 10 -70 градусів  $2\Theta$  набір рефлексів, що є однаковими для всього ряду (Рис.14). Як видно з рентгенограм, усі наведені сполуки є ізоструктурними.

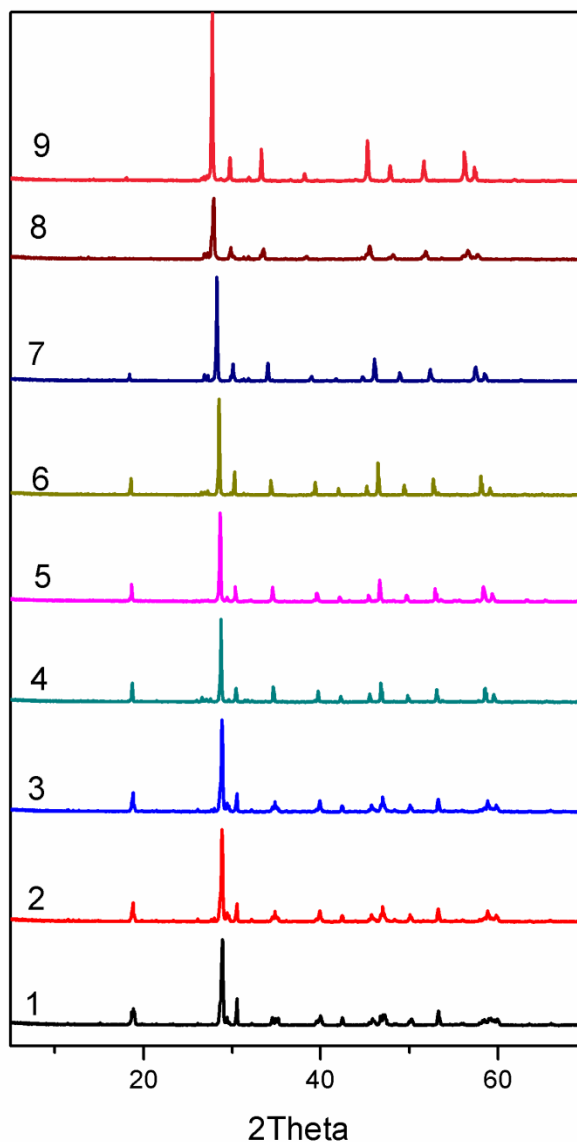


Рис.14. Рентгенограми твердих розчинів  $Sr_xBi_{1-x}(V_{1-x}Mo_x)O_4$  (де 1 -  $x = 0,01$ , а 9 -  $x = 0,9$ )

Рентгенограми серії твердих розчинів  $Ca_{1-x}Bi_xMo_{1-x}V_xO_4$  ( $0,05 \leq x \leq 0,90$ ) отриманих при 800 °С відповідають тетрагональній модифікації шесліту (пр.гр.  $I4_1/a$ ). У зв'язку із різницею в йонних радіусах ( $rBi^{3+}=1.17 \text{ \AA} > rCa^{2+}=1.12 \text{ \AA}$ , КЧ = 8;  $rV^{5+}=0.355 \text{ \AA} < rMo^{6+}=0.41 \text{ \AA}$ , КЧ = 4) спостерігається незначний зсув рефлексів при (004) та (200).

Усі профілі отриманих рентгенограм співпадають з літературними даними щодо картки кальцій молібдату з бази ICSD 85-545, крім того, жоден з дифракційних піків додатково не розщеплюється, і саме тому симетрія каркасу під час заміщення не знижується до моноклінної, як це відбувається у випадку заміщення на комбінацію одно- та тризарядних катіонів. Таким чином, робимо висновок про збереження шеелітового каркасу в усьому діапазоні заміщення при змішаному гетеровалентному заміщенню

У кристалічній структурі є одна змішана позиція для Bi/Ca катіонів з розподілом, заданим складом сполуки, і яка відповідає поліедр у тригональному додекаедру  $(\text{Ca/Bi})\text{O}_8$ . Міжатомні відстані  $(\text{Bi/Ca}) - \text{O}$  знаходяться в межах від 2,41(1) до 2,48(1) Å. Ці довжини зв'язків усереднені значенням між відомими для Ca-O та Bi-O і добре узгоджуються з даними для інших змішаних багатогранників(поліедрів)  $(\text{Bi/Ca})\text{O}_8$  для похідних шееліту.

Розупорядкування по катіонній позиції призводить до аналогічної ситуації в аніонній підгратці. Одна змішана позиція V/Mo має тетраедричне кисневе оточення, причому довжини зв'язків  $(\text{V/Mo})-\text{O}$  та кути  $\text{O}-(\text{V/Mo})-\text{O}$  узгоджуються з іншими спорідненими до шееліту структурами. Ізольовані тетраедри  $(\text{V/Mo})$  зв'язуються з багатогранниками (поліедрами)  $(\text{Bi/Ca})\text{O}_8$  лише через спільні вершини, тому кожен кристалографічно незалежний атом Оксигену оточений одним V/Mo і двома катіонами Bi / Ca.

### 3.2 Твердофазний синтез твердих розчинів $\text{Ca}_x\text{Vi}_{1-x}(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$ легованих європієм

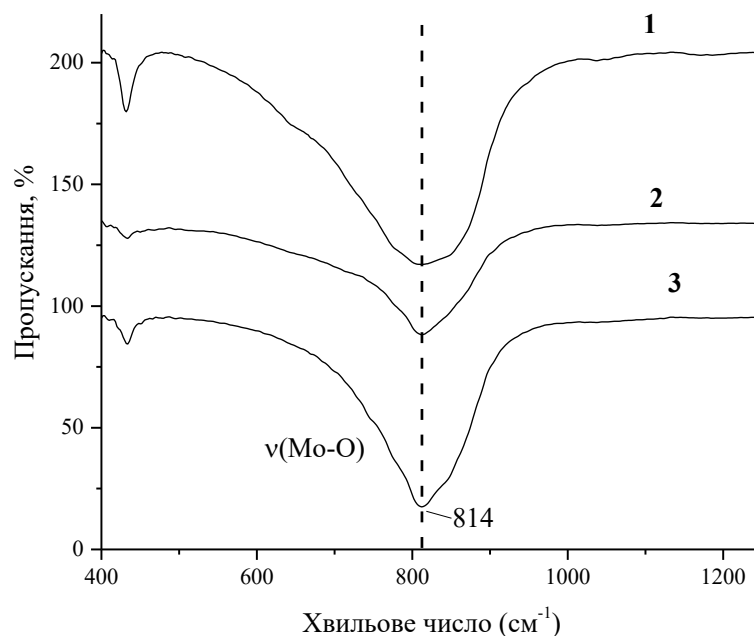
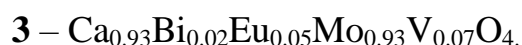


Рис. 15. ІЧ спектри (спікання при 800°C)



На рисунку 14 наведені ІЧ спектри оксидних систем легованих європієм (III). За результатами аналізу ІЧ спектрів, можна зробити висновок, що для всіх досліджених сполук спостерігається широка смуга поглинання в області 700-900  $\text{cm}^{-1}$ . Наявність цієї смуги остаточно вказує на те, що ванадатний, та молібдатний тетраедри по одній і тій же позиції статистично розупорядковані. Деформаційні коливання є малоінтенсивними і спостерігаються для усіх твердих розчинів в області 470  $\text{cm}^{-1}$ . Коливання на 814  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням зв'язку Mo-O. Зі складу зразків видно, що вміст молібдену зростає в ряду  $2 < 1 < 3$  і відповідно до цього можна прослідкувати, що інтенсивність смуги коливання в цій області зростає. Коливання ванадату

( $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ ) не спостерігаються через низьку інтенсивність і перекриття коливаннями молібдату.

За даними рентенофазового аналізу підтверджено ізоструктурність отриманих активованих європієм(III) похідних шеєліту.

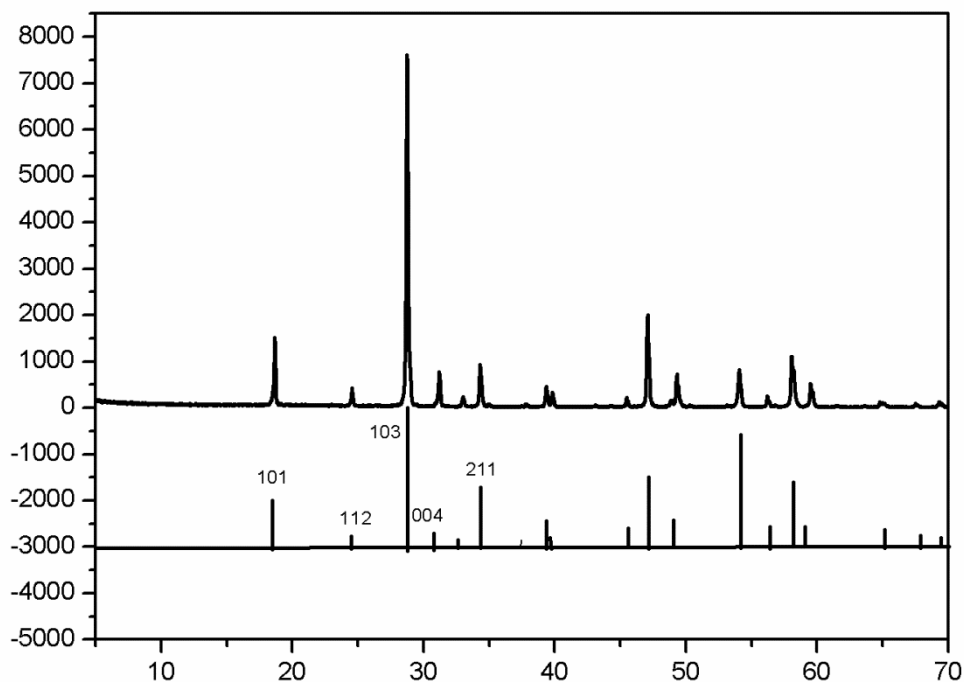


Рис. 16. Порівняння рентенограм  $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.05}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$  та  $\text{CaMoO}_4$

### 3.3 Фотолюмінесцентні властивості твердих розчинів

Синтезовані зразки  $\text{CaBiMoVO}_8:\text{Eu}$  виявляють червону фотолюмінесценцію при кімнатній температурі у випадку лазерного збудження з  $\lambda_{\text{зб}} = 473 \text{ нм}$ , яке є близьким за спектральним положенням з поглинальним переходом  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  в іонах  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектр люмінесценції для зразка, одержаного з розплаву, наведено на рис. 17.

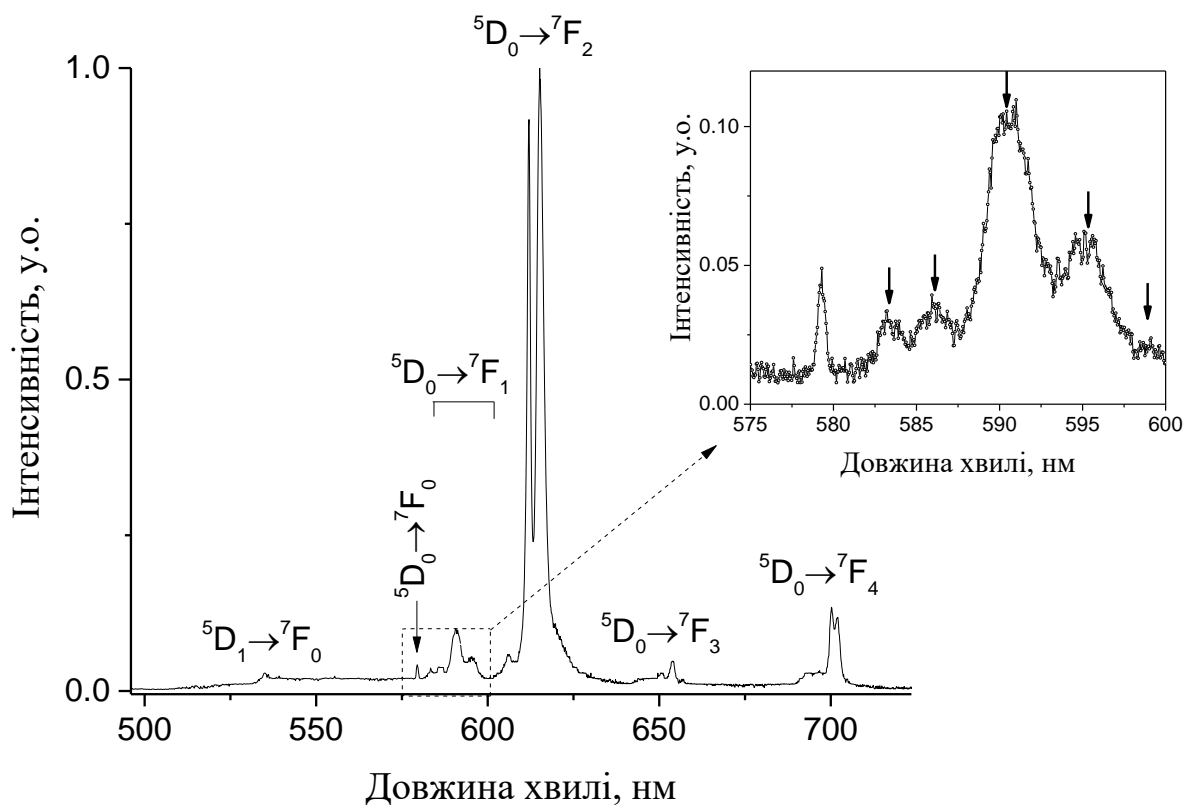


Рис. 17. Спектр люмінесценції зразка  $\text{CaBiMoVO}_8:1\% \text{Eu}$  синтезованого розчин-розплавним методом, одержаний при  $\lambda_{36} = 473 \text{ нм}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ; вставка: збільшена область переходів  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ .

Найбільш інтенсивними в спектрі люмінесценції є вузькі смуги, які лежать в області  $600 - 625 \text{ нм}$ . Ці смуги пов'язані із випромінювальними переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  в іонах  $\text{Eu}^{3+}$ . Зважаючи на те, що при переході електрона в межах фоболонки РЗЕ іонів (до них відносяться і переходи  ${}^5\text{D}_J \leftrightarrow {}^7\text{F}_J$  в іоні  $\text{Eu}^{3+}$ ) не змінюється парність, то всі  $f^N - f^N$  переходи в електродипольному наближенні в  $\text{Eu}^{3+}$  є забороненими [17]. Однак, якщо симетрія оточення буде низькою, то смуги електродипольних переходів можуть мати інтенсивність досить значну в порівнянні зі смугами магнітодипольних переходів. Останні є дозволені з погляду зміни парності. Таким чином, за рахунок несиметричності кристалічного поля навколо іона частково знімається заборона на перехід в електродипольному наближенні. Через це, такі переходи називають індукованими або вимушеними електронними переходами [17].

Електродипольні переходи  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  в іонах європію(III) одержали назву «надчутливі» - інтенсивність випромінювання при цих електронних переходах сильно залежить від симетрії оточення рідкісноземельного іона. Як бачимо зі спектрів випромінювання симетрія оточення іонів  $Eu^{3+}$  в зразку  $CaBiMoVO_8:1\%Eu$  повинна бути досить низькою, адже пікові інтенсивності смуг переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  є майже в 10 разів більшими за інтенсивності смуг магнітодипольних переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (рис. 17). Як правило для оцінки симетрії оточення європію використовують відношення інтегральних інтенсивностей – коефіцієнт асиметричності (асиметрії) –  $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ . Для спектра, представленого на рис.17 маємо  $R = 5,226/0,828 \approx 6,31$ . Згідно літературних даних [18], подібні значення  $R$  мають місце коли симетрія позиції  $Eu^{3+}$  є досить низькою (напр.,  $C_1$ ,  $C_2$  або  $C_s$ ). Тобто і в нашому випадку, незважаючи на те, що структура має мотив шееліту, симетрія оточення позицій іонів  $Eu^{3+}$  є низькою.

Розглянемо більш детально діапазон, де знаходяться смуги переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , які є магнітодипольними. Як бачимо зі вставки на рис. 17, в межах області зазначеного переходу можна виділити 5 смуг, положення яких позначено стрілками. Це значення перевищує максимальну кількість ліній, які можна одержати для переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  в іоні  $Eu^{3+}$  на одній кристал ографічній позиції, адже  $2J+1 = 3$  при  $J = 1$ . Тобто, в матриці  $CaBiMoVO_8$  існує дві принципово різні позиції для іонів європію(III). Найбільш ймовірно це позиції кальцію та бісмуту.

Присутність смуги, яка відповідає переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , який є забороненим (переходи між рівнями з  $J = 0$ ) вказує на те, що принаймні одна із зазначених позицій не є центросиметричною (для позиції відсутня операція симетрії - інверсія). Інтенсивність смуг люмінесценції, які пов'язані з переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  та  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  є досить низькою, як і в більшості сполук, легованих іонами  $Eu^{3+}$ .

Розглянемо люмінесцентні властивості серії зразків, синтезованих твердофазним методом. На рис. 18 наведено спектри люмінесценції, одержані

при збудженні на 290 та 473 нм. Перша довжина хвилі збудження лежить в області поглинання молібдатних груп  $\text{MoO}_4^{2-}$  в молібдаті кальцію [2-4], а друга – відповідає внутрішнім переходам в фоболонці іона  $\text{Eu}^{3+}$ [4]. Для зручності аналізу спектри рознесені по вертикальній осі, та нормовані на пікову інтенсивність переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  зразка  $\text{Ca}_{0,93}\text{Bi}_{0,02}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{O}_4$ .

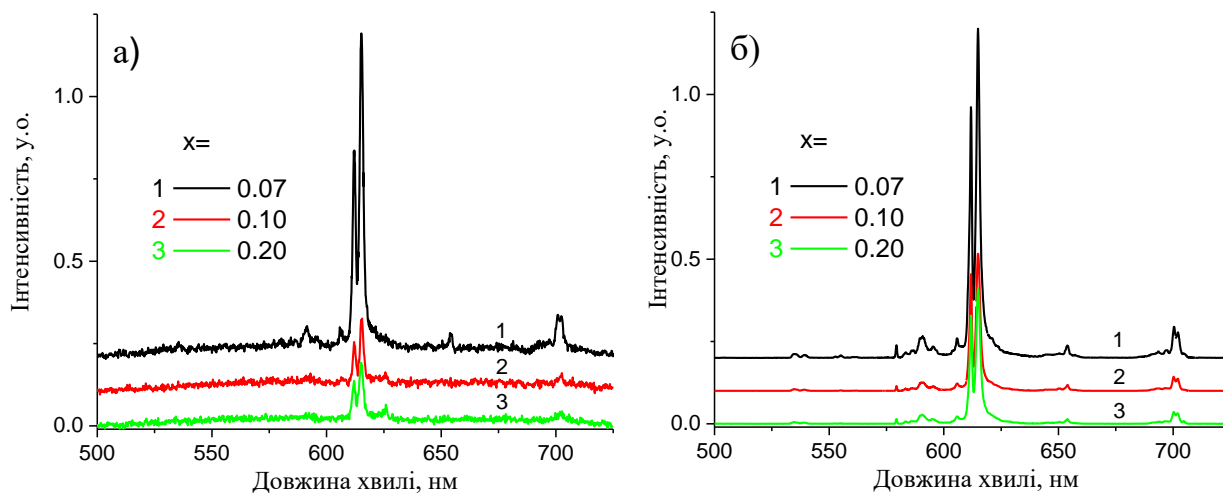


Рис. 18. Спектри люмінесценції зразків  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{x-0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ , одержаних методом твердофазного синтезу;  $\lambda_{\text{зб}} = 290$  нм (а) та 473 нм (б),  $T = 300$  К.

Як бачимо з рис. 18 а, при збудженні в області поглинання молібдатних груп матриці спостерігається переважно випромінювання, яке пов'язане з іонами  $\text{Eu}^{3+}$ . При цьому широка смуга малої інтенсивності, яка простягається від 500 до 725 нм і є своєрідним фоном для люмінесценції іонів Європію, пов'язана із випромінюванням матриці. Ця широка смуга, ймовірно, є суперпозицією випромінювання від таких структурних елементів як групи  $\text{MoO}_4^{2-}$  і  $\text{VO}_4^{3-}$ , а також іони бісмуту  $\text{Bi}^{3+}$ . Крім того, гетеровалентне заміщення (Са на  $\text{Bi}/\text{Eu}$ , Мо на V) повинно призводити до появи дефектів (наприклад, вакансії кисню), які також можуть формувати центри видимої фотолюмінесценції. Для встановлення природи цієї смуги люмінесценції необхідно провести детальніші дослідження зразків, зокрема таких, що не містять домішку  $\text{Eu}^{3+}$ . При прямому збудженні іонів  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{зб}} = 473$  нм)

спостерігається лише фотолюмінесценція, яка пов'язана з внутрішніми  $f^N-f^N$  переходами в цьому рідкісноземельному іоні.

За кімнатної температури та обраних довжинах хвиль збудження, найбільшу інтенсивність люмінесценції виявляють зразки з найменшим вмістом ванадію. При цьому збільшення кількості ванадію від 7 до 10 мол. % призводить до зменшення пікової інтенсивності переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  майже в 3 рази. Подальше збільшення до 20 мол. % слабо впливає на інтенсивність смуг люмінесценції. Така поведінка інтенсивності люмінесценції при збільшенні концентрації ванадію/бісмуту корелює зі спектрами збудження люмінесценції (рис.19). Дійсно, на обраних довжинах хвиль (290 та 473 нм) інтенсивності смуг в спектрах збудження є досить близькими для зразків з 10 та 20 мол. % ванадію (вставка на рис. 19).

Стосовно загального вигляду спектрів збудження та їх зміни при зростанні концентрації ванадію/бісмуту можна зазначити наступне. Для всіх досліджених зразків найбільш інтенсивна смуга в спектрі збудження лежить в області 240 – 300 нм. При цьому положення максимуму цієї смуги зміщується від 270 до 255 нм при збільшенні вмісту ванадію/бісмуту. На нашу думку цей ефект можна пояснити тим, що вказана смуга має дві компоненти: перша відповідає поглинанню молібдатних груп та має максимум при  $\approx 290$  нм, а друга компонента пов'язана з дозволеними електронними переходами  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  та має максимум при  $\approx 255$  нм. З більш довгохвильового боку смуги на 270 нм бачимо ще як мінімум 2 смуги з максимумами при 320 та 375 нм, які пов'язані з поглинанням іонами  $Vi^{3+}$  та групами  $VO_4^{3-}$ , відповідно [5]. Таким чином, можна стверджувати, що люмінесценція європію в  $Ca_{1-x}Vi_x-0,05Eu_{0,05}Mo_{1-x}V_xO_4$  ефективно збуджується через поглинання в структурних елементах матриці та шляхом переносу заряду від  $O^{2-}$  до іонів  $Eu^{3+}$ . В той же час, пряме збудження люмінесценції  $Eu^{3+}$  через поглинальні переходи  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ , та  ${}^7F_{0-2} \rightarrow {}^5D_1$  є менш ефективним з погляду подальшої люмінесценції цього рідкісноземельного іона в синтезованих зразках.

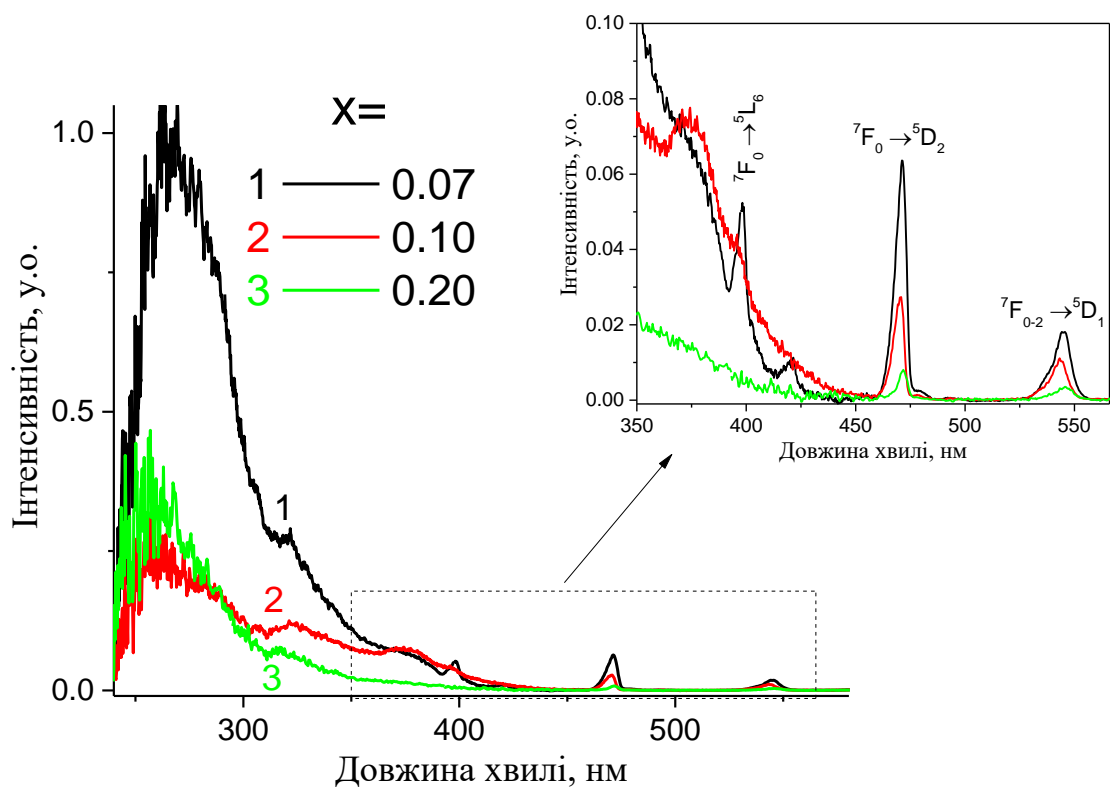


Рис.19. Спектри збудження люмінесценції зразків серії  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_{x-0.05}\text{Eu}_{0.05}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ , одержаних методом твердофазного синтезу;  $\lambda_p = 614,9 \text{ нм}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ .

Цікаво, що в області 360 – 450 нм є ділянки, де інтенсивність смуг збудження люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ca}_{0,9}\text{Bi}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$  є більшою ніж для зразка  $\text{Ca}_{0,93}\text{Bi}_{0,02}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{0,93}\text{V}_{0,07}\text{O}_4$ . Це дозволяє припустити, що варіюючи відносний вміст кальцію/бісмуту/європію та молібдену/ванадію можна знайти більш оптимальні, з погляду люмінесцентних властивостей, співвідношення між цими елементами в матриці ніж в синтезованих зразках. Домінування смуг переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  в спектрах люмінесценції досліджуваних зразків вказує на перспективи їх практичного застосування як червоних люмінофорів.

## ВИСНОВКИ

1. Для серії  $\text{Sr}_x\text{V}_{1-x}(\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_4$  одержаних в умовах твердофазної взаємодії показано формування ізоструктурних до шееліту твердих розчинів в межах  $x = 0,01 - 0,90$ .

2. Методом рентгенофазового аналізу та ІЧ спектроскопії показано, що для досліджених твердих розчинів спостерігається статистичне розупорядкування Са/Ві по катіонним та V/Mo по аніонним позиціям зі збереженням тетрагональної сингонії каркасу шееліту.

2. Люмінесценція європію(III) в  $\text{Ca}_{1-x}\text{V}_{x-0,05}\text{Eu}_{0,05}\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$  ефективно збуджується через поглинання в структурних елементах матриці та шляхом переносу заряду від  $\text{O}^{2-}$  до іонів  $\text{Eu}^{3+}$ .

### Список використаних джерел

1. Errandonea, D., & Ruiz-Fuertes, J. (2018). A brief review of the effects of pressure on wolframite-type oxides. *Crystals*, 8(2), 71.
2. Yamaura, J. I., & Hiroi, Z. (2019). Crystal structure and magnetic properties of the 5 d transition metal oxides  $\text{A Os O}_4$  (A= K, Rb, Cs). *Physical Review B*, 99(15), 155113.
3. Yang, X., Fernández-Carrión, A. J., Wang, J., Porcher, F., Fayon, F., Allix, M., & Kuang, X. (2018). Cooperative mechanisms of oxygen vacancy stabilization and migration in the isolated tetrahedral anion Scheelite structure. *Nature communications*, 9(1), 4484.
4. Бетехина А.Г, «Курс минералогии», под научн. ред. Б.И. Пирогова и Б.Б. Шкурского. М., 2008
5. Морозов В.А., «Структурные модуляции и их влияние на люминесцентные свойства в группах шеелита и пальмерита», Москва-2016.
6. Амірханов В.М., «Люмінесценція координаційних сполук лантаноїдів», навчальний посібник. Київ-2016.
7. Цибульський В.С., Капустяник В.Б., «Фото- і термостимульовані процеси в скінтіляційних матеріалах на основі апфіру, вольфраматів і молібдатів». Львів-2016.

8. Pang, L. X., Zhou, D., Qi, Z. M., Liu, W. G., Yue, Z. X., & Reaney, I. M. (2017). Structure–property relationships of low sintering temperature scheelite-structured  $(1-x)\text{BiVO}_4-x\text{LaNbO}_4$  microwave dielectric ceramics. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(10), 2695-2701.
9. Трунов В. К. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов / В. К. Трунов, В. А. Ефремов, Ю. А. Великодный – Ленинград: Наука, 1986. – 173 с.
10. Meert, K. W., Morozov, V. A., Abakumov, A. M., Hadermann, J., Poelman, D., & Smet, P. F. (2014). Energy transfer in Eu<sup>3+</sup> doped scheelites: use as thermographic phosphor. *Optics express*, 22(103), A961-A972.
11. Morozov, V. A., Mironov, A. V., Lazoryak, B. I., Khaikina, E. G., Basovich, O. M., Rossell, M. D., & Van Tendeloo, G. (2006). Ag<sub>1/8</sub>Pr<sub>5/8</sub>MoO<sub>4</sub>: An incommensurately modulated scheelite-type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4), 1183-1191.
12. Morozov, V., Arakcheeva, A., Redkin, B., Sinitsyn, V., Khasanov, S., Kudrenko, E., & Van Tendeloo, G. (2012). Na<sub>2/7</sub>Gd<sub>4/7</sub>MoO<sub>4</sub>: a modulated scheelite-type structure and conductivity properties. *Inorganic chemistry*, 51(9), 5313-5324.
13. Abakumov, A. M., Morozov, V. A., Tsirlin, A. A., Verbeeck, J., & Hadermann, J. (2014). Cation ordering and flexibility of the BO<sub>4</sub>–tetrahedra in incommensurately modulated CaEu<sub>2</sub>(BO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (B= Mo, W) Scheelites. *Inorganic chemistry*, 53(17), 9407-9415.
14. Morozov, V. A., Arakcheeva, A. V., Chapuis, G., Guiblin, N., Rossell, M. D., & Van Tendeloo, G. (2006). KNd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: a new incommensurate modulated structure in the scheelite family. *Chemistry of materials*, 18(17), 4075-4082.
15. Morozov, V., Arakcheeva, A., Redkin, B., Sinitsyn, V., Khasanov, S., Kudrenko, E., ... & Van Tendeloo, G. (2012). Na<sub>2/7</sub>Gd<sub>4/7</sub>MoO<sub>4</sub>: a modulated scheelite-type structure and conductivity properties. *Inorganic chemistry*, 51(9), 5313-5324.
16. Arakcheeva, A., Pattison, P., Chapuis, G., Rossell, M., Filaretov, A., Morozov, V., & Van Tendeloo, G. (2008). KSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, an incommensurately modulated and partially disordered scheelite-like structure. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(2), 160-171.
17. Morozov, V. A., Bertha, A., Meert, K. W., Van Rompaey, S., Batuk, D., Martinez, G. T., ... & Abakumov, A. M. (2013). Incommensurate Modulation and Luminescence in the CaGd<sub>2</sub>(1-x)Eu<sub>2x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(1-y)(WO<sub>4</sub>)<sub>4y</sub> (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1) Red Phosphors. *Chemistry of Materials*, 25(21), 4387-4395.
18. Гурвич А.М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны / А.М. Гурвич. – М.: Атомиздат. – 1976. – 152 с

19. Kröger F.A. Some Aspects of the Luminescence of Solids / F.A. Kröger. – New York: Elsevier, 1948. – P. 310.
20. Парфианович И.А. Люминесценция кристаллов / И.А. Парфианович. – Иркутск: Изд-во Иркут. Ун-та, 1988. – 248 с.
21. Виткоров Л.В. Кинетика радиолюминесценции вольфрамата кальция / Л.В. Виткоров, Н.А. Веселова, В.А. Ершова, [и др.] // ЖПС. – 1982. – 37(3). – С. 391-396.
22. Nagirnyi V. Excitonic and recombination processes in CaWO<sub>4</sub> and CdWO<sub>4</sub> scintillators under synchrotron irradiation / V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson [et al.] // Rad. Meas. – 1998. – V. 29 (3–4) – p. 247-250.
23. Grasser R, On the intrinsic nature of the blue luminescence in CaWO<sub>4</sub> / R. Grasser, A. Scharmann, K.-R. Strack // J. Lumin. – 1982. – V. 27(3). – p. 263-272.
24. Grasser R. Optical properties of CaWO<sub>4</sub> and CaMoO<sub>4</sub> crystals in the 4 to 25 eV region / R. Grasser, E. Pitt, A. Shramann [et al.] // Phys. Stat. Sol. b. – 1975. – V. 69. – P. 359-368.
25. Mürk V. A study of electron excitations CaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> single crystals / V. Mürk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. V. 9(1). – 249.
26. Nikl M. Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding / M. Nikl // Phys. Stat. Sol. A // 2000. – V. 178 (2). – p. 595-620.
27. Mikhailik V.B. Luminescence of CaWO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> and ZnWO<sub>4</sub> scintillating crystals under different excitations / V. B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. – P. 083523.
28. Itoh N. Materials modification by electronic excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham // Applied Surface Science. – 2000. – V. 168. – p. 186-193.
29. Benitez E.L. A surface recombination model applied to large features in inorganic phosphor efficiency measurements in the soft x-ray region / E.L. Benitez, D.E. Husk, S.E. Schnatterly, [et al.] // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 70. – 3256.
30. 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. – V. 46. – p. 253-263.
31. Groenink J.A. The luminescence of calcium molybdate / J.A. Groenink, C. Hakfoort, G. Blasse // Phys. Stat. sol. a. – 1979. – V. 54. – P. 477.

32. Terebilenko, K. V., Bychkov, K. L., Baumer, V. N., Slobodyanik, N. S., Pavliuk, M. V., Thapper, A., & Strelchuk, V. V. (2016). Structural transformation of  $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  solid solutions for light-driven water oxidation. *Dalton Transactions*, 45(9), 3895-3904.
33. Tokunaga, S., Kato, H., & Kudo, A. (2001). Selective preparation of monoclinic and tetragonal  $\text{BiVO}_4$  with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials*, 13(12), 4624-4628.
34. Luo, W., Li, Z., Yu, T., & Zou, Z. (2012). Effects of surface electrochemical pretreatment on the photoelectrochemical performance of Mo-doped  $\text{BiVO}_4$ . *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(8), 5076-5081.
35. Pusit Pookmanee, Suchanya Kojinok, Ratchadaporn Puntharod, Supaporn Sangsrichan & Sukon Phanichphant (2013) Preparation and Characterization of  $\text{BiVO}_4$  Powder by the Sol-gel Method, *Ferroelectrics*, 456:1, 45-54
36. Зуб В.Я., Амірханов В.М.  
«Інфрачервоната електронна спектроскопія неорганічних і координаційних сполук» Київ 2012, 272 с. ISBN: 978-966-439-503-5
37. Tanner P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tripositive europium and cerium / P. A. Tanner // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 5090-5101.
38. Studies of electronic excitations in  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{CdMoO}_4$  crystals using VUV synchrotron radiation / V. B. Mikhailik [et al.] // *Physica Status Solidi (B)*. – 2005. – V. 242. – P. R17-R19.
39. Excitation energy transfer to luminescence centers in  $\text{MII MoO}_4$  (MII= Ca, Sr, Zn, Pb) and  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  / D. A. Spassky [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 186. – P. 229-237.
40. Liu J. Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  / J. Liu, H. Lian, C. Shi // *Optical Materials*. – 2007. – V. 29. – P. 1591-1594.
41. Синтез та люмінесцентні властивості твердих розчинів  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$  / К. В. Тереміленко та ін. / *Укр. хім. журн.* – 2020. – Т. 86, № 11. – С. 3-12.