

УДК 546.776

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$

© 2023 г. Н. М. Кожевникова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Синтезирован люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$ в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в шеелитоподобной структуре (пр. гр. $C2/c$), изучены его спектрально-люминесцентные свойства. Полученный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: фазовые равновесия, система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, тройной молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X23010128, **EDN:** OUBGXO

ВВЕДЕНИЕ

В развитии современных технологий важной задачей является поиск путей синтеза материалов с улучшенными функциональными характеристиками. Ряд молибдатов и вольфраматов с неупорядоченной шеелитоподобной структурой, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, являются эффективными люминесцентными и лазерными материалами. Обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, они привлекают внимание исследователей благодаря уникальным оптическим свойствам и возможностям практического применения в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, лазерные устройства [1–19].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, в основном локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и ла-

зерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что способствует интенсивным теоретическим и экспериментальным исследованиям этой группы неорганических соединений [1–8, 14–16].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $\text{M}(\text{Ca})\text{SrLn}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$) [4, 14–19]. Люминесцентные и физико-химические свойства литиевых тройных молибдатов с шеелитоподобной структурой исследованы недостаточно. Возможность различных комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$ с шеелитоподобной структурой и исследование его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом Li_2MoO_4 , BaMoO_4 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Li_2CO_3 , BaO , Gd_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400–750°C с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Время про-

каливания при каждой температуре составляло 100–120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Рентгенограммы рассчитывали с использованием программ “Рентген”. Колебательные спектры поликристаллических образцов $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ с $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области (1.06 нм). Геометрия рассеяния – на отражение, разрешение 3–5 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Изотопозамещенные по литию (^6Li) образцы получали с использованием в качестве исходного реагента Li_2CO_3 с содержанием основного изотопа 90.5%.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры 10°C/мин, навеска 0.3–0.4 г.

Для введения различных концентраций ионов активаторов оксид гадолиния в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ эквимольно заменялся на оксид эрбия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. % Er_2O_3 .

Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ зарегистрированы при УФ-возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь), источник излучения – ксеноновая дуговая лампа ДКсШ 150-1М. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали лазерный диод InGaAs, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000 с погрешностью ± 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучено в области 400–900°C. В ограниченной двойной системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 1 : 5, построенных на шеелитовой основе [1, 2, 4, 14]. Двойные молибдаты $\text{LiR}(\text{MoO}_4)_2$ имеют неупорядоченную тетрагональную структуру шеелита (пр. гр. $I4_1/a$). Для $\text{LiR}_5(\text{MoO}_4)_8$ (пр. гр. $P\bar{1}$) характерна слоистая структура, построенная из слоев М-восьмивершинников ($\text{M} = 0.75\text{R} + 0.25\text{Li}$), соединяющихся по общим ребрам и имеющих общие вершины с обрамляющими их MoO_4 -тетраэдрами.

В системе $\text{BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован молибдат $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ с широкой областью гомогенности, принадлежащий к триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) [2, 15], в которой образуются с незначительными видоизменениями сотоподобные слои. Атомы Mo имеют тетраэдрическую координацию, атомы Gd располагаются в центре восьмивершинников, атомы Ba имеют координацию 10 и располагаются между слоями, образованными полиэдрами Mo и Gd [2, 14, 15].

Исследование системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах – $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Ba}(\text{MoO}_4)_2$ является эвтектической. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные разрезы, что позволило провести триангуляцию системы (рис. 1).

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $\text{BaMoO}_4\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ при 700–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокалывать реакционные смеси в течение 120–140 ч с промежуточной гомогенизацией.

В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ фазовые равновесия при 800°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами: $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_7\text{Gd}_5(\text{MoO}_4)_8\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8\text{--BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--LiGd}(\text{MoO}_4)_2$. С помощью РФА установлено, что в тройном молибдате $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ растворяется 17 мол. % BaMoO_4 , растворимость тройного молибдата в $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ не превышает 4 мол. %. Растворимость $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ составляет 11 мол. %, в $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ растворяется не более 9 мол. % $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$.

Рентгенограммы $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (рис. 2) индцированы в моноклинной сингонии с использованием параметров элементарной ячейки монокристалла $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$. Структура $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ расшифрована методом тяжелого атома с использованием трехмерной функции Патерсона и с последующими расчетами карт электронной плотности $\rho(xyz)$ и $\Delta\rho(xyz)$ для локализации более легких атомов O и Li. Уточнение структуры в анизотропном приближении с одновременным уточнением фактора заполнения позиций гадолиния привело к $R = 0.044$. Был рассчитан локальный баланс валентных усилий с учетом заполнения позиций. Полученные данные хорошо

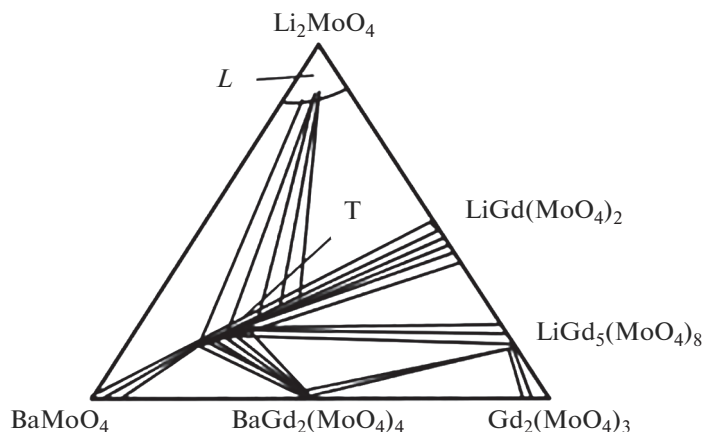


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 800°C (Т – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$).

согласуются со стехиометрическим составом соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, качество баланса валентности D_0 имеет значение 2.10% [2, 4]. Плавится $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ инконгруэнтно при 990°C , не претерпевая полиморфных превращений.

Молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ принадлежит к структурному типу моноклинно искаженного шеелита (пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$) в структуре которого реализуются сотоподобные слои из Gd-восьмивершинников, к обеим сторонам слоя присоединяются Mo-тетраэдры через общие кислородные вершины. Атомы лития в структуре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ занимают различные кристаллографические позиции, треть атомов лития статистически располагается по позициям редкоземельного элемента с к.ч. = 8. Оставшиеся 2/3 атомов лития локализованы в частной позиции на оси второго порядка с октаэдрической координацией по кислороду. При этом происходит упорядоченное или частичное упорядоченное заселение этих позиций, которое не приводит к новой сверхструктуре, хотя и возникает новая структура. Кристаллохимическая формула соединения записана в виде $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.8}\text{Gd}_{0.15})_2(\text{Gd}_{0.675}\text{Ba}_{0.075}\text{Li}_{0.25})_4(\text{MoO}_4)_8$ [2, 4]. Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ равны: $a = 5.238(1)$, $b = 12.758(2)$, $c = 19.151(2)$ Å, $\beta = 91.13(2)^\circ$, $V/Z = 639.1$ Å³. Соединение изоструктурно двойному молибдату бария-гадолиния $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [2, 4, 16].

Измеренные значения колебательных частот длинноволновой области ИК-спектров $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ приведены в табл. 1. Согласно результатам теоретико-группового анализа колебаний кристалла $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, из общего числа 144 мод, соответствующих полному колебательному представлению, только 24 нормальных колебания отвечают движениям атомов трех ка-

тионных подрешеток и описываются следующими неприводимыми представлениями:

– для катионов лития, расположенных на осях второго порядка (в октаэдрах),

$$\Gamma_{\text{Li}} = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u;$$

– для катионов бария и гадолиния на осях второго порядка (позиция M1)

$$\Gamma_{\text{M1}} = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u;$$

– для катионов лития, бария и гадолиния в общих позициях (позиция M2 в восьмивершинниках)

$$\Gamma_{\text{M2}} = 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u.$$

Эти колебания активны в ИК-спектрах поглощения или КР с соблюдением правила альтернативного запрета и должны иметь частоты ниже

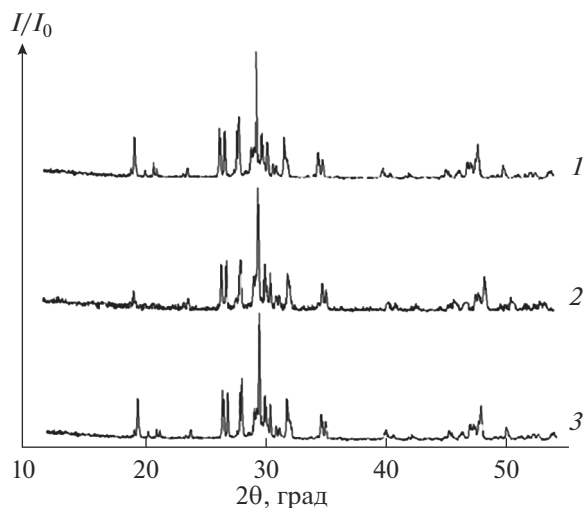


Рис. 2. Дифрактограммы: $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

Таблица 1. Частоты колебаний в длинноволновой области ИК-спектров поглощения

ν, cm^{-1}			Отнесение
${}^6\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$	${}^6\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$	
456	454	455	$\delta(\text{MoO}_4)$
418	416	417	$\delta(\text{MoO}_4)$
384	384	384	$\delta(\text{MoO}_4)$
352	350	344	$T_{\text{Li}} + T_{\text{Na}}$
325	319	319	T_{Li}
307	297	290	$T_{\text{Li}} + T_{\text{Na}}$
290	286	—	T_{Li}
—	265	265	$T_{\text{Mo}} + T_{\text{Ba}}$
263	258	258	T_{Li}
232	227	231	T_{Li}
—	—	216	T_{Na}
—	—	204	T_{Na}
186	186	—	$T_{\text{Mo}} + T_{\text{Ba}}$
164	—	164	R
156	156	156	R
90	92	90	T_{Ba}

500 cm^{-1} . Кроме того, в этой же области спектра должны наблюдаться 44 полосы, относящиеся к деформационным, либрационным и трансляционным колебаниям MoO_4 -групп [19, 20].

Зарегистрированные спектры ${}^6\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, ${}^6\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ в

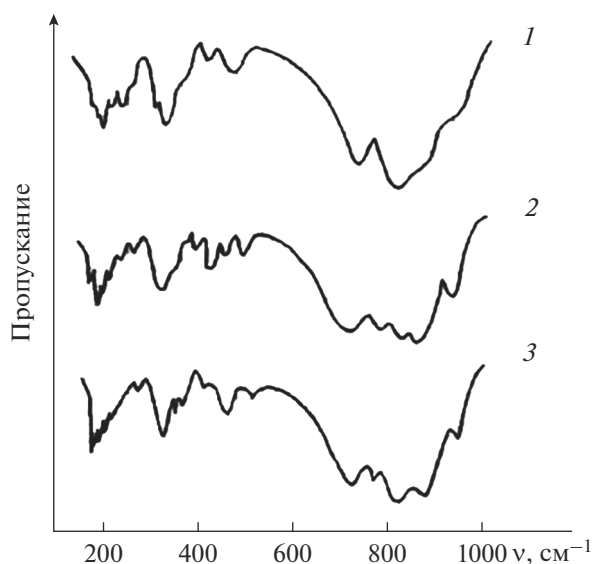


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

своей высокочастотной области ($950\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$) проявляют большое сходство (рис. 3). Полосы поглощения этой области спектра, относящиеся к валентным колебаниям MoO_4 -групп, плохо разрешены. Это является следствием реализации описанного способа размещения в кристалле катионов по кристаллографическим позициям и связанной с этим статистики в искажении тетраэдрических анионных группировок [2, 4, 13–19].

Определенный интерес представляет длинноволновая область спектров, т.к. именно здесь расположены частоты колебаний катионных подрешеток, позволяющие судить о характере распределения катионов по позициям кристаллической решетки. В области деформационных колебаний MoO_4 -групп и колебаний катионных подрешеток (ниже 500 cm^{-1}) в спектре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ зарегистрировано до 14 полос поглощения. Последнее намного меньше ожидаемого числа колебаний. Такие различия между результатами теоретико-группового анализа и экспериментально зарегистрированным числом колебаний обусловлены, по-видимому, незначительным расщеплением по фактор-группе внутренних (деформационных) и внешних колебаний MoO_4 -групп. В то же время спектры рассматриваемого соединения в данной области очень близки к спектрам двойного молибдата $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [2, 4, 20]. Это свидетельствует о том, что колебания катионных

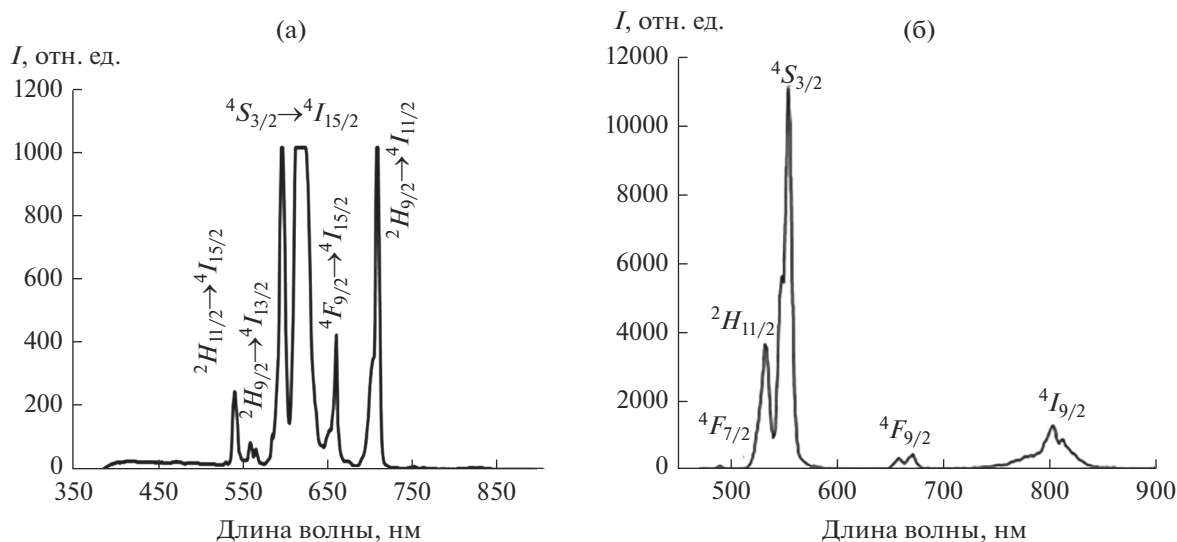


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (а), 977 нм (б).

подрешеток близки между собой и с деформационными колебаниями тетраэдров MoO_4 .

Частоты внешних колебаний MoO_4 -групп и колебаний подрешеток тяжелых катионов имеют примерно те же значения, что и в случае $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$.

К либрационным колебаниям MoO_4 -групп отнесены полосы с частотами 164 и 156 см^{-1} , к колебаниям атомов подрешетки бария — 90 см^{-1} . Трансляционные колебания молибдена перемешаны с колебаниями атомов подрешетки гадолиния и имеют частоты 265 и 186 см^{-1} .

Помимо этого, в длинноволновой области спектров исследованных соединений зарегистрированы две дополнительные полосы: 307–297 и 263–258 см^{-1} , демонстрирующие изотопический эффект. Отнесение полос колебаний атомов подрешеток щелочных элементов проведено по сдвигу полос при изотопозамещении по литию или при замене лития на натрий. Наиболее сильные сдвиги зафиксированы для двух групп полос поглощения: 325–319, 307–297, 290–286 см^{-1} и 263–258, 232–227 см^{-1} .

Первая группа полос отнесена к колебаниям катионов лития в октаэдрических позициях, а вторая — в восьмивершинниках. Именно среди этих групп и лежат две дополнительные по сравнению с $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ полосы спектра, что хорошо согласуется с известными данными по ИК-спектрам $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ [2, 4, 20].

Отнесение полос колебаний атомов лития проведено при замещении лития на натрий. При изоморфном замещении в ячейке одного атома Li на Na в ИК-спектрах появляются две новые полосы поглощения при 216 и 204 см^{-1} . Эти значения частот соответствуют колебаниям катионов натрия

в восьмивершинниках. Однако наряду с этим сохраняются полосы 263–258 и 232–227 см^{-1} в тех же позициях. В то же время снижается интенсивность полосы 352–344 см^{-1} и увеличивается интегральная интенсивность формирующейся группы полос в области 350–320 см^{-1} , что подтверждает распределение катионов лития и натрия по двум различным кристаллографическим позициям.

Легирование люминесцентного материала $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ ионами эрбия является эффективным способом воздействия на повышение интенсивности люминесценции ИК- и фотолюминофоров с шеелитоподобной структурой. Активация люминофоров ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую ап-конверсионную люминесценцию, позволяет повышать КПД оптических квантовых генераторов. Спектральный состав стационарной люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм определяется полосами, соответствующими оптическим переходам в ионах Er^{3+} (рис. 4а). Увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра. Наиболее простую и четко выраженную структуру имеют полосы излучения в области 590–610 нм, соответствующие переходу ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Слева и справа от этих зеленых полос наблюдаются более слабые полосы излучения в областях 535–538 и 556–560 нм, обусловленные переходами ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответственно. В красной области спектра происхождение полос обусловлено переходами ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, спектр которых простирается от 660

до 705 нм и имеет более сложную структуру, что связано с расщеплением возбужденного состояния $^4F_{9/2}$ на 5 мультиплетов.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$ обладает эффективной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции может быть объяснено следующим образом. В соответствии с известной схемой [7–15, 19] после двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм. На рис. 4б показан спектр антистоксовой люминесценции от 450 до 850 нм. Наблюдаются 4 интенсивные полосы около 531, 552, 660, 800 нм. Полосы 531 и 552 нм соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Излучение при 660 нм обусловлено переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, при 800 нм – $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Слабая синяя полоса при 490 нм связана с переходом $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, характерной чертой Er^{3+} является узость полос люминесценции. В процессе возбуждения антистоксовой люминесценции обычно происходит последовательное поглощение двух ИК-фотонов с одинаковой энергией, дающее последовательность переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней иона-активатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре (пр. гр. $C2/c$). Изучение люминесцентных характеристик показало, что увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ обладает эффективной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции может быть объяснено заселением возбужденных уровней $^4H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм.

Люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-

излучения в видимое, в цветных дисплеях, в био-медицинской диагностике, в оптической связи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. Кристаллоструктурное исследование тройных молибдатов состава $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ (R=Gd,Tm) // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 126–130.
3. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
4. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
5. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010122>
6. Кожевникова Н.М. Синтез ап-конверсионного люминофора в системе $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированного эрбием // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 181–188. doi: 1031857/S0002337X21010097
7. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
8. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
9. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
11. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
12. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.

13. *Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
14. *Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V.* Luminescence Materials Based on Re Molybdates // *J. Rare Earth*. 1991. V. 2. P. 845–849.
15. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция $Y_2O_3:Er^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
16. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.* Ап-конверсионный люминофор в системе Li_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Y_2(MoO_4)_3$, легированный эрбием // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 299–304.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20030082>
17. *Кожевникова Н.М.* Синтез и люминесцентные свойства люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ шеелитоподобной структуры // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 6. С. 650–654.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19060095>
18. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бармту К. (Barthou C.), Беналлул П. (Benalloul P.)* Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_2S:Er^{3+}$ и $Y_2O_3:Er^{3+}$ // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
19. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.* Люминесценция ионов Er^{3+} в кристаллах $Li_3BaCaGd_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ шеелитоподобной структуры // *Матер. Всерос. науч. конф. с международным участием “III Байкальский материаловедческий форум”*. Улан-Удэ. 2018. Т. 1. С. 18–19.
20. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В.* Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.