УДК 546.776

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ С ШЕЕЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2019 г. Н. М. Кожевникова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, Россия, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6 *e-mail: nicas@binm.bscnet.ru Поступила в редакцию 21.05.2018 г. После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

Методами рентгенографии и дифференциального термического анализа исследованы фазовые соотношения в субсолидусной области системы Li_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $La_2(MoO_4)_3$. Синтезирован тройной молибдат $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$, легированный ионами Er^{3+} , изучены его люминесцентные свойства, охарактеризованы ИК-спектры.

Ключевые слова: фазовые равновесия, субсолидусная область системы, рентгенография, колебательные спектры, люминесценция ионов Er^{3+}

DOI: 10.1134/S0002337X19060095

введение

Высокий интерес к представителям оксидных фаз, кристаллизующихся в структурном типе шеелита, обусловлен их уникальными свойствами: высокой химической и термической устойчивостью, низким тепловым расширением, высокой ионной проводимостью. Молибдаты и вольфраматы с шеелитоподобной структурой, содержащие шелочноземельные и редкоземельные элементы, благодаря возможности варьирования их физико-химических, оптических характеристик находят широкое применение в современных технологиях, таких как лазеры, оптические волокна, люминофоры, твердые электролиты [1-17]. В последние годы актуальна проблема создания многофункциональных люминофоров, обладающих люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является активация их ионами Er³⁺, способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [8-10, 14, 15]. В шеелитоподобных молибдатах и вольфраматах удается стабилизировать сочетание различных катионов с сохранением мотива структуры, что обеспечивает формирование трехмерных структур в виде слоев с требуемыми свойствами – оптическими, теплофизическими, электрическими, магнитными [3–7]. Реализация той или иной структурной разновидности зависит от природы катионов, входящих в состав соединения, их сочетания, размещения по структурным позициям, от заселенности этих позиций. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновению локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать свойства соединений со слоистыми структурами [1, 2, 7].

Цель настоящей работы — синтез люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Er^{3+} с шеелитоподобной структурой, изучение его спектральных и физико-химических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе Li₂MoO₄-BaMoO₄-La₂(MoO₄)₃ служили предварительно синтезированные твердофазным способом Li₂MoO₄, BaMoO₄ и La₂(MoO₄)₃ из Li₂CO₃, BaO, La₂O₃ и MoO₃. Исследование взаимодействия в системе Li₂MoO₄-ВаМоО₄-La₂(MoO₄)₃ выполняли в два этапа. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограняющих двойных системах Li₂MoO₄-La₂(MoO₄)₃ и $BaMoO_4 - La_2(MoO_4)_3$, система $Li_2MoO_4 - Ba(MoO_4)_2$ является эвтектической. На втором этапе изучали выявленные квазибинарные разрезы, что позволило провести триангуляцию системы (рис. 1). Наиболее подробно (через 1-2 мол. %) изучено вза-



T-Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈

Рис. 1. Фазовые соотношения в системе Li_2MoO_4 -Ва MoO_4 -La $_2(MoO_4)_3$ при 700°С.



Рис. 2. Рентгенограммы Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ (*1*), Li₃Ba₂-La₃(MoO₄)₈ (*2*), Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ (*3*).

имодействие по разрезу $BaMoO_4-LiLa(MoO_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$ при 680–700°С. Образцы отжигали при 400, 500, 550, 600, 650, 700°С с много-кратными промежуточными перетираниями через каждые 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 100–120 ч.

Синтез Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ проводили из реакционной смеси $3Li_2MoO_4 + 4BaMoO_4 + 3La_2(MoO_4)_3$. Для получения различных концентраций активатора оксид эрбия (3–5 мол. %) эквимолярно заменяли в молибдате лантана. 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 (Cu K_{α} -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ "Рентген". Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (Венгрия), скорость подъема температуры 10°С/мин, навеска 0.3–0.4 г.

Колебательные спектры образцов Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ и Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ зарегистрированы на ИК-фурье-спектрометре Varian 3100 FT-IR (приставка МНПВО). Образцы готовили в виде таблеток с КВг. Спектры люминесценции Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ при УФ-возбуждении ($\lambda_{воз6} = 365$ нм) записаны на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь), источник излучения – ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAsлазерный диод, $\lambda_{воз6} = 977$ нм. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для системы Li_2MoO_4 — $BaMoO_4$ — $La_2(MoO_4)_3$ квазибинарными разрезами являются: Li_2MoO_4 — $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$, $BaMoO_4$ — $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$, $BaLa_2(MoO_4)_4$ — $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$, $BaLa_2(MoO_4)_4$ — $LiLa_5(MoO_4)_8$, $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$ — $LiLa_5(MoO_4)_8$ и $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$ — $LiLa(MoO_4)_2$.

Фазовый анализ образцов, отожженных при 700°С, показал отсутствие в них исходных молибдатов лития, бария и лантана. Рентгенограмма Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ проявляла сходство в положениях и интенсивностях рефлексов с Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈, что подтвердило его принадлежность к структурному типу моноклинно искаженного шеелита, пр. гр. C2/c, Z = 2 (рис. 2). В структуре Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ реализуются сотоподобные слои из La-восьмивершинников, к обеим сторонам слоя присоединяются Мо-тетраэдры через общие кислородные вершины. Атомы лития 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 [2]. Атомы Ва имеют координацию 10 и находятся между слоями, образованными полиэдрами Мо и La.

Рентгенограмма Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ проиндицирована в моноклинной сингонии с использованием параметров элементарной ячейки монокристаллов Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈: a = 5.343(1), b == 12.963(2), c = 19.304(2) Å, $\beta = 91.26(1)^{\circ}$. Структура Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ расшифрована методом тяжелого атома с использованием трехмерной функции Патерсона и последующими расчетами карт электронной плотности $\rho(xyz)$ для локализации

v, cm^{-1}			Отнасациа
$Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$	Li ₃ Ba ₂ La ₃ (MoO ₄) ₈	Li ₃ Ba ₂ La ₃ (MoO ₄) ₈ :Er ³⁺	Отнесение
456	454	452	δ(MoO ₄)
417	416	417	$\delta(MoO_4)$
382	382	382	δ(MoO ₄)
324	319	319	TLi
290	287	288	TLi
265	265	265	TMo + TR
263	257	258	TLi
232	227	230	TLi
186	186	186	TMo + TR
164	164	164	R
156	156	156	R
90	91	90	TBa

Таблица 1. Частоты колебаний в длинноволновой области ИК-спектров поглощения Li₃Ba₂R₃(MoO₄)₈

более легких атомов О 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 согласуются со стехиометрическим составом соединения Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈, качество баланса валентности D_0 имеет значение 2.10% [2, 7]. Соединение Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ плавится инконгруэнтно при 935°C.

Измеренные значения колебательных частот длинноволновой области ИК-спектров Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈, Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ и Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈ приведены в табл. 1. Особенности строения Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ в зависимости от природы катионов изучены путем их сравнения с ИК-спектром изоструктурного соединения Li₃Ba₂Gd₃(MoO₄)₈, который в данной области очень похож (рис. 3) [7]. При проведении теоретико-группового анализа колебаний Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ применяли имеющиеся аналогии с ранее исследованными тройными молибдатами, кристаллизующимися в структурном типе слоистого шеелита с моноклинным искажением (пр. гр. C2/c) [7, 16, 17]. Теоретико-групповой анализ колебаний Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈ предполагает следующее распределение по неприводимым представлениям:

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

$$\Gamma \mathrm{Li} = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u$$

 – катионов бария и лантана на осях второго порядка (позиция М1)

$$\Gamma M1 = 1A_g + 2B_g + 1A_u + 2B_u$$

 – катионов лития, бария и лантана в общих позициях (позиция М2 в восьмивершинниках)

$$\Gamma M2 = 3A_{\varphi} + 3B_{\varphi} + 3A_{\mu} + 3B_{\mu}.$$

Эти колебания активны в ИК-спектрах поглощения и должны иметь частоты ниже 500 см⁻¹. ИК-спектры характеризуются большой шириной полос, которые перекрываются, являясь суперпозицией нескольких близкорасположенных линий [7, 18] (рис. 3). Кроме того, в этой же области спектра должны наблюдаться полосы, относящи-



Рис. 3. ИК-спектры $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$ (1), Li_3Ba_2 - $La_3(MoO_4)_8$ (2), $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Er^{3+} (3).



Рис. 4. Спектры люминесценции $Li_3Ba_2La_{2.85}$ - $Er_{0.15}(MoO_4)_8$ ($\lambda_{BO36} = 365$ нм) (a), $Li_3Ba_2La_{2.85}$ - $Er_{0.15}(MoO_4)_8$ ($\lambda_{BO36} = 977$ нм) (б).

еся к деформационным, либрационным и трансляционным колебаниям МоО₄-групп.

Зарегистрированные спектры исследованных соединений в своей высокочастотной (990– 660 см⁻¹) части не имеют заметных различий. 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 статистикой в искажении тетраэдрических анионных группировок. В области деформационных колебаний MoO_4 -групп и колебаний катионных подрешеток (ниже 500 см⁻¹) в спектре $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Er^{3+} зарегистрировано до 14 полос поглощения. В то же время спектры рассматриваемого соединения в данной области очень близки к спектру $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$. Это свидетельствует о том, что колебания катионных 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 $Li_3Ba_2Gd_3(MoO_4)_8$.

К либрационным колебаниям MoO_4 -групп отнесены полосы с частотами $164-156 \text{ см}^{-1}$, бария — $91-90 \text{ см}^{-1}$. Трансляционные колебания молибдена перемешаны с колебанииями атомов подрешетки редкоземельного элемента и имеют частоты $265 \text{ и } 186 \text{ см}^{-1}$. В длинноволновой области спектров исследованных соединений зарегистрированы две полосы — $232-227 \text{ и } 263-257 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к колебаниям катионов лития [7, 18].

Легирование люминесцентного материала $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Er³⁺ ионами эрбия является эффективным способом воздействия на повышение интенсивности люминесценции ИК- и фотолюминофоров с шеелитоподобной структурой. Активация люминофоров ионами Er³⁺, способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию, позволяет повышать КПД оптических квантовых генераторов. Спектральный состав стационарной люминесценции $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8$: Ег³⁺ при $\lambda_{BO36} = 365$ нм определяется полосами, соответствующими оптическим переходам в ионах Er³⁺ (рис. 4а). Увеличение содержания Er³⁺ 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, соответствующей 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 ${}^2H_{11/2} \rightarrow$ → ⁴ $I_{15/2}$ и ² $H_{9/2}$ → ⁴ $I_{13/2}$ соответственно. В красной области спектра происхождение полос обуслов-лено переходами ⁴ $F_{9/2}$ → ⁴ $I_{15/2}$, ² $H_{9/2}$ → ⁴ $I_{11/2}$, спектр которых простирается от 660 до 705 нм и имеет более сложную структуру, что связано с расщеплением возбужденного состояния ${}^{4}F_{9/2}$ на 5 мультиплетов.

Li₃Ba₂La_{2.85}Er_{0.15}(MoO₄)₈ обладает эффективной антистоксовой люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{воз6} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции могут быть объяснены следующим образом. В соответствии с известной схемой [9] после двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er³⁺ до уровня ⁴*F*_{7/2} в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней ${}^{4}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$, ${}^{4}I_{9/2}$, 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 при 850 нм. наоподаются 4 интенсивные полосы при 531, 552, 660, 800 нм. Полосы 531 и 552 нм соответ-ствуют переходам ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ и ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ в ионах Er³⁺. Излучение при 660 нм обусловлено переходом ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$, при 800 нм – переходом ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$. Слабая синяя полоса при 490 нм связана с переходом ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Характерной чертой Er³⁺ является узость полос люминесценции. В процессе возбуждения антистоксовой люминесценции обычно происходит последовательное поглощение двух ИК-фотонов с одинаковой энергией, дающее последовательность переходов электрона ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ и ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2}$. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может наблюдаться видимая люминесценция. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней иона-активатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получен люминофор $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$, 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.

Li₃Ba₂La₃(MoO₄)₈:Er³⁺ обладает эффективной антистоксовой люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{воз6} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции могут быть объяснено заселением возбужденных уровней ⁴ $H_{11/2}$, ⁴ $S_{3/2}$, ⁴ $F_{9/2}$, ⁴ $I_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
- Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. Кристаллоструктурное исследование тройных молибдатов состава Li₃Ba₂R₃(MoO₄)₈ (R = Gd,Tu) // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 3. С. 126–130.

- Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO₄: a Modulated Scheelite-Type Structure and Condactivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. doi 10.1021/ic300221m
- 4. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов Sm_{2-x}Eu_x(MoO₄)₃ // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. doi 10.7868/ S0044457X15010122
- Золотова Е.С., Рахманова М.И., Соколов В.В., Усков Е.М. Влияние висмута и кальция на интенсивность люминесцеции люминофора NaY_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 11. С. 1368–1371.
- Каминсий А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
- Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 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 // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
- 9. *Озель* Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
- Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Труды ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
- Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
- 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.
- Jiang Y., Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ and Tunable Photoluminescent Properties // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1865–1870. doi org/10.1016/j.optmat.2014.03.043
- Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений Y₂O₂S:Er³⁺ и Y₂O₃:Er³⁺ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
- 15. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция Y₂O₃:Er³⁺// Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. C. 64–69. doi 10.7868/S0002337X14010084
- Кожевникова Н.М. Синтез и изучение фазообразования в системах K₂MoO₄–SrMoO₄–R₂(MoO₄)₃, R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 714–717.
- Кожевникова Н.М. Синтез и исследование тройных молибдатов RbSrR(MoO₄)₃ (R = Nd, Sm, Eu, Gd) шеелитоподобной струкуры /// Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 3. С. 328–331. doi 10.7868/ S0044457X13020116
- Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.