

УДК 546.776

АП-КОНВЕРСИОННЫЙ ЛЮМИНОФОР В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, ЛЕГИРОВАННЫЙ ЭРБИЕМ

© 2020 г. Н. М. Кожевникова¹, *, С. Ю. Батуева¹

¹Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 04.06.2019 г.

После доработки 06.09.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ по разрезам, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ на разрезе $\text{BaMoO}_4\text{--LiY}(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр. гр. $C2/c$). Легированием ионами Er^{3+} $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ получен ап-конверсионный люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$, обладающий эффективной антистоксовой люминесценцией в области 530–850 нм при возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа, ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: фазовые равновесия, тройной молибдат, люминесценция ионов эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X20030082

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы со слоистой шеелитоподобной структурой, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, привлекают внимание исследователей благодаря возможностям их практического применения в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, лазерные устройства [1–7].

В последние годы актуальна проблема создания многофункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является активация их ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [7–19]. В шеелитоподобных молибдатах и вольфраматах удается стабилизировать сочетание различных катионов и нетипичные координационные полиэдры, метастабильные полиморфные формы трехмерных структур в виде слоев [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 спектральные свойства соединений со слоистыми структурами [7–21].

Цель настоящей работы – синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8\text{:Er}^{3+}$ со слоистой шеелитоподобной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом Li_2MoO_4 , BaMoO_4 и $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ из Li_2CO_3 , BaO , Y_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400–650°C с многократными промежуточными перетираниями через каждые 20–30 ч. Время обжига 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

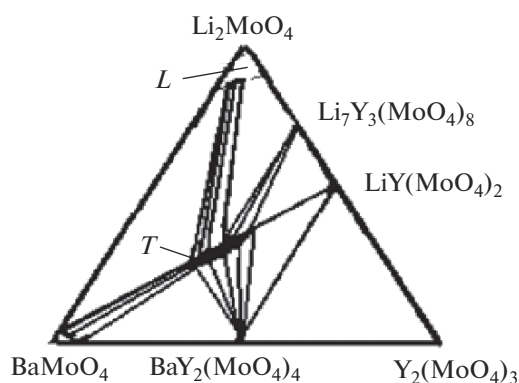


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе Li_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 700°C , T – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$.

оставался неизменным при двух последовательных отжигах.

Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ “Рентген”.

Колебательные спектры поликристаллических образцов $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм . Геометрия рассеяния – на отражение, разрешение $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с КВт. Изотопозамещенные по литию (^6Li) образцы готовили с использованием в качестве исходного реагента Li_2CO_3 с содержанием основного изотопа 90.5% .

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе QD-103 фирмы MOM, скорость подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, навеска $0.3\text{--}0.4\text{ г}$.

Для введения различных концентраций иона-активатора оксид иттрия в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ эквивалентно заменялся на оксид эрбия. Таким способом были получены образцы люминофора, $1\text{--}6\text{ мол. \% Er}_2\text{O}_3$.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе Li_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ изучено в области $400\text{--}900^\circ\text{C}$. В ограниченной двойной системе Li_2MoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ установлено образование молибдатов составов $1 : 1, 7 : 3$, построенных на шеелитовой основе [1, 3]. Двойной молибдат $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ имеет неупорядоченную тетрагональную структуру шеелита (пр. гр. $I4_1/a$). Для $\text{Li}_7\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (пр. гр. $P\bar{1}$) характерна слоистая структура, построенная из слоев М-восьмивершинников ($M = 0.75\text{Y} + 0.25\text{Li}$), соединяющихся по общим ребрам и имеющих общие вершины с обрамляющими их MoO_4 -тетраэдрами.

В системе BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован молибдат $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ с широкой областью гомогенности, принадлежащий к триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$) [3], в которой образуются с незначительными видоизменениями сотоподобные слои. Атомы Мо имеют тетраэдрическую координацию, атомы Y располагаются в центре восьмивершинников, атомы Ва имеют координацию 10 и располагаются между слоями, образованными полиэдрами Мо и Y [3, 15, 16].

Исследование системы Li_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах Li_2MoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ и BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, система Li_2MoO_4 – BaMoO_4 является эвтектической. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные разрезы, что позволило провести триангуляцию системы (рис. 1).

Наиболее подробно (через $1\text{--}2\text{ мол. \%}$) изучено взаимодействие на разрезе BaMoO_4 – $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ при $650\text{--}700^\circ\text{C}$. Для достижения равновесия необходимо отжигать реакционные смеси в течение $120\text{--}140\text{ ч}$ с промежуточной гомогенизацией.

В системе Li_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ фазовые равновесия при 700°C характеризуются следующими квазибинарными разрезами: Li_2MoO_4 – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_7\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$, BaMoO_4 – $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ – $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ – $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$. Методом РФА установлено, что в тройном молибдате $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ растворяется $18\text{ мол. \% BaMoO}_4$, растворимость тройного молибдата в $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ не превышает 5 мол. \% . Растворимость $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ в $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ составляет 12 мол. \% , в $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ растворяется не более $10\text{ мол. \% Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$.

Рентгенограмма $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (рис. 2) индиферирована 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 последующими расчетами карт электронной плотности $\rho(xyz)$ и $\Delta\rho(xyz)$ для локализации более легких атомов O и Li [2]. 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 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, качество баланса валентности D_0 имеет значение 2.10% [2, 3]. Плавится $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ инконгруэнтно при 960°C , не претерпевая полиморфных превращений.

Молибдат $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ принадлежит к структурному типу моноклинно искаженного шеелита, пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$, в структуре которого реализуются сотоподобные слои из Y-восьмивершинников, к обеим сторонам слоя присоединяются Mo-тетраэдры через общие кислородные вершины. Соединение изоструктурно двойному молибдату $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ [1–3]. Атомы лития в структуре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ 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 частично упорядоченное заселение этих позиций, которое не приводит к новой сверхструктуре, хотя и возникает новая структура. Кристаллохимическая формула соединения записана в виде: $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_2(\text{Y}_{0.675}\text{Ba}_{0.075}\text{Li}_{0.25})_4(\text{MoO}_4)_8$ [2]. Параметры элементарной ячейки $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$: $a = 5.189(1)$, $b = 12.694(2)$, $c = 19.109(2)$ Å, $\beta = 91.57(2)^\circ$, $V/Z = 629.1$ Å³.

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

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

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

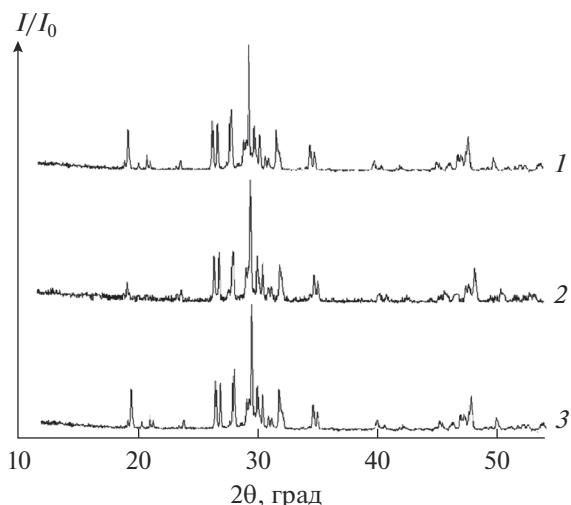


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

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

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

– катионов лития, бария и иттрия 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 500 см^{-1} . Кроме того, в этой же области спектра должны наблюдаться 44 полосы, относящиеся к деформационным, либрационным и трансляционным колебаниям MoO_4 -групп [3, 22].

Зарегистрированные спектры $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ в своей высокочастотной области ($950\text{--}650\text{ см}^{-1}$) проявляют большое сходство со спектром $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (рис. 3). Полосы поглощения этой области спектра, относящиеся к валентным колебаниям MoO_4 -групп, плохо разрешены. Это является следствием реализации описанного способа размещения катионов в кристалле по кристаллографическим позициям и связанной с этим статистикой в искажении тетраэдрических анионных группировок [2, 18].

В области деформационных колебаний MoO_4 -групп и колебаний катионных подрешеток (ниже 500 см^{-1}) в спектре $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ 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

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

$\nu, \text{см}^{-1}$			Отнесение
${}^6\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$	${}^7\text{Li}_2\text{NaBa}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$	$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$	
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}

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]. Это свидетельствует о том, что колебания катионных подрешеток близ-

ки 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 иттрия и имеют частоты 265 и 186 см^{-1} .

Помимо этого, в длинноволновой области спектров 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, вторая — в восьмивершинниках. Именно в этих группах и лежат две дополнительные по сравнению с $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ полосы спектра, что хорошо согласуется с известными литературными данными по ИК-спектрам $\text{LiLn}(\text{MoO}_4)_2$ [2, 3].

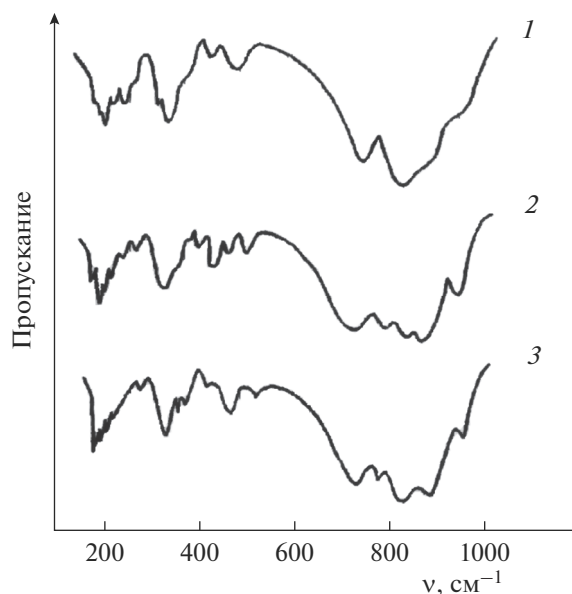


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ (1), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ (2), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ (3).

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 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8$ ионами эрбия является эффективным способом повышения интенсивности люминесценции ИК- и фотолуминофоров с шелитоподобной структурой. Активация люминофоров ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию, позволяет повысить КПД оптических квантовых генераторов. Спектральный состав стационарной люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ 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 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Слева и справа от этих “зеленых” полос наблюдаются более слабые полосы излучения в областях 535–538 и 556–560 нм, обусловленные переходами ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ соответственно. В красной области спектра происхождение полос обусловлено переходами ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, спектр которых простирается от 660 до 705 нм и имеет более сложную структуру, что связано с расщеплением возбужденного состояния ${}^4\text{F}_{9/2}$ на 5 мультиплетов.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$ обладает эффективной антистоксовой 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 [13] после двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня ${}^4\text{F}_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней ${}^4\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм. На рис. 4б показан спектр антистоксовой

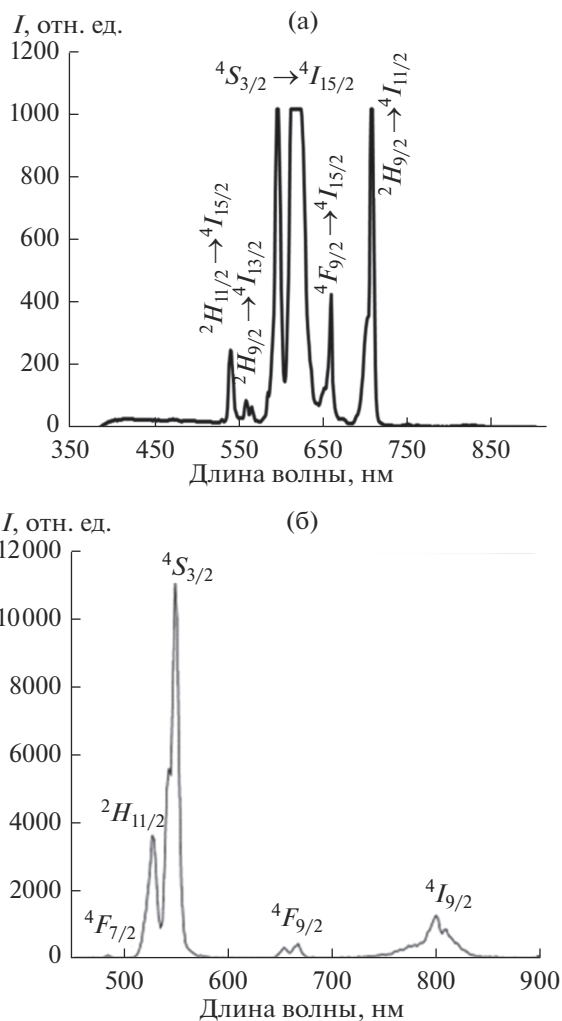


Рис. 4. Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (а), $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм (б).

люминесценции от 450 до 850 нм. Наблюдаются 4 интенсивные полосы около 531, 552, 660, 800 нм. Полосы 531 и 552 нм соответствуют переходам ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Излучение при 660 нм обусловлено переходом ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, при 800 нм – переходом ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Слабая синяя полоса при 490 нм связана с переходом ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, 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 ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$. 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 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$, 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.

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ обладает эффективной антистоксовой 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.

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.
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. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
4. Basovich O.M., Khaikina E.G., Solodovnikov S.F et al. Phase formation in the Systems $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln = La, Nd, Dy, Er) and Properties of Triple Molybdates $\text{LiKLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 1580–1588.
5. Басович О.М., Хайкина Е.Г. Закономерности образования шеелитоподобных тройных молибдатов $\text{LiMLn}_2(\text{MoO}_4)_4$ // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1180–1184.
6. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. Новые семейства литийсодержащих тройных молибдатов и стабилизирующая роль в их структурообразовании // Докл. академии наук. 2007. Т. 416. № 1. С. 60–65.
7. Кожевникова Н.М. Синтез и исследование люминесцентных свойств люминофора $\text{Li}_3\text{BaCaY}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ со слоистой шеелитоподобной структурой // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 417–421.
8. 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>
9. 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.
10. Золотова Е.С., Рахманова М.И., Соколов В.В., Усков Е.М. Влияние висмута и кальция на интенсивность люминесценции люминофора $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 11. С. 1368–1371.
11. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
12. 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.
13. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
14. 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.
15. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
16. 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.
17. Jiang Y., Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and Tunable Photoluminescent Properties // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1865–1870. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.043>
18. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
19. Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
20. Кожевникова Н.М. Синтез и изучение фазообразования в системах $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$, R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 714–717.
21. Кожевникова Н.М. Синтез и исследование тройных молибдатов $\text{RbSrR}(\text{MoO}_4)_3$ (R = Nd, Sm, Eu, Gd) шеелитоподобной структуры // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 3. С. 328–331. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13020116>
22. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.