

УДК 546.776

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ШЕЕЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

© 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 03.10.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Изучены фазовые отношения в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  по разрезам методами рентгенографического и дифференциального термического анализов, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр.гр.  $P2_1/n$ ). Легированием ионами  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$   $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением ( $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

**Ключевые слова:** система, фазовые равновесия, тройной молибдат, люминофор  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , ап-конверсионная люминесценция ионы эрбия и иттербия

DOI: 10.31857/S0002337X23050081, EDN: ANSLBA

### ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, структуры которых производны от шеелита, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–3].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, являются актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [4–19].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелоч-

ноземельных 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, возникновению локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что определяет интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1–3, 9, 16, 17].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений  $\text{M}(\text{Ca})\text{SrLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) [8, 16]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного

молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  с шеелито-подобной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  служили предварительно полученные твердофазным способом  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  из карбонатов  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , триоксида молибдена  $\text{MoO}_3$  квалификации “ч. д. а.”, оксидов гадолия и эрбия (с содержанием основного компонента не менее 99.99%). Соединения  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  прокаливали в течение 10 ч при  $400^\circ\text{C}$ , оксиды редкоземельных элементов — в интервале температур  $400\text{—}700^\circ\text{C}$ . Синтез  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проводили из реакционной смеси молибдатов цезия, бария и гадолия  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 2\text{BaMoO}_4 + \text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , которую прокаливали в интервале температур  $500\text{—}850^\circ\text{C}$  с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 80–120 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 на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Дифрактограммы рассчитывали с использованием программ “Рентген”.

ИК- и КР-спектры поликристаллических образцов  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  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 обратного рассеяния, разрешение  $3\text{—}5\text{ см}^{-1}$ ). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды  $^{92}\text{MoO}_3$  и  $^{100}\text{MoO}_3$  с содержанием основного изотопа не менее 95%.

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

Для введения различных концентраций ионов активаторов оксид гадолия в  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  эквимолярно заменяли на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 1–9 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия —  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,

$\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  — измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод с  $\lambda_{\text{возб}} = 977\text{ нм}$  ( $0.5\text{ Вт}/\text{см}^2$ ). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}\text{—Er}^{3+}$  представлена в работе [20]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна  $1\text{ см}^2$ ). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась с помощью как сферы, так и термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр НС13 с измеренной мощностью. Энергетический выход люминофора определялся как отношение излученной мощности к поглощенной ( $P_{\text{em}}/P_{\text{abs}}$ ). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Время жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  определяли в люминофоре с максимальным значением  $B_{\text{en}} = 0.39\%$  при переходах между уровнями  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  изучали методом перекрещивающихся разрезов в области  $500\text{—}850^\circ\text{C}$ . Исследование системы проводили в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающихся двойных системах. В ограничивающихся двойных системах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4$  и  $\text{BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  в исследуемом интервале температур образуются соединения состава 1 : 1. Двойные молибдаты  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуются наличием узкой области гомогенности (не более 2 мол. %), для  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  область гомогенности составляет ~ 10 мол. %. Двойной молибдат  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ , изоструктурный  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллизующийся в ромбической сингонии, плавится инконгруэнтно при температуре  $1100^\circ\text{C}$ .

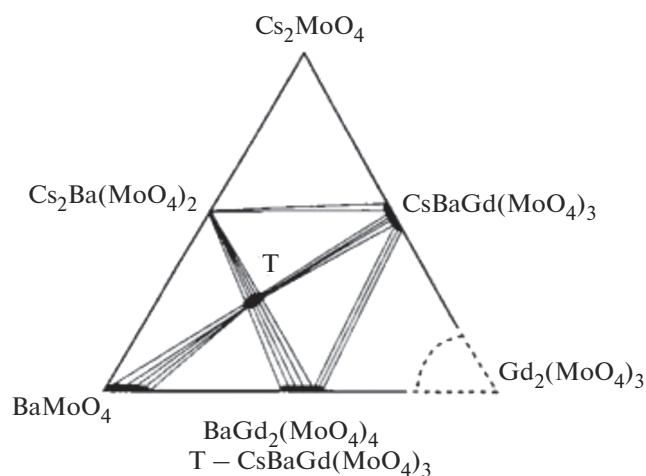


Рис. 1. Фазовые отношения в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  при  $800^\circ\text{C}$ .

В системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$  получено соединение  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  со структурой пальмиерита (структурный тип  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ ), температура плавления которого  $910^\circ\text{C}$ .  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и плавится конгруэнтно при  $1020^\circ\text{C}$  [1, 9].

Анализ фазового состава образцов, соответствующих точкам пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, показал, что в интервале температур  $650$ – $700^\circ\text{C}$  появляются малоинтенсивные рефлексы новой фазы – тройного молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ . С увеличением температуры до  $750$ – $800^\circ\text{C}$  скорость взаимодействия возрастает, при  $850^\circ\text{C}$   $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  получен в однофазном состоянии (время прокаливания 120 ч). На основании данных РФА и ДТА отожженных и закаленных образцов установлено, что фазовые соотношения в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  при  $850^\circ\text{C}$  характеризуются шестью разрезами:  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{BaMoO}_4$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 1). Дальнейшее повышение температуры выше  $900^\circ\text{C}$  нецелесообразно, т.к. при  $910^\circ\text{C}$   $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  начинает распадаться по перитектической реакции [1, 9].

Рентгенографическое исследование  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  показало, что тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ) и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий на рентгенограмме с  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2

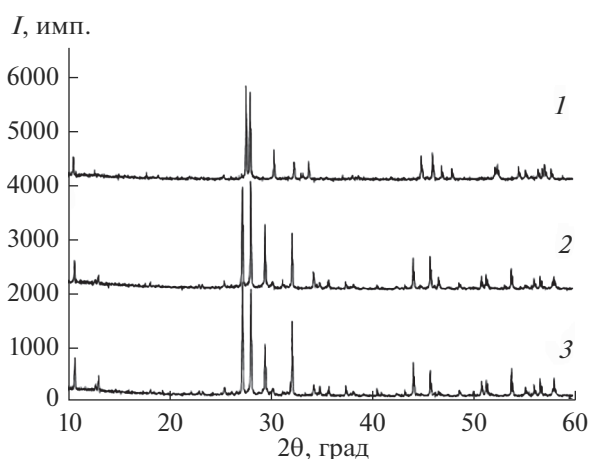


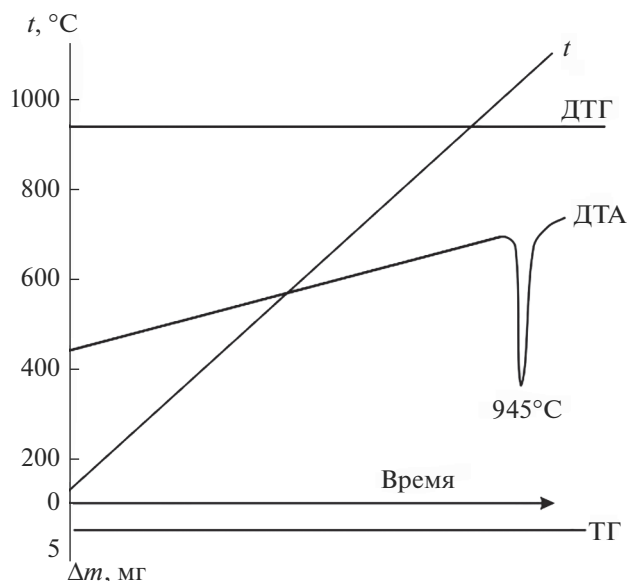
Рис. 2. Рентгенограммы  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

приведены рентгенограммы  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ . Рентгенограммы  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проиндексированы в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ). Соединения изоструктурны между собой, а также двойному молибдату  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  и принадлежат к структурному типу моноклинно искаженного шеелита. Рентгенограмма  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проиндексирована с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.076(4)$ ,  $b = 11.873(3)$ ,  $c = 15.911(2)$  Å,  $\beta = 86.71^\circ$ . Структура  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  может рассматриваться как продукт гетероэвалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме:  $2\text{Ba} = \text{Cs}^+ + \text{Gd}^{3+}$ .

Тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  плавится инконгруэнтно при  $945^\circ\text{C}$  не претерпевая полиморфных превращений (рис. 3).

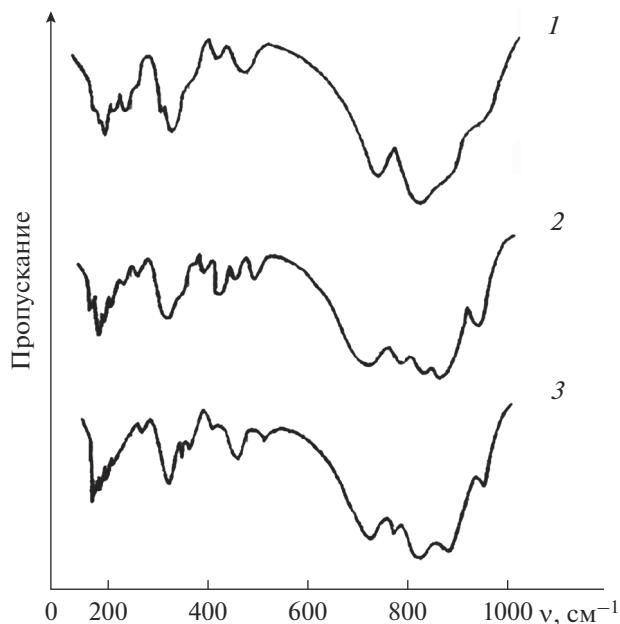
На разрезе  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  фиксируется незначительная область гомогенности на основе  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ , растворимость  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  в  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  при  $800^\circ\text{C}$  не превышает 3 мол. %. На разрезах с участием тройного молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  растворимость составляет 6–8 мол. %. В молибдате бария растворятся до 11 мол. %  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , со стороны двойного молибдата  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  область гомогенности фиксируется в пределах 12–13 мол. %, в  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  растворяется 3–4 мол. %  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ .

ИК- и КР-спектры  $\text{MBaLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Sm}$ )  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$  приведены на рис. 4 и в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний  $\text{BaMoO}_4$  и их отнесение к внутренним колебаниям групп  $\text{MoO}_4$  и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям групп  $\text{MoO}_4$ , R и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла T).


 Рис. 3. Результаты термического анализа  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ .

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров  $\text{BaMoO}_4$  и  $\text{MBaLn}(\text{MoO}_4)_3$ , позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия объяснимы изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей  $\text{Mo}-\text{O}$  при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре  $\text{BaMoO}_4$ . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп  $\text{MoO}_4$ , полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп  $\text{MoO}_4$  [9, 16, 21].

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний  $\text{MoO}_4$ -групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты не чувствительны к изотопозамещению по молибдену, практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам  $\text{BaMoO}_4$ . Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теории. Соответствующие частоты в ряде случаев испытывают изотопический эффект и претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях  $\text{MBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  в равной степени участвуют все катионы. Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.


 Рис. 4. ИК-спектры  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

Образцы люминофора составов  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  обладают способностью преобразовывать возбуждающее излучение в видимый свет (рис. 5). Ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения [14]. Ап-конверсионная люминесценция в редкоземельных ионах возникает как в результате процессов, протекающих внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии.

Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния ионов эрбия акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [9–14, 17, 18].

Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм) в спектрах ап-конверсионной люминесценции может быть объяснено следующим образом. После двухстадийного последовательного возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  до уровня  $^4F_{7/2}$  в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней

**Таблица 1.** Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, RbBaSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, BaMoO<sub>4</sub>

v, см <sup>-1</sup>										Отнесение
CsBaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				RbBaSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		CsBaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>		BaMoO <sub>4</sub>		
КР		ИК		КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
<sup>92</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo	<sup>92</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo							
946	944			935		935	933	891		v <sub>1</sub>
929	927	926	924	919	918	915				
886	885			896		895				
869	869			868			854			
840	836	845	840	837	843	842		838	830	v <sub>3</sub>
823	817			816		813				
804	796			804	801	803		792		
782	768			774	760	771				
756	748			749		748				v <sub>2</sub>
				736		737	738			
706	705	703	698			705				
					682		686			
					456		474			v <sub>4</sub>
		427	426		418		430		371	
384	384			385	386	383				
		375	374	366	354	365	372	360		
								346		v <sub>2</sub>
332	331	329	325		327			325	324	
323	320			322	300	321	320			
		309	305				309	292		
		284	284	286	286	285	285			v <sub>4</sub>
		262	262							
				229		228	224			
	202				210					
		187	187		189			189		R
										T
203	177			170		170	168			R
	155	157	157	144	146	145	149	143	154	
		138	138		140	139	137	136		
175		132	—	128		129	131			
155		125	125		127	126				R
										R
101	101			105		103		107		
					78	77		79		
										T

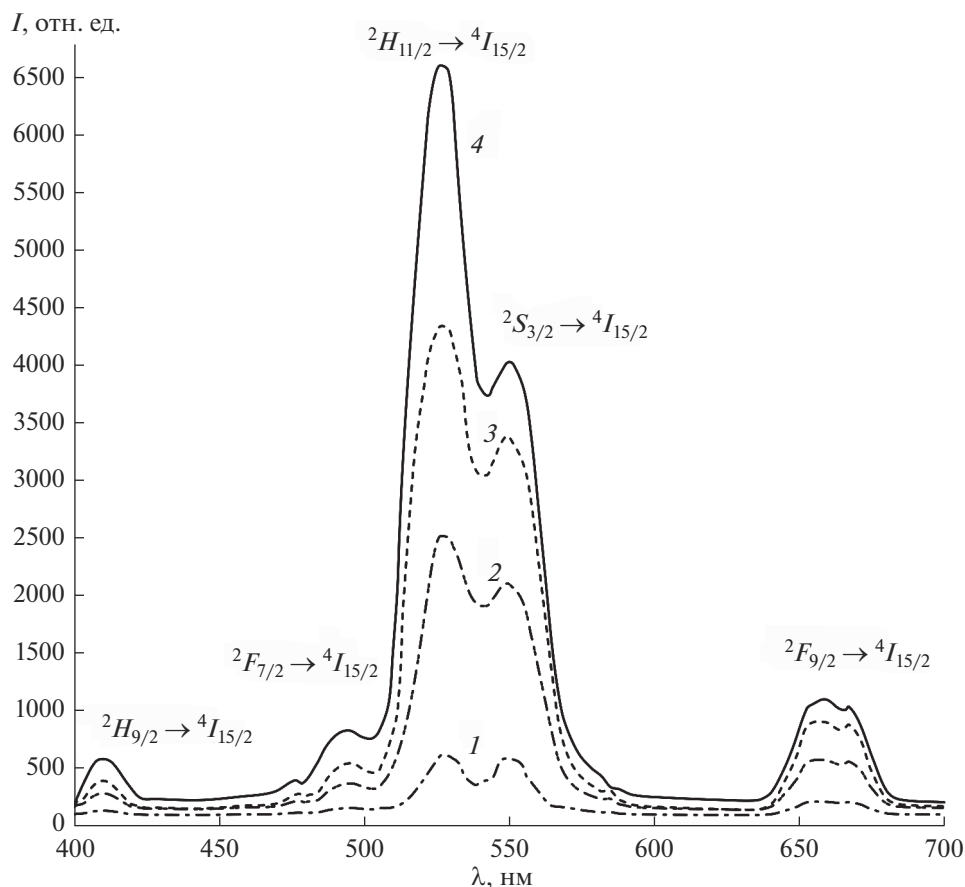


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов люминофора CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> с разной концентрацией ионов активаторов: CsBaGd<sub>0.97</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.02</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1), CsBaGd<sub>0.95</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.04</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2), CsBaGd<sub>0.90</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.09</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3), CsBaGd<sub>0.91</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.08</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (4) ( $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм).

${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ , что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [9–14]. Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения на 525 нм, полосой средней интенсивности на 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения на 655 нм в красной области спектра. Полосы излучения на 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в ионах Er<sup>3+</sup>, а излучение на 655 нм в красной области спектра связано с переходом  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Полоса на 490 нм соответствует переходу  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Полоса излучения на 410 нм обусловлена переходом  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Ионы-активаторы Er<sup>3+</sup> являются центрами люминесценции люминофора, а сенсибилизирующее действие ионов Yb<sup>3+</sup> увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb<sup>3+</sup> к Er<sup>3+</sup> и из-за более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения уровня  ${}^2H_{9/2}$  может быть перенос энергии от возбужденного состоя-

ния Yb<sup>3+</sup> на уровень  ${}^4F_{9/2}$  иона Er<sup>3+</sup>, поскольку разность энергий между уровнями  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^2H_{9/2}$  близка к энергии возбужденного иона иттербия [9–11]. Вследствие низкой населенности уровня  ${}^4F_{9/2}$  наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного  ${}^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb<sup>3+</sup> с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в  ${}^2H_{9/2}$  [9–14]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов Yb<sup>3+</sup>: Er<sup>3+</sup>, равным 8 : 1 (рис. 5, спектр 3), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствует повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней

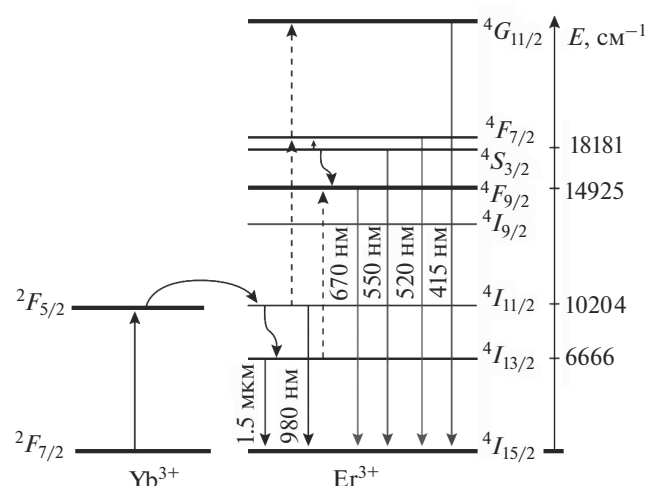


Рис. 6. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  по данным [20].

ионов-активаторов. На рис. 6 представлена схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  по данным [20].

Экспериментальные значения для энергетического выхода ( $B_{en}$ ) составляют: для  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$  – 16%,  $\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$  – 18%,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$  – 39%,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  – 22%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.39\%$  при переходах  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (красная область спектра) составили  $49 \pm 5$  и  $20 \pm 3$  мкс соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  по разрезам в интервале температур 450–800°C. Синтезирован тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ). Проведена триангуляция системы при 800°C. Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  при различном соотношении концентраций ионов-активаторов. Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия: высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ , равным 8 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Изучены его люминесцентные и физико-химические свойства. Люминофор

$\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской 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 БИП СО РАН и 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. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V., Sinitsyn V.V., Khasanov S., Kudrenko E., Raskina M., Lebedev O., Van Tendeloo G.  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ : A Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
4. Saleta Reig D., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard Ian A., Richards Bryce S., Resch-Genger U., Kuznetsov S., Turshatov A.A., Würth C. Upconversion Properties of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4093–4101.
5. Madirov E., Konyushkin V., Nakladov A.N., Fedorov P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I., Richards B., Kuznetsov S., Turshatov A. An Up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on  $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493–3503.
6. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-Dependent Quantum Yield of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  Nano- and Micrometer-Sized Particles – Measurements and Simulations // Nanoscale. 2017. V. 9. № 28. P. 10051–10058.
7. Etchart I., Hernandez I., Huignard A., Berard M., Gillin W.P., Curry R.J., Cheetham A.K. Efficient Oxide Phosphors for Light Upconversion; Green Emission from  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  CO-DOPED  $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) // J. Mater. Chem. C. 2010. V. 29. P. 3989–3994.
8. Pokhrel M., Kumar G.A., Sardar D.K. Highly Efficient Nir to Nir and Vis Upconversion In  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Doped In  $\text{M}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Y}$ ) // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 38. P. 11595–11606.
9. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
10. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излуче-

- ний в области 0.8–1.3 мкм // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
11. *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.
  12. *Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I., Richards B., Turshatov A.* Up-Conversion Quantum Yields of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Sub-Micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
  13. *Озель Ф.Е.* Материалы и устройства, использующие антистоксовое люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
  14. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with F and D Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
  15. *Lyapin A., Ermakov A., Kuznetsov S., Gushchin S., Ryabochkina P., Konyushkin V., Nakladov A., Fedorov P.* Upconversion Luminescence of CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub> Single Crystals Upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
  16. *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.
  17. *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.
  18. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П.* Инфракрасная люминесценция соединений Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
  19. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
  20. *Кузнецова Ю.О.* Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
  21. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В.* Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.