

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 Er^{3+} , 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 Cs_2MoO_4 , BaMoO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ из карбонатов Cs_2CO_3 , BaCO_3 , триоксида молибдена MoO_3 квалификации “ч. д. а.”, оксидов гадолиния и эрбия (с содержанием основного компонента не менее 99.99%). Соединения Cs_2CO_3 , BaCO_3 и MoO_3 прокаливали в течение 10 ч при 400°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 гадолиния $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 2\text{BaMoO}_4 + \text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 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 (CuK_α -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 гадолиния в $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ эквимолярно заменяли на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. % Er_2O_3 и 1–9 мол. % Yb_2O_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 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 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 ограняющихся двойных системах. В ограняющихся 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°C .

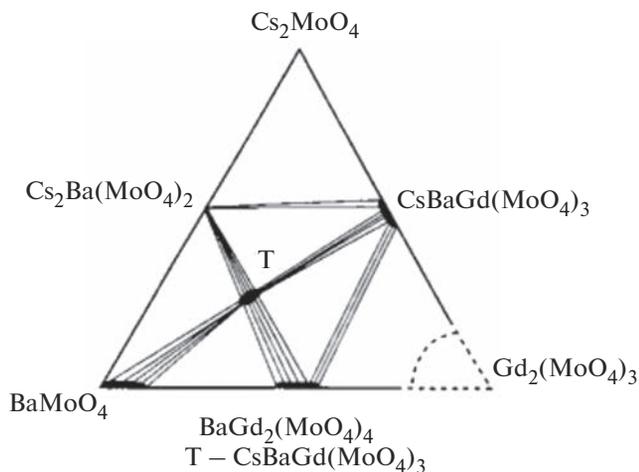


Рис. 1. Фазовые отношения в системе Cs_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 800°C .

В системе Cs_2MoO_4 – 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°C . $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии и плавится конгруэнтно при 1020°C [1, 9].

Анализ фазового состава образцов, соответствующих точкам пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, показал, что в интервале температур 650 – 700°C появляются малоинтенсивные рефлексы новой фазы – тройного молибдата $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$. С увеличением температуры до 750 – 800°C скорость взаимодействия возрастает, при 850°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 Cs_2MoO_4 – BaMoO_4 – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 850°C характеризуются шестью разрезами: $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, 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°C нецелесообразно, т.к. при 910°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 α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2

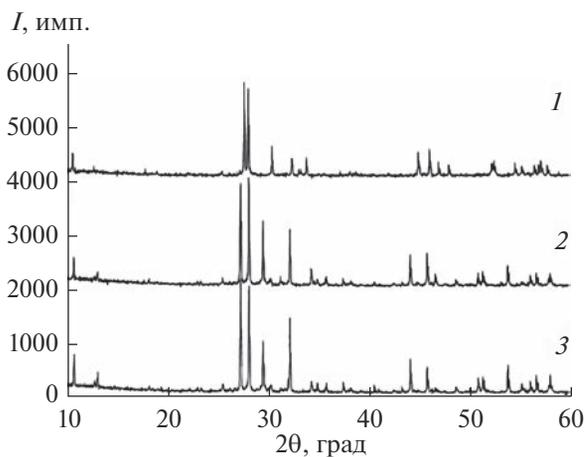


Рис. 2. Рентгенограммы α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ (3).

приведены рентгенограммы α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ 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 α - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ 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°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°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 BaMoO_4 и их отнесение к внутренним колебаниям групп MoO_4 и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям групп MoO_4 , R и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла T).

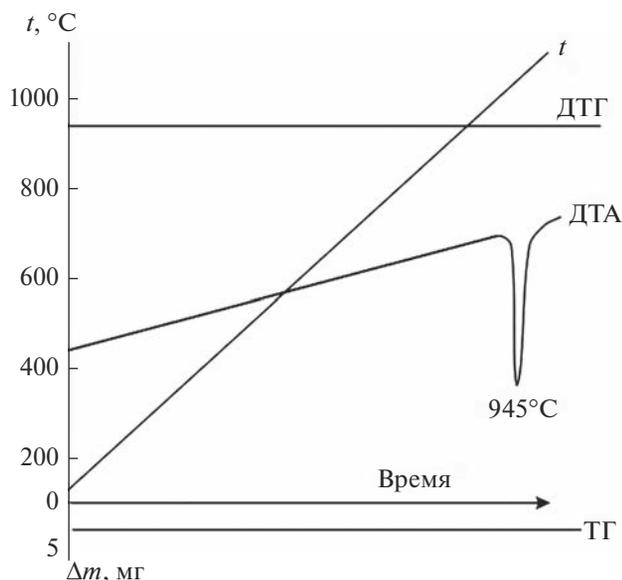


Рис. 3. Результаты термического анализа $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$.

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров BaMoO_4 и $\text{M}(\text{BaLn}(\text{MoO}_4)_3)$, 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 BaMoO_4 . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп MoO_4 , полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп MoO_4 [9, 16, 21].

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний 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 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 $\text{M}(\text{BaGd}(\text{MoO}_4)_3)$ в равной степени участвуют все катионы. Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

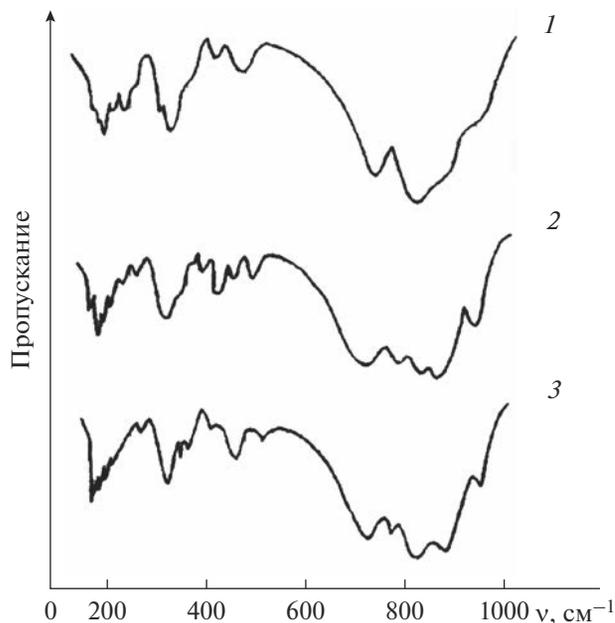


Рис. 4. ИК-спектры $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ (3).

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 ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$) в спектрах ап-конверсионной люминесценции может быть объяснено следующим образом. После двухстадийного последовательного возбуждения ионов 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(MoO₄)₃, RbBaSm(MoO₄)₃, CsBaGd(MoO₄)₃: Er³⁺/Yb³⁺, BaMoO₄

v, см ⁻¹										Отнесение
CsBaGd(MoO ₄) ₃				RbBaSm(MoO ₄) ₃		CsBaGd(MoO ₄) ₃ : Er ³⁺ /Yb ³⁺		BaMoO ₄		
КР		ИК		КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
⁹² Mo	¹⁰⁰ Mo	⁹² Mo	¹⁰⁰ Mo							
946	944			935		935	933	891		v ₁
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 ₃
823	817			816		813				
804	796			804	801	803		792		
782	768			774	760	771				
756	748			749		748				v ₂
				736		737	738			
706	705	703	698			705				
					682		686			
					456		474			v ₄
		427	426		418		430		371	
384	384			385	386	383				
		375	374	366	354	365	372	360		
								346		v ₂
332	331	329	325		327			325	324	
323	320			322	300	321	320			
		309	305				309	292		
		284	284	286	286	285	285			v ₄
		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

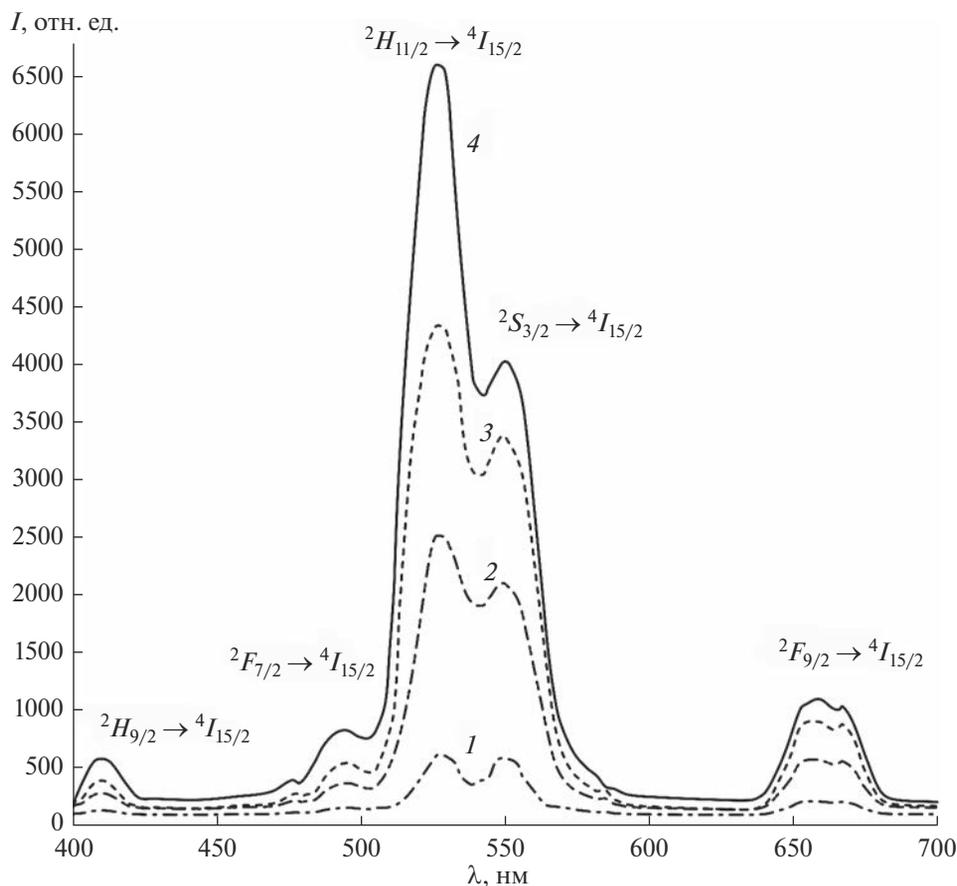


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов люминофора CsBaGd(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ с разной концентрацией ионов активаторов: CsBaGd_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO₄)₃ (1), CsBaGd_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO₄)₃ (2), CsBaGd_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO₄)₃ (3), CsBaGd_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.08}(MoO₄)₃ (4) ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ 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 Er³⁺, 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 Er³⁺ являются центрами люминесценции люминофора, а сенсибилизирующее действие ионов Yb³⁺ увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb³⁺ к Er³⁺ 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 Yb³⁺ на уровень ${}^4F_{9/2}$ иона Er³⁺, 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 Yb³⁺ 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 Yb³⁺: Er³⁺, 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

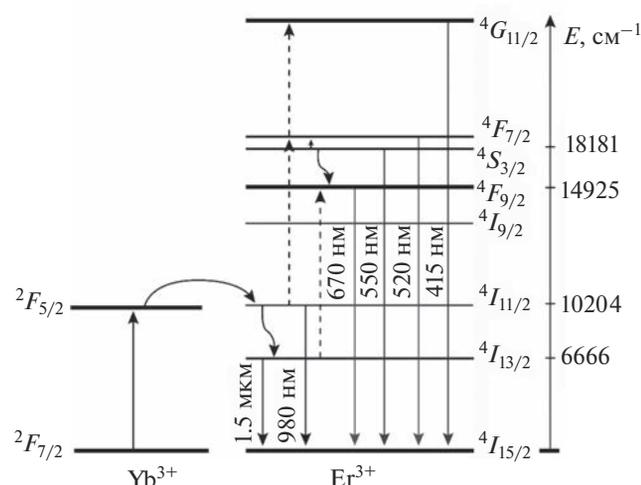


Рис. 6. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb^{3+} – Er^{3+} по данным [20].

ионов-активаторов. На рис. 6 представлена схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb^{3+} – 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 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 ± 5 и 20 ± 3 мкс соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы Cs_2MoO_4 – 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 $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$, 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 $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, 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 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$, 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 Yb^{3+} and Er^{3+} CO-DOPED $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, 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 Er^{3+} and Yb^{3+} Doped In M_2O_5 ($\text{M} = \text{Gd}$, La , 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-излучения

- 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 SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ 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 CaF₂–SrF₂–ErF₃ 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 Y₂O₃:Er³⁺ и Y₂O₃:Er³⁺ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
 19. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция Y₂O₃:Er³⁺ // 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.