

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 535.373.1

**Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉: Yb³⁺, Er³⁺: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ**

© 2023 г. О. А. Липина^а, Т. С. Спиридонова^{б, *}, Я. В. Бакланова^а, Е. Г. Хайкина^{б, с}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^бБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

^сБурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

*e-mail: spiridonova-25@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства тригональных твердых растворов Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ ($x = 0.0025-0.0375$) и Na₅Rb₇Sc_{2-y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉ ($y = 0.005-0.015$) на основе тройного вольфрамата Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉, полученных по керамической технологии. Возбуждение порошков инфракрасным излучением лазерного модуля ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 45$ мВт/мм²) приводит к возникновению яркого свечения зеленого цвета. Наибольшая интенсивность полос в области 515–540 нм (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 540–575 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 645–680 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) наблюдается для образца Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉. Для данного состава изучены мощностные и температурные зависимости оптических характеристик, предложен механизм переноса энергии между оптическими центрами, определены координаты цветности. На основании полученных данных сделан вывод о возможности применения Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ в качестве материала для бесконтактной люминесцентной термометрии.

Ключевые слова: люминесценция, вольфрамат, эрбий, иттербий, бесконтактная термометрия

DOI: 10.31857/S0044457X22601973, EDN: SMUCYJ

ВВЕДЕНИЕ

Широкая гамма составов и структур вольфрамов предопределяет разнообразие их функциональных (лазерных, сцинтилляционных, сегнетоактивных, теплофизических, каталитических, электрохимических, магнитных и др.) свойств и областей применения [1–19], что способствует все более возрастающему интересу исследователей к этому классу неорганических соединений. Многие из данных фаз обладают химической, термической и радиационной устойчивостью, не токсичны и могут быть получены традиционным методом твердофазного спекания стехиометрических смесей. К основным достоинствам вольфрамов следует также отнести относительно низкие по сравнению с другими кислородсодержащими соединениями значения фоновой энергии решетки ($h\nu \leq 900$ см⁻¹) [11, 20], что позволяет создавать на их основе эффективные оптические материалы, люминесцирующие как в стоксовой, так и в антистоксовой области спектра относительно частоты возбуждающего излучения [21–30].

Использование антистоксовых (ап-конверсионных) люминофоров позволяет конвертировать несколько фотонов с низкой энергией в фотоны с более высокой энергией, в частности преобразовывать инфракрасное излучение коммерческого светодиода в излучение видимого диапазона длин волн. Данная группа материалов находит широкое применение в фотовольтаике, биомедицине, при создании элементов защиты ценных бумаг, люминесцирующих покрытий для бесконтактного измерения температуры и в других областях [31–37]. При синтезе люминофоров нередко в оптическую матрицу вводят ионы Yb³⁺ в качестве иона-сенсibilизатора, способного эффективно поглощать энергию излучения коммерческого светодиода и передавать ее иону-активатору, в качестве которого могут выступать Er³⁺, Tm³⁺ или Ho³⁺ [38–45].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению спектрально-люминесцентных свойств тройного вольфрамата Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉, содопированного ионами иттербия и эрбия. По результатам проведенных исследований определен оптимальный состав люминофора, позволяющий

наиболее эффективно преобразовывать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм в видимый диапазон длин волн. На заключительном этапе работы проведены высокотемпературные исследования оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура и чистота цвета, определены значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности, на основании чего сделан вывод о возможности применения $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$; Yb^{3+} , Er^{3+} использовали коммерчески доступные WO_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), Rb_2CO_3 , Sc_2O_3 (ос. ч.), оксиды эрбия и иттербия с содержанием основного компонента не менее 99.9%. Безводный Na_2WO_4 получали прокаливанием кристаллогидрата при 550–600°C, вольфрамат Rb_2WO_4 – высокотемпературным отжигом стехиометрической смеси Rb_2CO_3 и WO_3 (450–550°C, 80 ч), $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ – Sc_2O_3 и WO_3 (500–850°C, 80 ч). $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) синтезировали многостадийным прокаливанием стехиометрических количеств Ln_2O_3 и WO_3 (начальная температура отжига составляла 450°C, конечная – 850°C, общее время термической обработки 80–100 ч, через каждые 15–20 ч проводили промежуточные перетиранья). Однофазность синтезированных средних вольфраматов контролировали рентгенографически. Идентификацию соединений осуществляли сравнением с литературными данными [46] и материалами базы данных ICDD PDF-2 [47].

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$, вторичный монохроматор, шаг сканирования 0.02079°). Определение параметров элементарной ячейки выполняли методом Ритвельда [48] с использованием программы TOPAS 4.2 [49].

Спектры ап-конверсионной люминесценции получены методом синхронной съемки с использованием монохроматора МДР-204 (ООО “Ломо Фотоника”) и счетчика фотонов на основе ФЭУ R928 (Hamamatsu). Внешним источником возбуждения служил ИК-лазерный модуль с $\lambda = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 45$ мВт/мм² (KLM-H980-200-5, ФТИ-Оптроник). При проведении высокотемпературных измерений в диапазоне 298–498 К порошок $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ помещали в термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd). Цветовые координаты рассчитывали из спектров люминесценции с помощью кривых сложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ является представителем выявленного ранее семейства тригональных (пр. гр. $R32$) тройных вольфраматов и

молибдатов общей формулы $M'_5M''_7R_2(\text{XO}_4)_9$ ($M' = \text{Ag}, \text{Na}, M'' = \text{Rb}, \text{R} = \text{Sc}, \text{X} = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{Ag}, M'' = \text{Cs}, \text{R} = \text{Sc}, \text{X} = \text{Mo}; M' = \text{Na}, M'' = \text{Cs}, \text{R} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{X} = \text{Mo}$) [50–53], формирующих собственный структурный тип, не имеющий аналогов среди других соединений с тетраэдрическими оксоанионами. Структура двух членов этого семейства (тройного молибдата натрия-цезия-иттербия и тройного вольфрамата серебра-рубидия-скандия) определена методом РСА по монокристалльным данным, строение $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{XO}_4)_9$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) уточнено по порошковым данным методом Ритвельда [50–52].

Согласно [51], в структуре $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$, общий вид которой представлен на рис. 1, восемь из девяти базисных атомов металлов располагаются в частных, а W1 и все шесть базисных атомов кислорода – в общих позициях. Атомы вольфрама имеют тетраэдрическое, атомы скандия, а также Na1 и Na3 – октаэдрическое кислородное окружение. Атом Na2 обладает тригонально-призматической координацией, КЧ атомов Rb1 и Rb2 равно 9, Rb3 – 8.

Рентгенографически изучена возможность образования содопированных иттербием и эрбием твердых растворов на основе тройного вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ и по стандартной керамической технологии отжигом стехиометрических количеств средних вольфраматов при 500–550°C в течение 120–150 ч полученных в однофазном состоянии две серии образцов состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025–0.0375$) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005–0.015$). С увеличением содержания эрбия, обладающего наибольшим размером из трехзарядных катионов, входящих в состав рассматриваемых фаз (для КЧ = 6 значения ионных радиусов Er^{3+} , Yb^{3+} и Sc^{3+} равны 0.89, 0.868 и 0.745 Å соответственно [54]), параметры и объемы элементарных ячеек незначительно возрастают, а положение рефлексов на дифрактограммах закономерно смещается в сторону меньших углов (рис. 2, табл. 1).

При возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) лазерного модуля вольфраматы $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ люминесцируют в области 400–700 нм. На рис. 3а представлен спектр ап-конверсионной люминесценции образца $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$. Порошок данного состава обладает наибольшей интенсивностью люминесценции в серии $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ с фиксированным суммарным содержанием ионов

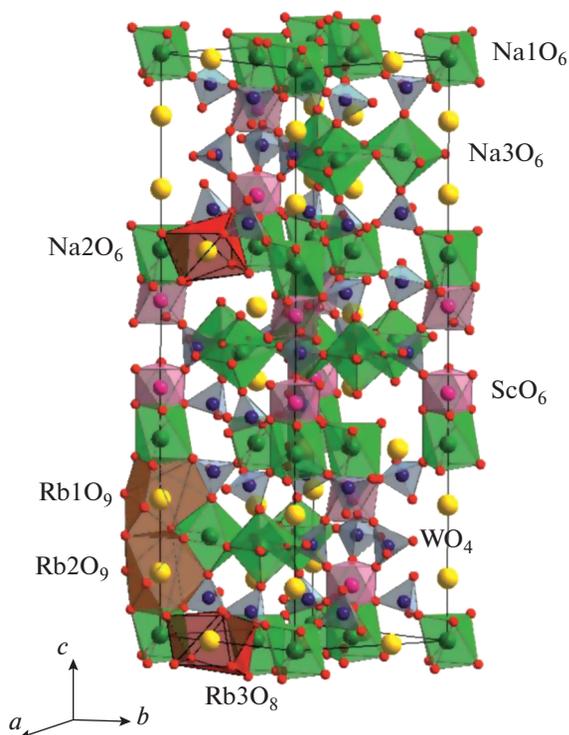


Рис. 1. Общий вид структуры Na₅Rb₇Sc₂(WO₄)₉ [51].

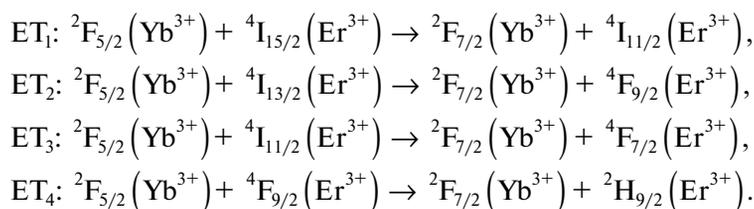
Yb³⁺ и Er³⁺ (рис. 3б). Определенное в данном случае оптимальное соотношение между ионами (*R*) составило 2/3 и в дальнейшем было зафиксировано при синтезе образцов Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉, необходимых для определения оптимального соотношения ионов скандия и допантов. Рентгенографически установлено, что область существования данных твердых растворов достаточно ограничена ($0 \leq y \leq 0.015$), однако, как видно из рис. 3в, введение люминесцирующих ионов в больших концентрациях и не требуется: выявленный ранее состав

Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ оказался оптимальным и для серии Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉.

Наиболее интенсивные линии в спектрах люминесценции Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ находятся в диапазоне 515–575 нм (рис. 3а) и обусловлены переходами ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} в ионах Er³⁺. Менее интенсивные полосы при 403–417 и 645–680 нм связаны с переходами ²H_{9/2} → ⁴I_{15/2} и ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} соответственно. Наличие пика в высокоэнергетической части спектра свидетельствует о высокой эффективности процессов передачи энергии в рассматриваемом вольфрамите. Отметим, что, согласно литературным данным, люминесценцией с $\lambda_{\text{em}} \sim 411$ нм обладает ограниченное количество кислородсодержащих соединений, среди которых NaLaMgWO₆: Yb³⁺, Er³⁺ [27], Ca₃Al₂Ge₃O₁₂: Yb³⁺, Er³⁺ [55], Gd₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ [56], La₂O₃: Yb³⁺, Er³⁺ [57], M₂O₂S: Yb³⁺, Er³⁺ (M = Gd, La, Y) [58], La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄: Yb³⁺, Er³⁺ [59], BaZrO₃: Yb³⁺, Er³⁺ [60] и CaYb_{2-x}Er_xGe₃O₁₀ [61].

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности основных эмиссионных линий в спектрах Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ от плотности мощности возбуждающего ИК-излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 6.5\text{--}45.0$ мВт/мм²). Показано, что в исследуемом диапазоне плотностей зависимости близки к квадратичным, что указывает на протекание двухфотонных процессов для линий, обусловленных переходами с уровней ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} и ⁴F_{9/2} ионов Er³⁺ [62].

Механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ и Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉, приведенный на рис. 5, подразумевает протекание четырех процессов переноса энергии (ЕТ):



Согласно данной модели, энергия падающего излучения в большей степени поглощается Yb³⁺, что приводит к переходу ионов в возбужденное состояние ²F_{5/2}. Последующий процесс передачи энергии (ЕТ₁) способствует заполнению ⁴I_{11/2}-уровня ионов Er³⁺. Далее в результате ЕТ₃ возможен переход ионов Er³⁺ с данного состояния на уровень ⁴F_{7/2}. Последующий процесс многофотонной релаксации способствует заполнению со-

стояний ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}, являющихся начальными для люминесценции в области 515–575 нм, а также нижележащего уровня ⁴F_{9/2}, ответственного за появление свечения в области 645–680 нм. Отметим, что заполнение состояния ⁴F_{9/2} может происходить также и за счет переноса энергии ЕТ₂. Четвертый процесс переноса энергии, обеспечивающий заселение состояния ²H_{9/2}, является наименее изученным и спорным. Согласно традици-

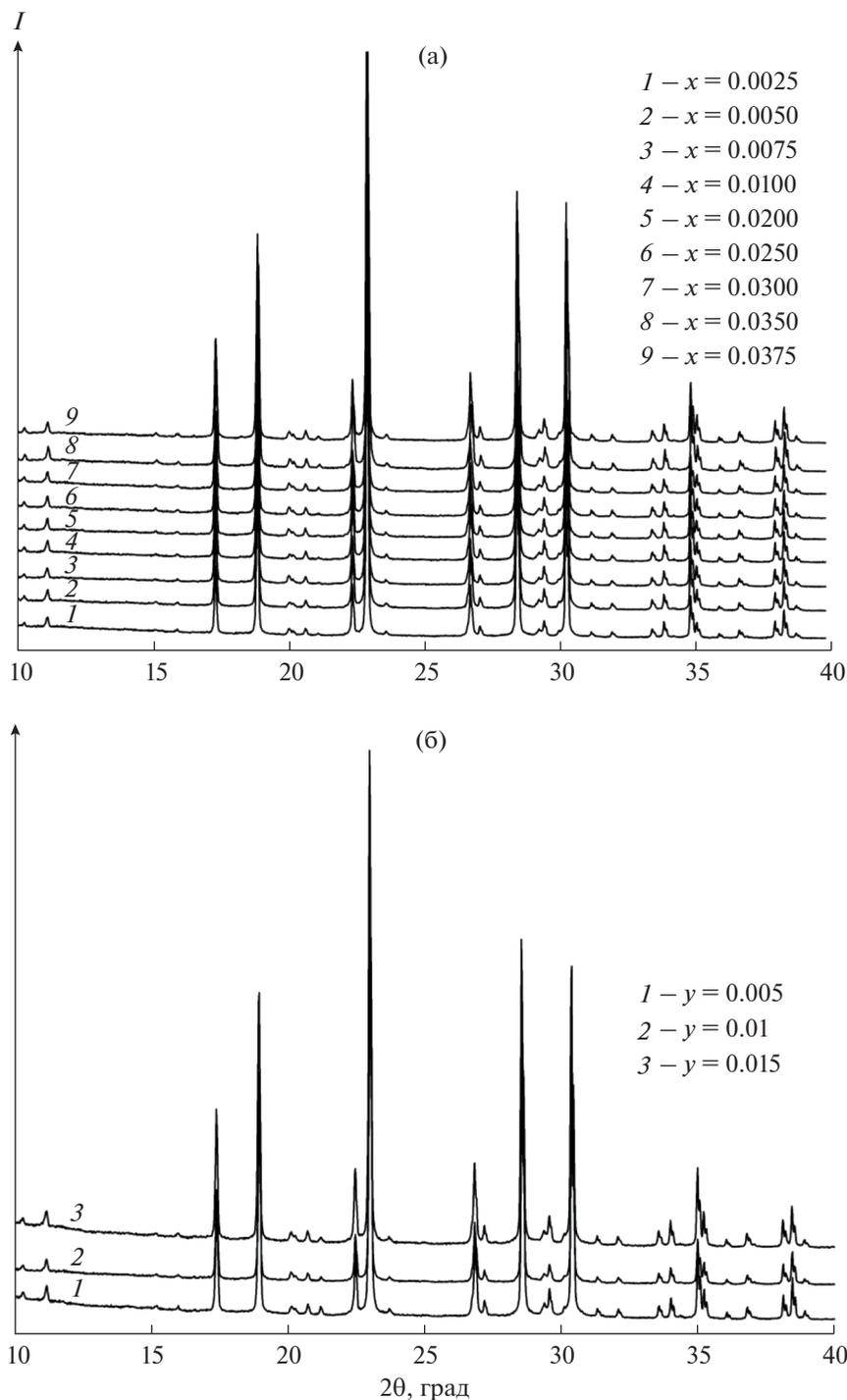


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025-0.0375$) (а) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005-0.015$) (б).

онной модели, предложенной F. Auzel в 1966 г. [63], в нем принимает участие $^4\text{F}_{9/2}$ -состояние Er^{3+} , тогда как в более поздних работах авторы говорят о возможности поглощения энергии возбужденным состоянием $^4\text{S}_{3/2}$ с последующим переходом на $^4\text{G}/^2\text{K}$ -уровни [64].

Для вольфрамата состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ дополнительно проведены высокотемпературные измерения оптических характеристик в диапазоне 298–498 К. Спектры ап-конверсионной люминесценции образца, снятые в режиме ступенчатого нагрева, представлены на рис. ба.

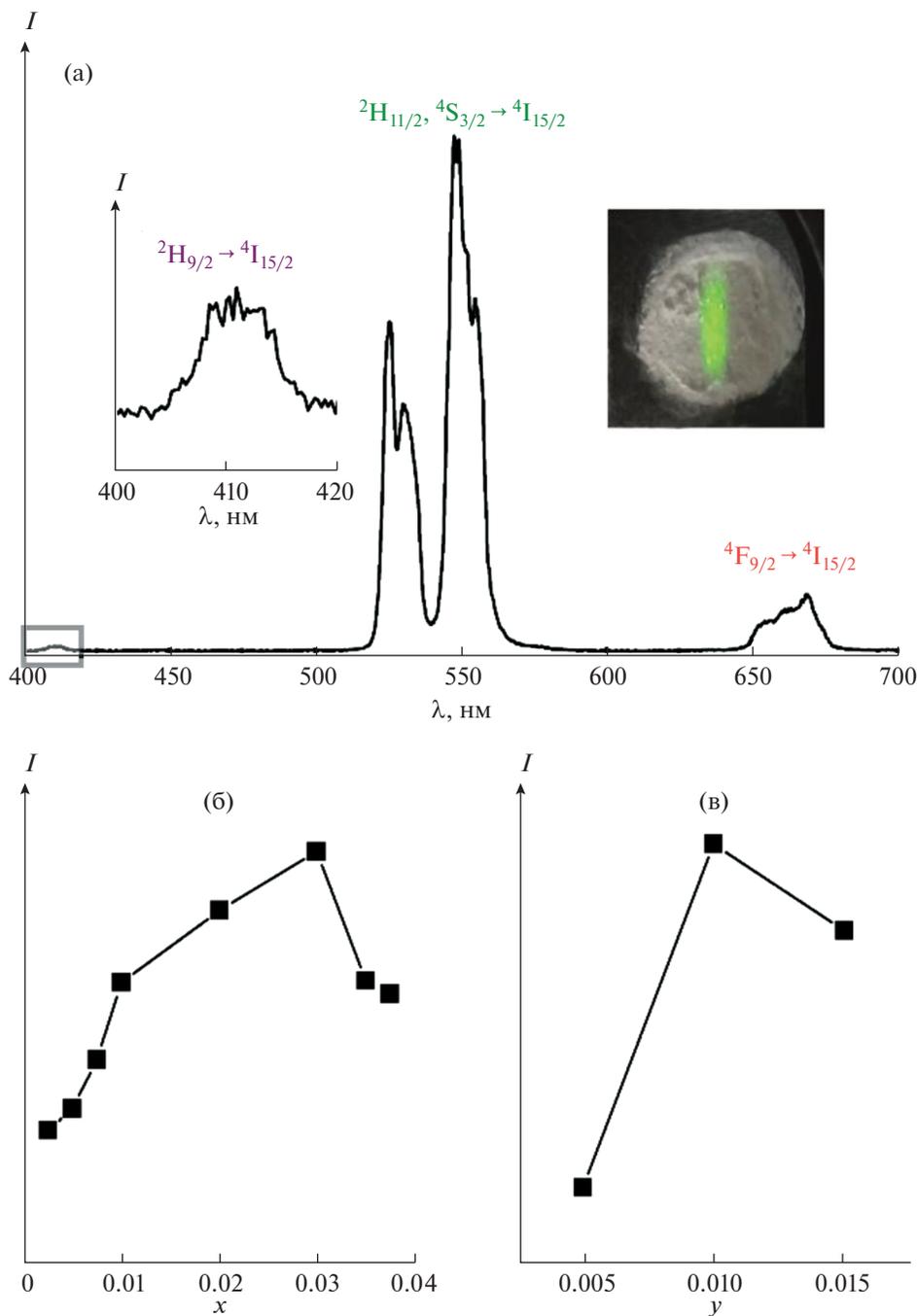


Рис. 3. Спектр ап-конверсионной люминесценции и фотография свечения образца Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 45$ мВт/мм² (а), зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации допантов в Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉ (б) и Na₅Rb₇Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO₄)₉ (в).

Обращает на себя внимание неравномерное снижение интенсивности основных люминесцентных линий. Наибольшее снижение интенсивности (~84%) наблюдается для пиков, расположенных в области 540–575 нм (переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), в то время как для полос в диапазоне 515–540 нм (переход ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) спад не такой существенный: $I_{498\text{ К}} = 0.59 \times I_{298\text{ К}}$. Основная причина этого

явления — частичный температурно-индуцированный переход ионов Er³⁺ из возбужденного состояния ${}^4S_{3/2}$ в более высокоэнергетическое состояние ${}^2H_{11/2}$, что приводит к изменению заселенности данных уровней и, следовательно, соотношения между интенсивностями полос, расположенных в области 515–575 нм (FIR). Со-

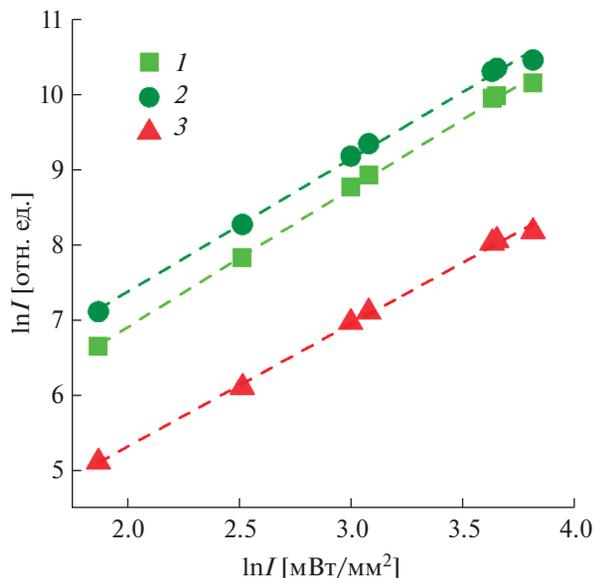


Рис. 4. Зависимости интенсивности основных люминесцентных линий в спектре $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ от мощности возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ нм}$): $\lambda_{\text{em}} = 515\text{--}540 \text{ нм}$, переход ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.84$ (1); $\lambda_{\text{em}} = 540\text{--}575 \text{ нм}$, переход ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.77$ (2); $\lambda_{\text{em}} = 645\text{--}680 \text{ нм}$, переход ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, $\text{tg}\alpha = 1.63$ (3).

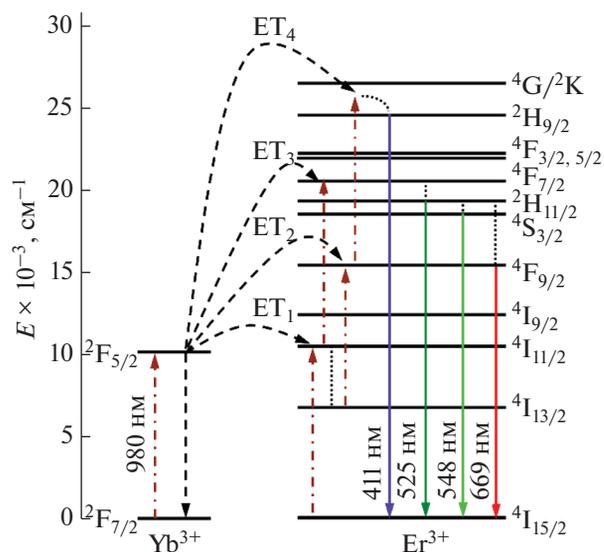


Рис. 5. Схема, демонстрирующая механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_y\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ нм}$. Пунктирными линиями изображены процессы переноса энергии, пунктирными с точкой – процессы возбуждения, точками – процессы мультифонной релаксации, непрерывными линиями – излучательные переходы.

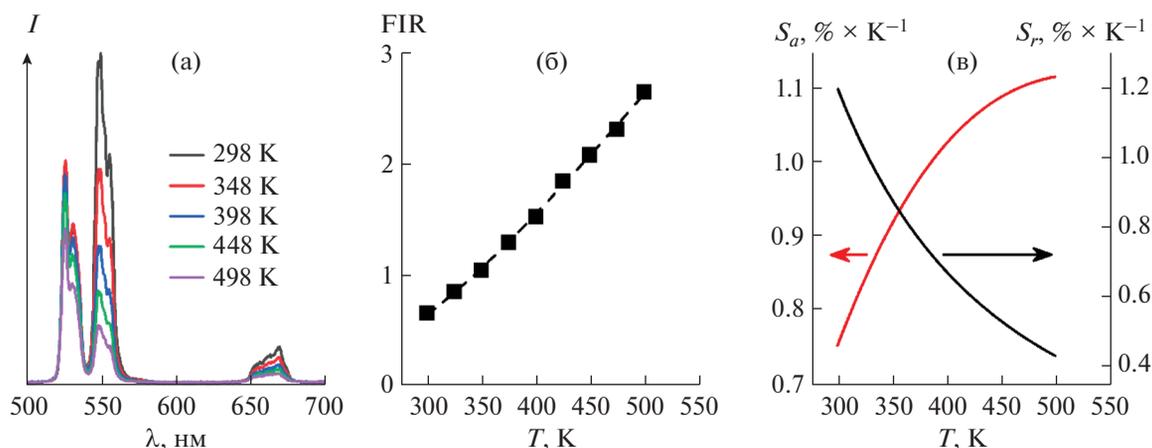


Рис. 6. Спектры люминесценции вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$, измеренные при различных температурах (а); температурная зависимость отношения интенсивностей (FIR) двух аналитических линий при 525 и 548 нм (б); абсолютная (S_a) и относительная (S_r) чувствительность измерения температуры (в).

гласно [36, 37], взаимосвязь $\text{FIR} = f(T)$ может быть описана уравнением:

$$\text{FIR} = I_{525 \text{ нм}} / I_{548 \text{ нм}} = A \exp(-\Delta E_{21} / k_B T), \quad (1)$$

где A – константа, ΔE_{21} – энергетический зазор между уровнями ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$, эВ; k_B – константа Больцмана, равная $8.617 \times 10^{-5} \text{ эВ К}^{-1}$; T – температура, К.

Изменение величины FIR при нагреве $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ до температуры 498 К иллюстрирует рис. 6б. Экспериментальные точки хорошо описываются экспоненциальной зависимостью $\text{FIR} = 21.85 \times \exp(-1057.12/T)$, коэффициент детерминации R^2 составляет 99.88%. На основании полученных данных была рассчитана величина энергетического зазора ΔE_{21} , равная 0.091 эВ

Таблица 1. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO₄)₉, где $x = 0.0025-0.03$ (пр. гр. R32, Z = 3)

x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
0.0025	10.1978(1)	35.6302(5)	3208.99(9)
0.005	10.1994(1)	35.6327(4)	3210.18(6)
0.0075	10.2005(1)	35.6384(6)	3211.38(9)
0.01	10.2009(1)	35.6383(5)	3211.63(8)
0.02	10.2023(1)	35.6445(5)	3213.08(9)
0.03	10.2033(1)	35.6484(6)	3214.05(10)

(734 см⁻¹). Определенное значение согласуется с ранее опубликованными данными для других соединений, содержащих Er³⁺ [27, 39, 42].

Наличие температурно-зависимой оптической характеристики позволяет говорить о возможности дальнейшего применения Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ в качестве материала для бесконтактной флуоресцентной термометрии (FIR-термометрии) [36, 37]. Одной из важнейших характеристик FIR-датчика температуры является чувствительность, показывающая относительное изменение отношения интенсивностей флуоресценции при изменении температуры на один градус. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности определения температуры для Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ оценены из уравнений:

$$S_a = dFIR/dT = (\Delta E_{21}/k_B T^2) \times [A \exp(-\Delta E_{21}/k_B T)], \quad (2)$$

$$S_r = (1/FIR) \times (dFIR/dT) = \Delta E_{21}/k_B T^2. \quad (3)$$

Таблица 2. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности для соединений, активированных ионами Yb³⁺ и Er³⁺

Соединение	S_a (max), % × K ⁻¹	S_r (max), % × K ⁻¹	Литература
Na ₅ Rb ₇ Sc ₂ (WO ₄) ₉ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	1.12 (498 K)	1.19 (298 K)	Наст. работа
NaLaMgWO ₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	1.07 (508 K)	1.14 (298 K)	[27]
LiGd(WO ₄) ₂ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.95 (402 K)	2.51 (202 K)	[28]
NaLa(MoO ₄) ₂ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	2.3 (490 K)	1.58 (280 K)	[38]
Ba ₂ LaNbO ₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.13 (473 K)	1.10 (293 K)	[39]
β-Ga ₂ O ₃ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.356 (478 K)	1.08 (298 K)	[40]
LiLa ₉ Si ₆ O ₂₆ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.407 (470 K)	1.06 (298 K)	[41]
CaY ₂ Ge ₃ O ₁₀ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.51 (498 K)	1.09 (298 K)	[42]
BaY ₂ Ge ₃ O ₁₀ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	0.81 (498 K)	1.43 (298 K)	[43]

Согласно полученным данным, максимальное значение S_a увеличивается от 0.75 до 1.12% × K⁻¹ в диапазоне 298–498 K, в то время как величина S_r , постепенно уменьшается от 1.19 до 0.43% × K⁻¹ (рис. 6в). Определенные максимальные значения S_a и S_r представлены в табл. 2 совместно с ранее опубликованными данными для ряда других неорганических соединений, активированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺ [27, 28, 38–43].

На заключительном этапе работы для люминофора состава Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура (CCT) и чистота цвета (CP) в сравнении с Международным стандартом CIE 1931 года. Формулы, по которым проводили расчет перечисленных величин, представлены ниже [65]:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33, \quad (4)$$

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e}, \quad (5)$$

$$CP = \sqrt{\frac{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%, \quad (6)$$

где ($x_e = 0.332, y_e = 0.1858$), ($x_i = 0.333, y_i = 0.333$), ($x_d = 0.290, y_d = 0.700$) – координаты “эпицентра” на диаграмме цветности белого источника света и излучения с доминирующей длиной волны ($\lambda_{em} = 548$ нм).

Согласно диаграмме цветности, предложенной К.Л. Kelly в 1943 г. [66], вольфрамат Na₅Rb₇Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO₄)₉ во всем исследованном температурном интервале обладает желтовато-зеленым (yellowish-green) излучением с коор-

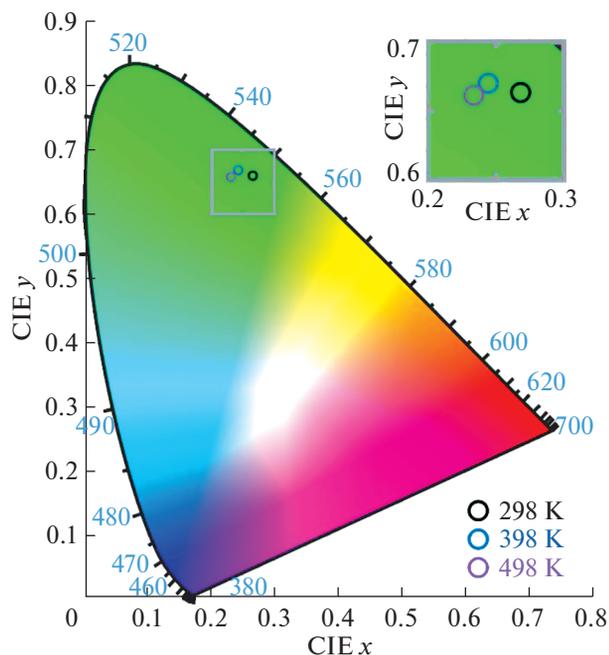


Рис. 7. Диаграмма цветности для люминофора $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$.

динатами $x = 0.267$, $y = 0.663$ при $T = 298$ К и $x = 0.235$, $y = 0.664$ при $T = 498$ К (рис. 7). Значение коррелированной цветовой температуры при этом варьируется в диапазоне 6508–7045 К, а чистота цвета достигает 96%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые растворы $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.05-x}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_9$ ($x = 0.0025-0.0375$) и $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{2-5y}\text{Yb}_{2y}\text{Er}_{3y}(\text{WO}_4)_9$ ($y = 0.005-0.015$) на основе тригонального тройного вольфрамата $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ (пр. гр. $R32$, $Z = 3$) синтезированы по керамической технологии. Спектры ап-конверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) состоят из полос в области 403–680 нм, обусловленных переходами $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . По результатам исследования концентрационных зависимостей установлено, что максимальной интенсивностью эмиссии обладает вольфрамат состава $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$, для которого впоследствии были изучены температурные зависимости оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветная температура и чистота цвета в интервале 298–498 К. Высокие значения абсолютной ($1.12\% \times \text{K}^{-1}$) и относительной ($1.19\% \times \text{K}^{-1}$) чувствительности позволяют говорить о перспективности дальнейшего использования $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_{1.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}(\text{WO}_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии. Полученный результат стимулирует прове-

дение работ по изучению спектрально-люминесцентных свойств других представителей семейства тригональных тройных молибдатов и вольфраматов общей формулы $\text{M}'_5\text{M}''_7\text{R}_2(\text{XO}_4)_9$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00533).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. // *Laser Photon. Rev.* 2007. V. 1. № 2. P. 93. <https://doi.org/10.1002/lpor.200710008>
2. Yu Y., Wu S., Zhu X. et al. // *Opt. Mater.* 2021. V. 111. P. 110653. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110653>
3. Zhang L., Sun S., Lin Z. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 676. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.016>
4. Xiao B., Huang Y., Zhang L. et al. // *PLoS ONE.* 2012. V. 7. P. e40229. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040229>
5. Li H., Zhang L., Wang G. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 478. P. 484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.079>
6. Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2019. V. 935. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
7. Barabash A.S., Belli P., Bernabei R. et al. // *J. Instrumentation.* 2011. V. 6. P08011. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/6/08/P08011>
8. Isupov V.A. // *Ferroelectrics.* 2005. V. 321. P. 63. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>
9. Isupov V.A. // *Ferroelectrics.* 2005. V. 322. P. 83. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>
10. Lind C. // *Materials.* 2012. V. 5. P. 1125. <https://doi.org/10.3390/ma5061125>
11. Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Ganjali M.R. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 12860. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5421-5>
12. Mishra S., Choudhary R.N.P., Parida S.K. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 17020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.257>
13. Kaimieva O.S., Sabirova I.E., Buyanova E.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1348. [Каймиева О.С., Сабирова И.Э., Буянова Е.С. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. P. 1211.] <https://doi.org/10.1134/S0036023622090054>
14. Muthamizh S., Suresh R., Giribabu K. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 619. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.049>

15. *Assis M., Tello A.C.M., Abud F.S.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 600. P. 154081. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154081>
16. *Huang B., Wang H., Liang S. et al.* // Energy Stor. Mater. 2020. V. 32. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.014>
17. *Patil U., Khandare L., Late D.J.* // Mater. Sci. Eng.: B. 2022. V. 284. P. 115874. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115874>
18. *Hosseinpour M., Abdoos H., Mirzaee O. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 3. P. 4722. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.362>
19. *Bravina S.L., Morozovsky N.V., Solodovnikov S.F. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 649. P. 635. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.137>
20. *Dkhalilli F., Megdiche Borchani S., Rasheed M. et al.* // R. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 172214. <https://doi.org/10.1098/rsos.172214>
21. *Durairajan A., Suresh Kumar J., Thangaraju D. et al.* // Superlattices Microstruct. 2016. V. 93. P. 308. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.03.025>
22. *Morozov V.A., Batuk D., Batuk M. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 8811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03155>
23. *Morozov V., Deyneko D., Basovich O. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 4788. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02029>
24. *Keil Ja.-N., Paulsen Ch., Florian R. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 9225. <https://doi.org/10.1039/d1dt00795e>
25. *Wei B., Liu Zh., Xie Ch. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. P. 12322. <https://doi.org/10.1039/C5TC03165F>
26. *Yang Y., Li F., Lu Y. et al.* // J. Lumin. 2022. V. 251. P. 119234. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119234>
27. *Zhang J., Jin C.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.281>
28. *Yun R., He J., Luo L. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 16062. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.180>
29. *Lim Ch.S., Aleksandrovsky A., Molokeev M. et al.* // J. Solid State Chem. 2015. V. 228. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.032>
30. *Bin X., Lin Zh., Zhang L. et al.* // PLoS One. 2012. V. 7. № 7. e40631. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0040631>
31. *Van der Ende B.M., Aarts L., Meijerink A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 11081. <https://doi.org/10.1039/B913877C>
32. *Khare A.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 821. P. 153214. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153214>
33. *Xiang G.T., Liu X.T., Xia Q. et al.* // Talanta. 2021. V. 224. P. 121832. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121832>
34. *Rafique R., Baek S.H., Phan L.M.T. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 99. P. 1067. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.046>
35. *Bai X., Cun Y., Xu Z. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 429. P. 132333. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132333>
36. *Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D.* // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 2016. V. 49. P. 339. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.005>
37. *Dramićanin M.* Chapter 6 – Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing in Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2018. P. 113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102029-6.00006-3>
38. *Wu Y., Suo H., He D. et al.* // Mater. Res. Bull. 2018. V. 106. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.019>
39. *Peng S., Lai F., Xiao Z. et al.* // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118569. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118569>
40. *Chen L., He K., Bai G. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 846. P. 156425. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156425>
41. *Zhang J., Chen J., Jin C.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 846. P. 156397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156397>
42. *Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.035>
43. *Lipina O.A., Surat L.L., Melentsova A.A. et al.* // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1036. [Липина О.А., Сура-рат Л.Л., Меленцова А.А. и др. // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 944.] <https://doi.org/10.1134/S1063783421070143>
44. *Lim Ch.S., Atuchin V.V., Aleksandrovsky A.S. et al.* // Mater. Lett. 2016. V. 181. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.121>
45. *Zhou Y., Yan B., He X.-H.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 848. <https://doi.org/10.1039/c3tc31880j>
46. *Jain A., Ong Sh. P., Hautier G. et al.* // APL Materials. 2013. V. 1. P. 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
47. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 01-074-2369, 01-073-2342, 01-089-4691
48. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
49. *Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.*
50. *Spiridonova T.S., Solodovnikov S.F., Molokeev M.S. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 305. P. 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>
51. *Spiridonova T.S., Savina A.A., Kovtunets E.V. et al.* // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. P. 20218412. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.12>
52. *Basovich O.M., Uskova A.A., Solodovnikov S.F. et al.* // Vest. Buryats Gos. Univ. Khim. Fiz. 2011. V. 3. P. 24. In Russian. [Басович О.М., Ускова А.А., Солодовни-ков С.Ф. и др. // Вестник Бурятского государствен-ного университета. 2011. Т. 3. С. 24.]
53. *Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Basovich O.M. et al.* // Chimica Techno Acta. 2015. V. 2. № 4. P. 356. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2015.2.4.032>

54. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
55. *Huang L., Liu X., Hu W. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. P. 5550.
<https://doi.org/10.1063/1.1413494>
56. *Singh S.K., Kumar K., Rai S.B.* // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2009. V. 94. P. 165.
<https://doi.org/10.1007/s00340-008-3261-6>
57. *Singh S.K., Singh A.K., Kumar D. et al.* // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2010. V. 98. P. 173.
<https://doi.org/10.1007/s00340-009-3711-9>
58. *Pokhrel M., Kumar G.A., Sardar D.K.* // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 11595.
<https://doi.org/10.1039/C3TA12205K>
59. *Georgescu S., Voiculescu A.M., Matei C. et al.* // *Phys. B.* 2013. V. 413. P. 55.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.045>
60. *Singh V., Rai V.K., Al-Shamery K. et al.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013. V. 108. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.01.073>
61. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 98.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.031>
62. *Pollnau M., Gamelin D.R., Lüthi S.R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 61. P. 3337.
63. *Auzel F.* // *C.R. Acad. Sci.* 1966. V. 263. P. 819.
64. *Anderson R.B., Smith S.J., May P.S. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 36.
<https://doi.org/10.1021/jz402366r>
65. *McCamy C.S.* // *Color Res. Appl.* 1992. V. 17. P. 142.
<https://doi.org/10.1002/col.5080170211>
66. *Kelly K.L.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1943. V. 33. P. 627.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.33.000627>