

УДК 546.776

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННОГО ЛЮМИНОФОРА $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

© 2025 г. Н. М. Кожевникова<sup>1,\*</sup>

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

\*e-mail [nicas@binm.ru](mailto:nicas@binm.ru)

Поступила в редакцию 09.08.2024 г.

После доработки 03.11.2024 г.

Принята к публикации 05.11.2024 г.

Синтезирован тройной молибдат  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре. На основе матрицы  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  получен ап-конверсионный люминофор, активированный ионами  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , обладающий люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением. Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

**Ключевые слова:** ап-конверсионный люминофор, антостоксовая люминесценция, колебательная спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0002337X25010088, **EDN:** KFQGXЕ

### ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, обладающие шеелитоподобными структурами, 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 [1–4].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ-возбуждении и антостоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, является 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 антостоксовую люминесценцию [5–18]. Впервые проанализированы структурные аналогии и кристаллохимические закономерности в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{AMoO}_4-\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}$ ;  $\text{R} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$  [4]). Синтезирован тройной молибдат  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , который исследован методом рентгенографического анализа.

При формировании структуры  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , производной от шеелита, наблюдаются изменение в межатомных расстояниях молибден–кислород и, как следствие, изменение энергий связей Mo–O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях по схеме  $2\text{Ca}^{2+} = \text{Rb}^+ + \text{Gd}^{3+}$ . Понижается симметрия  $\text{MoO}_4$ -групп, увеличивается число формульных единиц до 9. Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных 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 [1–4, 14–16]. Например,

изучены спектрально-люминесцентные характеристики  $\text{KBaLu}(\text{MoO}_4)_3$ , активированного неодимом или европием, построены эмпирические схемы штарковского расщепления уровней  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллическом поле шеелита [4].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, бариевых соединений  $\text{M}(\text{Ca})\text{BaLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$ ) [6, 15]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы — синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  с шеелитоподобной структурой и изучение его люминесцентных и других физико-химических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{CaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  служили предварительно синтезированные твердофазным способом  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  из  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  в интервале температур 400–750°C с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч.

Время прокаливания при температурах: 400°C — 15 ч, 500°C — 20 ч, 600°C — 20 ч, 700°C — 40 ч, 750°C — 75 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 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ “Рентген”. Колебательные спектры поликристаллических образцов  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 нм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3–5  $\text{cm}^{-1}$ ). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с КВг. 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 дифференциографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры составляла 10°C/мин, навеска 0.3–0.4 г. Для введения различных концентраций иона-активатора оксид гадолиния в  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  эквимолярно заменяли на ок-

сид 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 —  $\text{RbCaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$  — измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод,  $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм (0.5 Вт/см}^2\text{)}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{CaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  изучено методом перекрещивающихся разрезов в области температур 450–750°C. Исследование системы  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{CaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав в точках пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах. На второй стадии проведена триангуляция системы. Наиболее подробно (через 1–2 мол.%) изучено взаимодействие по разрезу  $\text{CaMoO}_4-\text{RbGd}(\text{MoO}_4)_2$ , где установлено образование тройного молибдата  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  при 650–750°C. Для достижения равновесия реакционные смеси прокаливали в течение 140–160 ч с промежуточной гомогенизацией при 750°C в течение 70 ч.

В ограничивающей двойной системе  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 5 : 1, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 14]. При взаимодействии  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  с  $\text{CaMoO}_4$  зафиксировано образование  $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{MoO}_4)_2$ , обладающего структурой пальмиерита. В системе  $\text{CaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  синтезирован молибдат  $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  с широкой областью гомогенности, принадлежащий слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр.гр.  $C2/c$ ).

Разрез  $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{MoO}_4)_2-\text{RbGd}(\text{MoO}_4)_2$  является эвтектическим. Наиболее подробно (через 1–2 мол.%) изучено взаимодействие по разрезу  $\text{CaMoO}_4-\text{RbGd}(\text{MoO}_4)_2$ , где установлено образование тройного молибдата  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  при 650–750°C. Для достижения равновесия реакционные смеси прокаливали при 750°C в течение 70 ч.

Методом РФА установлено, что в тройном молибдате  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  растворяется 3 мол.%  $\text{CaMoO}_4$ , растворимость тройного молибдата в  $\text{CaMoO}_4$  составляет 11 мол.%. Фазовые отношения в системах  $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{MoO}_4)_2-$

$\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4 - \text{RbGd}(\text{MoO}_4)_3$  характеризуются двухфазными областями, системы эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 3 мол.%. Растворимость  $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  в  $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  составляет 3.2 мол.%, в  $\text{RbGd}(\text{MoO}_4)_2$  растворяется не более 1.5 мол.%,  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ . Разрез  $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{MoO}_4)_2 - \text{RbGd}(\text{MoO}_4)_2$  является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий с рентгенограммой  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 1 приведены рентгенограммы  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , штрих-рентгенограмма эталонной структуры шеелита ( $\text{CaMoO}_4$ ) показана на рис. 2.

Рентгенограммы  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проиндицированы в моноклинной сингонии, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ . Структуру  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  можно рассматривать как продукт гетеровалентного замещения  $2\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{K}^+ + \text{Gd}^{3+}$  в структуре шеелита. Параметры кристаллической решетки  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  равны:  $a = 13.165(1)$  Å,  $b = 11.762(3)$  Å,  $c = 16.868(4)$  Å,  $\beta = 95.37(4)$ ,  $V/Z = 265.7$  Å<sup>3</sup>. Плавится  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  инконгруэнтно при 985°C, не претерпевая полиморфных превращений.

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  приведены в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний  $\text{CaMoO}_4$  и их отнесение к внутренним колебаниям групп  $\text{MoO}_4$  и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям  $\text{MoO}_4$ -групп —  $R$  и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла —  $T$ ) [6, 19].

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия объяснимы изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей Mo—O при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп  $\text{MoO}_4$  заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре  $\text{CaMoO}_4$ . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп  $\text{MoO}_4$ , пол-

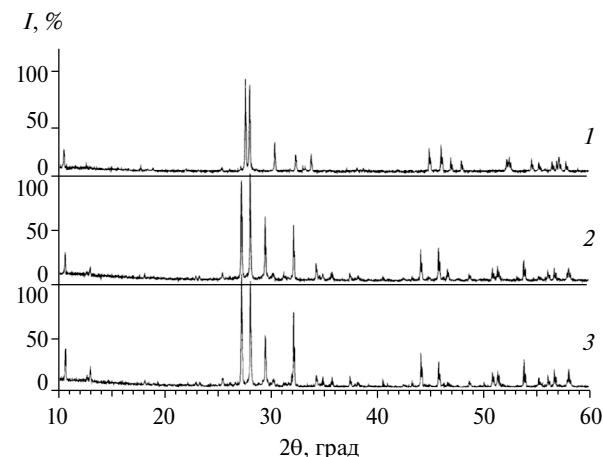


Рис. 1. Рентгенограммы  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

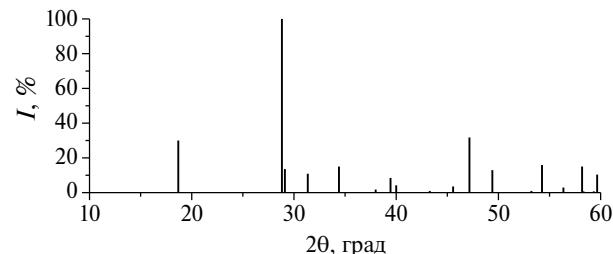


Рис. 2. Штрих-рентгенограмма  $\text{CaMoO}_4$  со структурой шеелита.

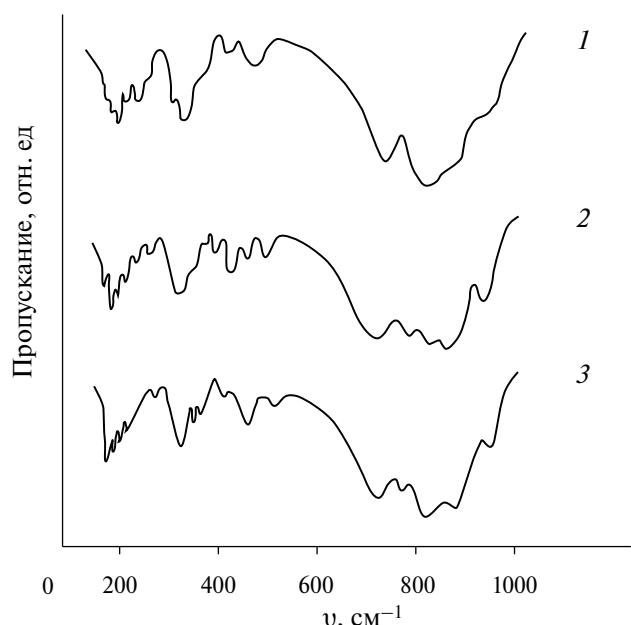
ным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп  $\text{MoO}_4$ . В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний  $\text{MoO}_4$ -групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам  $\text{CaMoO}_4$ . Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает теоретическому значению. Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  в равной степени участвуют все катионы (рис. 3).

Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Образцы люминофора  $\text{RbCaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$  обладают эффективной ап-конверсионной люминесценцией

**Таблица 1.** Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) в КР- и ИК-спектрах  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{CaMoO}_4$

$\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$		$\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$		$\text{CaMoO}_4$		Отнесение
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
934	936	933		944	925	892		
915		919	918	929				v1
895		896		888				
	855	868		869	845			
842		837	843	840		838	832	
813		816		815				
803		804	801	803				
771		774	760	795	795	792		v3
748	738	749		767				
		736		746	760			
705		686	682	682	682			
		474		455				
		430		417				
383	372	385	456	383	386	371		v2
365		366	418	332	352	362		v4
			354		327	347		
321	320	327	321	300	300	325		v2
	309	300			286			v4
285	285	286			210			
228	224	210			187			v2
		189						
170	168			176		191		R
145	149			154		179		T
139	137			100	157			T
129	131				139	143		T
126					125	136		R
103						108		R
77			78			79		T



**Рис. 3.** ИК-спектры  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{RbCaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

в видимой области при возбуждении ИК-излучением (рис. 4).

Ион иттербия обладает высоким эффективным сечением поглощения ( $\sigma = 11.7 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ ) в ИК-области (~978 нм), поэтому является перспективным для использования в качестве сенсибилизатора. Энергетические состояния иона эрбия обладают длительным временем жизни, поэтому ион-сенсибилизатор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние активатора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции  $\text{RbCaGd}(\text{MoO}_4)_3\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [7–13, 17, 18]. Происхождение наблюдавемых полос при возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$ ) 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  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ , что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [7–13].

Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения на 525 нм, полосой средней интенсивности на 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения на 655–675 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  $Er^{3+}$ , 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  $Er^{3+}$  являются центрами люминесценции люминофора, а сенсибилизирующее действие ионов  $Yb^{3+}$  увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от  $Yb^{3+}$  к  $Er^{3+}$  и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения  $^2H_{9/2}$ -уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния  $Yb^{3+}$  на уровень  $^4F_{9/2}$  иона  $Er^{3+}$ , поскольку разность энергий между уровнями  $^4F_{9/2}$  и  $^2H_{9/2}$  близка к энергии возбужденного иона иттербия [8–11]. Вследствие низкой населенности уровня  $^4F_{9/2}$  наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного  $^4S_{3/2}$  через перенос энергии от иона  $Yb^{3+}$  с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в  $^2H_{9/2}$  [8–13]. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $Yb^{3+}$  :  $Er^{3+}$ , равным 8 : 1 (рис. 4), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штартковскую структуру основного и возбужденного уровней ионов-активаторов. На рис. 5 показана схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $Yb^{3+}$ – $Er^{3+}$  по данным [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован тройной молибдат  $RbCaGd(MoO_4)_3$ , кристаллизующийся в моноклинной сингонии, пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ . Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия  $RbCaGd(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  при различном соотношении концентраций ионов активаторов.

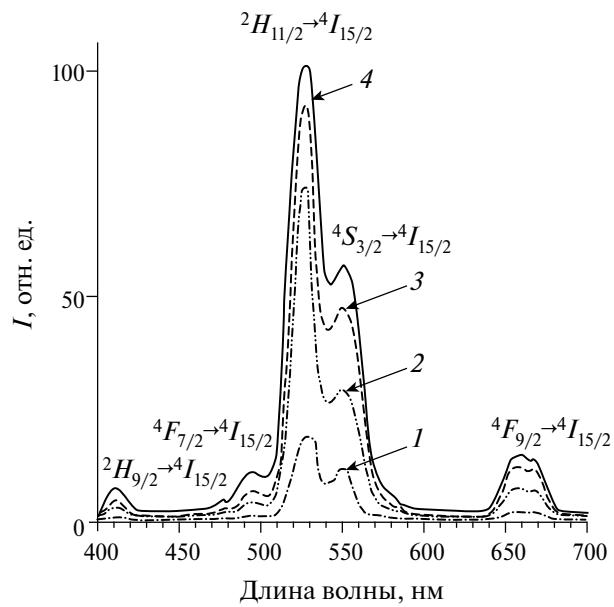


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов люминофора  $RbCaGd(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  с разной концентрацией ионов активаторов:  
 $RbCaGd_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO_4)_3$  (1),  
 $RbCaGd_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO_4)_3$  (2),  
 $RbCaGd_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO_4)_3$  (3),  
 $RbCaGd_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.08}(MoO_4)_3$  (4),  $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм.

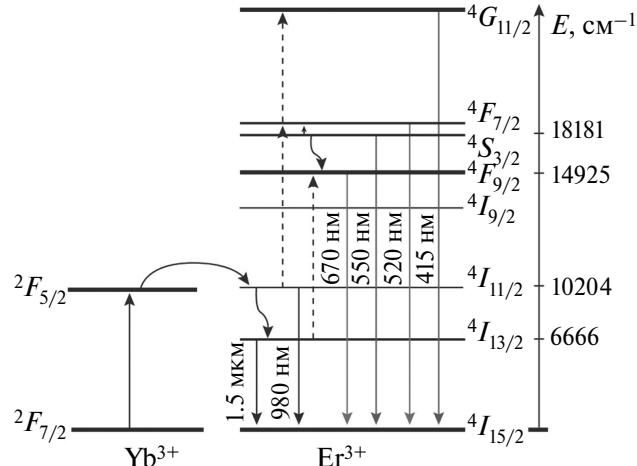


Рис. 5. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $Yb^{3+}$ – $Er^{3+}$  по данным [20].

Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия, высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $Yb^{3+}$  :  $Er^{3+}$ , равным 8 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Изучены его люминесцентные и физико-химические свойства. Люминофор  $RbCaGd(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$  может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излуче-

ния в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

## 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. et al.  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ : a modulated scheelite-type structure and conductivity properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>.
3. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
4. Кожевникова Н.М., Могосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
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 luminesphore 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. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
8. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсибилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
9. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. Up-conversion quantum yields of  $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  sub-micron particles prepared by precipitation in water solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
11. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
12. Lyapin A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Upconversion luminescence of  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-ErF}_3$  single crystals upon 1.5  $\mu\text{m}$  laser excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
13. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксное преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
14. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
15. Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence materials based on Re molybdates // J. Rare Earths. 1991. V. 2. P. 845–849.
16. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}\text{:Er}^{3+}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$  // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
17. Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$  // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
18. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.
19. 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.
20. Крутко В.А., Рябова А.В., Комова М.Г., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Лощенов В.Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений  $\text{G}_{11}\text{SiP}_3\text{O}_{26}$ ,  $\text{Gd}_{14}\text{B}_6\text{Ge}_2\text{O}_{34}$ , активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  для диагностики рака // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.