ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 68, № 5, с. 603–612

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 535.373.1

$Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$: Yb^{3+}, Er^{3+}: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

© 2023 г. О. А. Липина[a], Т. С. Спиридонова[b, *], Я. В. Бакланова[a], Е. Г. Хайкина[b, c]

[a] *Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия*

[b] *Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия*

[c] *Бурятский 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 $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ (x = 0.0025–0.0375) и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ (y = 0.005–0.015) на основе тройного вольфрамата $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$, полученных по керамической технологии. Возбуждение порошков инфракрасным излучением лазерного модуля (λ_{ex} = 980 нм, P_{max} = 45 мВт/мм^2) приводит к возникновению яркого свечения зеленого цвета. Наибольшая интенсивность полос в области 515–540 нм ($^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 540–575 нм ($^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 645–680 нм ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) наблюдается для образца $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$. 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 $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ 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 вольфраматов 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 вольфраматов следует также отнести относительно низкие по сравнению с другими кислородсодержащими соединениями значения фононной 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 Yb^{3+} в качестве иона-сенсибилизатора, способного эффективно поглощать энергию излучения коммерческого светодиода и передавать ее иону-активатору, в качестве которого могут выступать Er^{3+}, Tm^{3+} или Ho^{3+} [38–45].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению спектрально-люминесцентных свойств тройного вольфрамата $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$, содопированного ионами иттербия и эрбия. По результатам проведенных исследований определен оптимальный состав люминофора, позволяющий

наиболее эффективно преобразовывать излучение с $\lambda_{ex} = 980$ 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 $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$: Yb^{3+}, Er^{3+} использовали коммерчески доступные WO_3, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (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), $Sc_2(WO_4)_3$ – Sc_2O_3 и WO_3 (500–850°C, 80 ч). $Ln_2(WO_4)_3$ (Ln = Er, 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 перетирания). 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 (λCuK_α, 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, $P_{max} = 45$ мВт/мм^2 (KLM-H980-200-5, ФТИ-Оптроник). При проведении высокотемпературных измерений в диапазоне 298–498 K порошок $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ помещали в термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd). Цветовые координаты рассчитывали из спектров люминесценции с помощью кривых сложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ является представителем выявленного ранее семейства тригональных (пр. гр. $R32$) тройных вольфраматов и молибдатов общей формулы $M'_5M''_7R_2(XO_4)_9$ (M' = = Ag, Na, M" = Rb, R = Sc, X = Mo, W; M' = Ag, M" = Cs, R = Sc, X = Mo; M' = Na, M" = Cs, R = = Tm, Yb, Lu, Sc, X = 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 монокристальным данным, строение $Ag_5Rb_7Sc_2(MoO_4)_9$ и $Na_5Rb_7Sc_2(XO_4)_9$ (X = Mo, W) уточнено по порошковым данным методом Ритвельда [50–52].

Согласно [51], в структуре $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$, 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 $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ и по стандартной керамической технологии отжигом стехиометрических количеств средних вольфраматов при 500–550°C в течение 120–150 ч получены в однофазном состоянии две серии образцов состава $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ ($x = 0.0025$–0.0375) и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ ($y = 0.005$–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 ($\lambda_{ex} = 980$ нм) лазерного модуля вольфраматы $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ люминесцируют в области 400–700 нм. На рис. 3а представлен спектр ап-конверсионной люминесценции образца $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$. Порошок данного состава обладает наибольшей интенсивностью люминесценции в серии $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ с фиксированным суммарным содержанием ионов

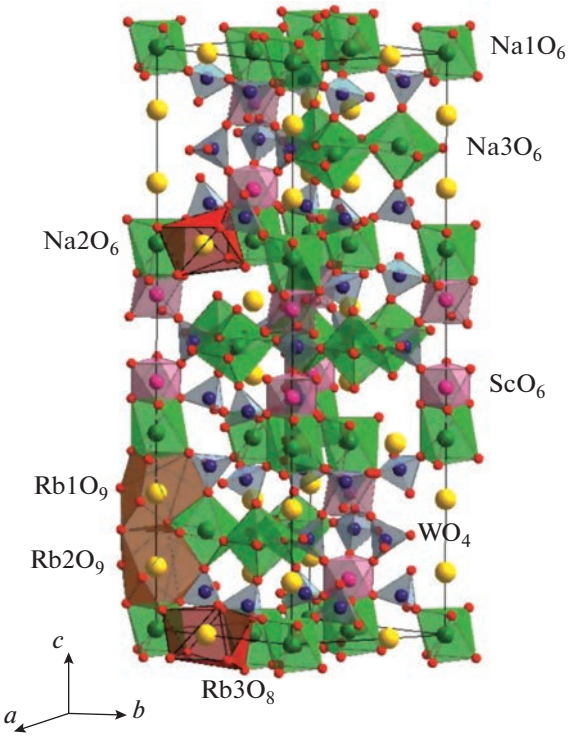

Рис. 1. Общий вид структуры $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ [51].

Yb^{3+} и Er^{3+} (рис. 3б). Определенное в данном случае оптимальное соотношение между ионами (R) составило 2/3 и в дальнейшем было зафиксировано при синтезе образцов $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$, необходимых для определения оптимального соотношения ионов скандия и допантов. Рентгенографически установлено, что область существования данных твердых растворов достаточно ограничена ($0 \le y \le 0.015$), однако, как видно из рис. 3в, введение люминесцирующих ионов в бóльших концентрациях и не требуется: выявленный ранее состав $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ оказался оптимальным и для серии $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$.

Наиболее интенсивные линии в спектрах люминесценции $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ находятся в диапазоне 515–575 нм (рис. 3а) и обусловлены переходами $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+}. Менее интенсивные полосы при 403–417 и 645–680 нм связаны с переходами $^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4I_{15/2}$ соответственно. Наличие пика в высокоэнергетической части спектра свидетельствует о высокой эффективности процессов передачи энергии в рассматриваемом вольфрамате. Отметим, что, согласно литературным данным, люминесценцией с $\lambda_{em} \sim 411$ нм обладает ограниченное количество кислородсодержащих соединений, среди которых $NaLaMgWO_6$: Yb^{3+}, Er^{3+} [27], $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$: Yb^{3+}, Er^{3+} [55], Gd_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+} [56], La_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+} [57], M_2O_2S: Yb^{3+}, Er^{3+} (M = = Gd, La, Y) [58], $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$: Yb^{3+}, Er^{3+} [59], $BaZrO_3$: Yb^{3+}, Er^{3+} [60] и $CaYb_{2-x}Er_xGe_3O_{10}$ [61].

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности основных эмиссионных линий в спектрах $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ от плотности мощности возбуждающего ИК-излучения (λ_{ex} = = 980 нм, P = 6.5–45.0 мВт/мм^2). 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 Er^{3+} [62].

Механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$, приведенный на рис. 5, подразумевает протекание четырех процессов переноса энергии (ET):

$$ET_1: {}^2F_{5/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4I_{15/2}\left(Er^{3+}\right) \rightarrow {}^2F_{7/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4I_{11/2}\left(Er^{3+}\right),$$
$$ET_2: {}^2F_{5/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4I_{13/2}\left(Er^{3+}\right) \rightarrow {}^2F_{7/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4F_{9/2}\left(Er^{3+}\right),$$
$$ET_3: {}^2F_{5/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4I_{11/2}\left(Er^{3+}\right) \rightarrow {}^2F_{7/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4F_{7/2}\left(Er^{3+}\right),$$
$$ET_4: {}^2F_{5/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^4F_{9/2}\left(Er^{3+}\right) \rightarrow {}^2F_{7/2}\left(Yb^{3+}\right) + {}^2H_{9/2}\left(Er^{3+}\right).$$

Согласно данной модели, энергия падающего излучения в бóльшей степени поглощается Yb^{3+}, что приводит к переходу ионов в возбужденное состояние $^2F_{5/2}$. Последующий процесс передачи энергии (ET_1) способствует заполнению $^4I_{11/2}$-уровня ионов Er^{3+}. Далее в результате ET_3 возможен переход ионов Er^{3+} с данного состояния на уровень $^4F_{7/2}$. Последующий процесс многофононной релаксации способствует заполнению состояний $^2H_{11/2}$ 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 ET_2. Четвертый процесс переноса энергии, обеспечивающий заселение состояния $^2H_{9/2}$, является наименее изученным и спорным. Согласно традици-

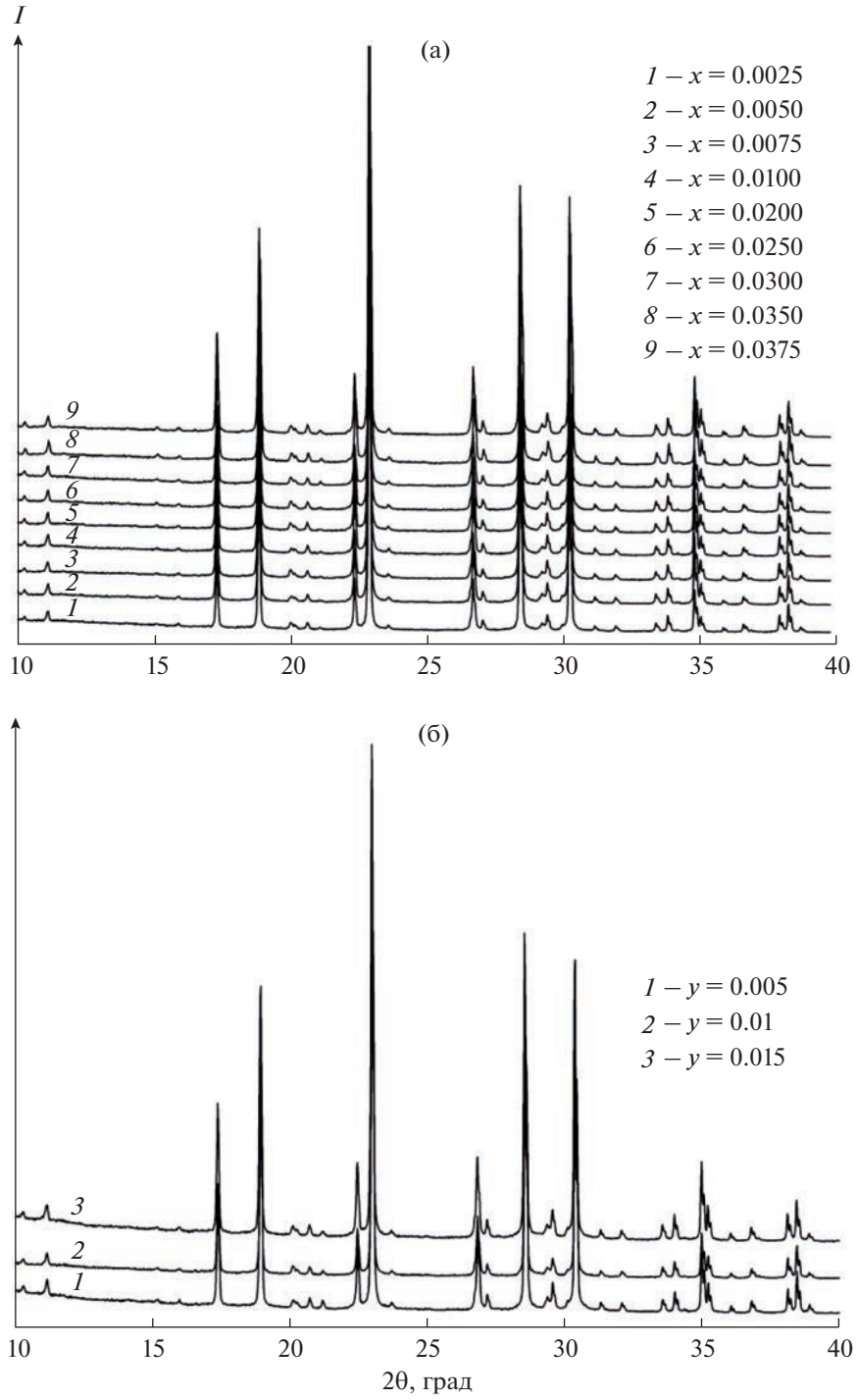

Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ ($x = 0.0025–0.0375$) (а) и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ ($y = 0.005–0.015$) (б).

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

Для вольфрамата состава $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ дополнительно проведены высокотемпературные измерения оптических характеристик в диапазоне 298–498 K. Спектры ап-конверсионной люминесценции образца, снятые в режиме ступенчатого нагрева, представлены на рис. 6а.

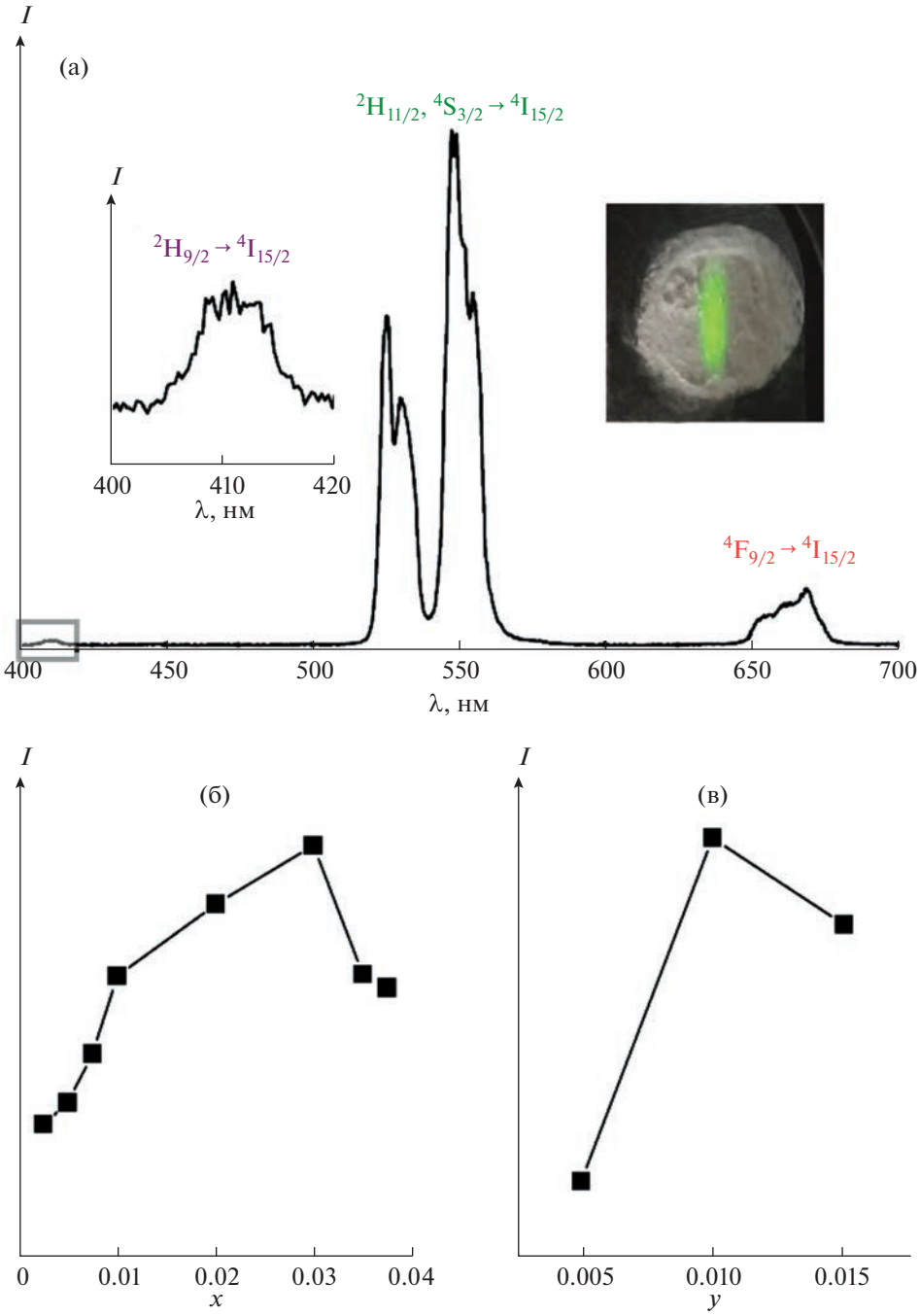

Рис. 3. Спектр ап-конверсионной люминесценции и фотография свечения образца $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$, $\lambda_{ex} = 980$ нм, $P = 45$ мВт/мм^2 (а), зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации допантов в $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ (б) и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ (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: $I_{498\,K} = 0.59 \times I_{298\,K}$. Основная причина этого явления – частичный температурно-индуцированный переход ионов Er^{3+} 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-

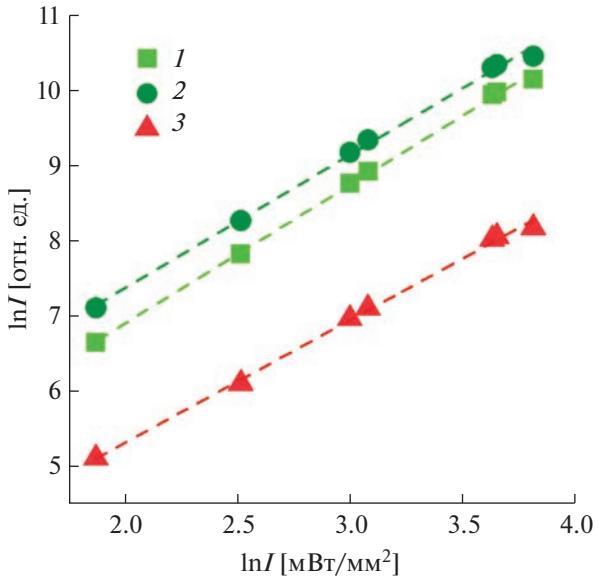

Рис. 4. Зависимости интенсивности основных люминесцентных линий в спектре $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ от мощности возбуждающего излучения (λ_{ex} = 980 нм): λ_{em} = 515–540 нм, переход $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, tgα = 1.84 (*1*); λ_{em} = 540–575 нм, переход $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, tgα = 1.77 (*2*); λ_{em} = 645–680 нм, переход $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, tgα = 1.63 (*3*).

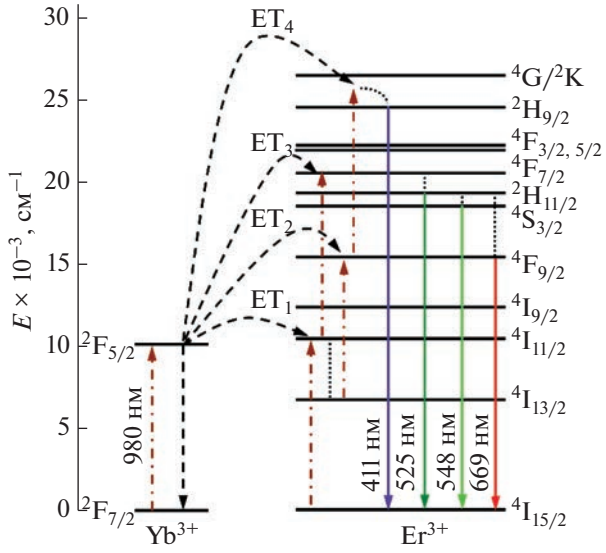

Рис. 5. Схема, демонстрирующая механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в образцах $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ при возбуждении излучением с λ_{ex} = 980 нм. Пунктирными линиями изображены процессы переноса энергии, пунктирными с точкой – процессы возбуждения, точками – процессы мультифононной релаксации, непрерывными линиями – излучательные переходы.

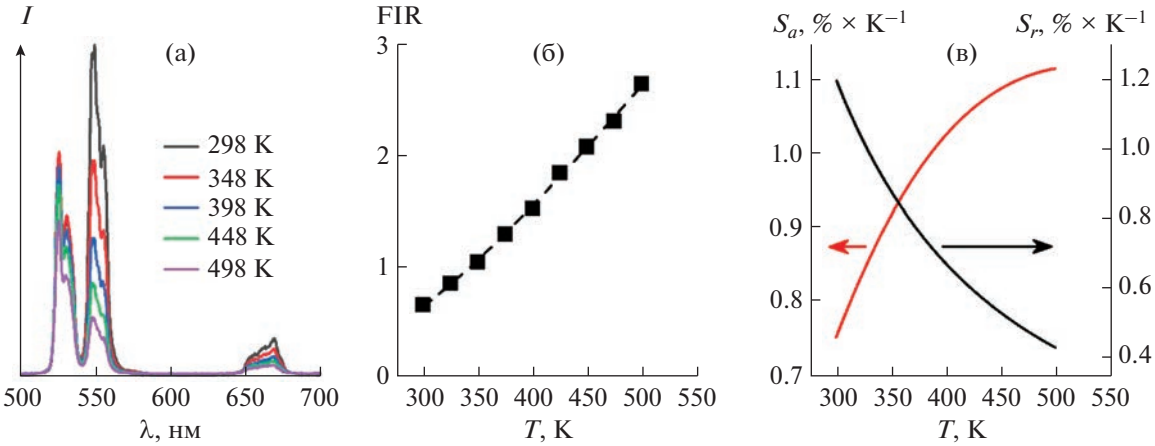

Рис. 6. Спектры люминесценции вольфрамата $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$, измеренные при различных температурах (а); температурная зависимость отношения интенсивностей (FIR) двух аналитических линий при 525 и 548 нм (б); абсолютная (S_a) и относительная (S_r) чувствительность измерения температуры (в).

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

$$\mathrm{FIR} = I_{525\ нм}/I_{548\ нм} = A\exp(-\Delta E_{21}/k_BT), \qquad (1)$$

где A – константа, ΔE_{21} – энергетический зазор между уровнями $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$, эВ; k_B – константа Больцмана, равная 8.617 × 10^{-5} эВ K^{-1}; T – температура, K.

Изменение величины FIR при нагреве $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ до температуры 498 K иллюстрирует рис. 6б. Экспериментальные точки хорошо описываются экспоненциальной зависимостью FIR = 21.85 × 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 $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$, где x = = 0.0025–0.03 (пр. гр. $R32$, $Z = 3$)

x	a, Å	c, Å	V, 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 Er^{3+} [27, 39, 42].

Наличие температурно-зависимой оптической характеристики позволяет говорить о возможности дальнейшего применения $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной флюоресцентной 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 $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ оценены из уравнений:

$$S_a = \mathrm{d}FIR/\mathrm{d}T = \left(\Delta E_{21}/k_BT^2\right)\times\left[A\exp\left(-\Delta E_{21}/k_BT\right)\right], \quad (2)$$

$$S_r = \left(1/FIR\right)\times\left(\mathrm{d}FIR/\mathrm{d}T\right) = \Delta E_{21}/k_{\mathrm{B}}T^2. \quad (3)$$

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 Er^{3+} и Yb^{3+} [27, 28, 38–43].

На заключительном этапе работы для люминофора состава $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ 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 (λ_{em} = = 548 нм).

Согласно диаграмме цветности, предложенной K.L. Kelly в 1943 г. [66], вольфрамат $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ во всем исследованном температурном интервале обладает желтовато-зеленым (yellowish-green) излучением с коор-

Таблица 2. Значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности для соединений, активированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+}

Соединение	S_a (max), % × K^{-1}	S_r (max), % × K^{-1}	Литература
$Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$: 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_2LaNbO_6: Yb^{3+}, Er^{3+}	0.13 (473 K)	1.10 (293 K)	[39]
β-Ga_2O_3: Yb^{3+}, Er^{3+}	0.356 (478 K)	1.08 (298 K)	[40]
$LiLa_9Si_6O_{26}$: Yb^{3+}, Er^{3+}	0.407 (470 K)	1.06 (298 K)	[41]
$CaY_2Ge_3O_{10}$: Yb^{3+}, Er^{3+}	0.51 (498 K)	1.09 (298 K)	[42]
$BaY_2Ge_3O_{10}$: Yb^{3+}, Er^{3+}	0.81 (498 K)	1.43 (298 K)	[43]

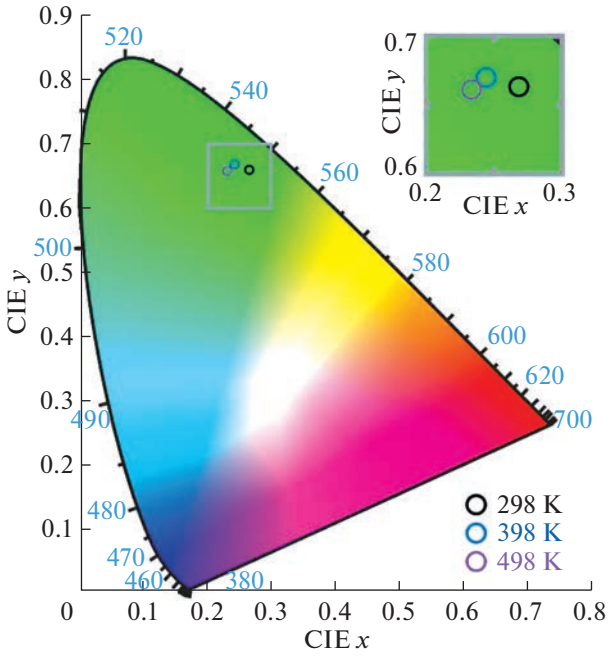

Рис. 7. Диаграмма цветности для люминофора $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые растворы $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.05-x}Er_x(WO_4)_9$ ($x = 0.0025$–0.0375) и $Na_5Rb_7Sc_{2-5y}Yb_{2y}Er_{3y}(WO_4)_9$ ($y = 0.005$–0.015) на основе тригонального тройного вольфрамата $Na_5Rb_7Sc_2(WO_4)_9$ (пр. гр. $R32$, $Z = 3$) синтезированы по керамической технологии. Спектры ап-конверсионной люминесценции ($\lambda_{ex} = 980$ нм) состоят из полос в области 403–680 нм, обусловленных переходами $^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+}. По результатам исследования концентрационных зависимостей установлено, что максимальной интенсивностью эмиссии обладает вольфрамат состава $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$, для которого впоследствии были изучены температурные зависимости оптических характеристик, рассчитаны координаты цветности, коррелированная цветовая температура и чистота цвета в интервале 298–498 K. Высокие значения абсолютной (1.12% × K^{-1}) и относительной (1.19% × K^{-1}) чувствительности позволяют говорить о перспективности дальнейшего использования $Na_5Rb_7Sc_{1.95}Yb_{0.02}Er_{0.03}(WO_4)_9$ в качестве материала для бесконтактной термометрии. Полученный результат стимулирует проведение работ по изучению спектрально-люминесцентных свойств других представителей семейства тригональных тройных молибдатов и вольфраматов общей формулы $M'_5M''_7R_2(XO_4)_9$.

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. неорган. химии. 2022. Т. 67. Р. 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. *Dkhilalli 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.hpcre.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., Сурат 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., Солодовников С.Ф. и др.* // Вестник Бурятского государственного 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