

09,04

# ВаYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и ВаY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактного определения температуры

© О.А. Липина, Л.Л. Сурат, А.А. Меленцова, Я.В. Бакланова, А.Ю. Чуфаров,  
А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: LipinaOlgaA@yandex.ru

Поступила в Редакцию 9 марта 2021 г.

В окончательной редакции 9 марта 2021 г.

Принята к публикации 14 марта 2021 г.

Триортогерманаты ВаYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ( $x = 0.1-0.3$ ) и ВаY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ( $y = 0.015-0.15$ ) синтезированы твердофазным методом. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . Изучены концентрационные и мощностные зависимости апконверсионной люминесценции, возникающей в области 510–720 нм при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм. Предложен механизм переноса энергии между оптическими центрами и определен оптимальный состав люминофора. Исследована температурная зависимость соотношения интенсивностей полос люминесценции с максимумами при 521 нм и 552 нм ( ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  переходы в Er<sup>3+</sup>), сделаны выводы о возможности применения триортогерманатов в качестве материалов для флуоресцентных датчиков температуры.

**Ключевые слова:** апконверсионная люминесценция, германаты, эрбий, датчик температуры, люминофоры.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51046.050

## 1. Введение

Неорганические соединения, активированные ионами Er<sup>3+</sup>, являются привлекательными для целого ряда применений. На их основе могут быть созданы активные среды твердотельных лазеров, генерирующих излучение с  $\lambda_{\text{ex}} = 1.5 \mu\text{m}$  либо  $2.7 \mu\text{m}$  ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  переходы в Er<sup>3+</sup>) [1–3], а также апконверсионные материалы, позволяющие преобразовывать инфракрасное (ИК) излучение в излучение видимого диапазона длин волн [4–8]. Для повышения эффективности апконверсионных люминофоров в решетку соединений дополнительно вводят сенсibiliзирующие ионы (например, Yb<sup>3+</sup>), способные более эффективно поглощать энергию инфракрасного излучения коммерческих светодиодов и передавать ее ионам Er<sup>3+</sup>. Возможность апконверсионного преобразования возбуждающего излучения широко используется в солнечных фотоэлементах и фотовольтаических устройствах [9–12], в дисплеях [5,6], а также при проведении микроскопических исследований биологических объектов [13,14].

На основе соединений, активированных Er<sup>3+</sup>, может быть создан оптический флуоресцентный датчик температуры. Работа такого датчика основана на измерении отношения интенсивностей двух люминесцентных полос (FIR), обусловленных переходами с двух близкорасположенных уровней  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  на основное  ${}^4I_{15/2}$  состояние в Er<sup>3+</sup> ( $\Delta E_{21} \sim 710 \text{ cm}^{-1}$ ). В условиях термодинамического равновесия отношение населенностей

данных уровней ( $N_2/N_1$ ) определяется распределением Больцмана

$$N_2/N_1 = (g_2/g_1) \times \exp(\Delta E_{21}/k_B T), \quad (1)$$

где  $\Delta E_{21}$  — энергетический зазор между двумя уровнями, eV;  $k_B$  — константа Больцмана;  $T$  — температура;  $g_2$  и  $g_1$  — степени или кратности вырождения уровней  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  соответственно.

Таким образом при увеличении температуры происходит рост населенности вышележащего  ${}^2H_{11/2}$  состояния за счет переходов с  ${}^4S_{3/2}$  уровня, что отражается на относительных интенсивностях соответствующих полос и приводит к изменению FIR. Впервые данный метод определения температуры был реализован Н. Berthou и С.К. Jorgensen в 1990 г. [15]. На сегодняшний день он является одним из наиболее часто используемых бесконтактных методов, основанных на применении флуоресцентных зондов. Основные преимущества данного способа измерения — высокая чувствительность и простая схемотехника детектирующей электроники, независимость измеряемой величины от флуктуаций интенсивности и энергии возбуждающего излучения, возможность осуществлять точные измерения в закрытых системах и при неблагоприятных условиях (например в химически агрессивных средах) [16,17].

В 2020 г. М. Suta и А. Meijerink рассмотрели термодинамические и кинетические аспекты FIR-термометрии и дали рекомендации по подбору оптической матрицы и иона-допанта для создания оптического материала,

обладающего наибольшей чувствительностью в заданном температурном интервале [18]. Согласно представленным теоретическим расчетам люминофоры, содержащие Er<sup>3+</sup>, по праву считаются наиболее подходящими для измерения температур близких к комнатной: при T<sub>0</sub> = 300 К и ΔE<sub>21</sub> = 710 см<sup>-1</sup> величина относительной чувствительности, S<sub>r</sub>, составляет 1.1% K<sup>-1</sup>. Кроме того авторами был сделан вывод о том, что оптическая матрица должна обладать фононной энергией (ħω) близкой к ΔE<sub>21</sub>, либо равной (1/2)ΔE<sub>21</sub>. В этом случае электрон-фононные процессы, позволяющие преодолеть существующий энергетический зазор, являются наиболее вероятными, так как происходят за счет поглощения энергии минимального количества фононов (одного или двух).

В настоящей работе были впервые изучены апконверсионные характеристики твердых растворов BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.1–0.3) и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (y = 0.015–0.15). Выбор в качестве объектов исследования германатов, указанного состава неслучаен: по результатам проведенных ранее исследований семейства BaRe<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Re = Y, Sc, Gd–Lu) [19] было установлено, что данные соединения обладают высокой химической и термической устойчивостью, являются широкозонными полупроводниками (E<sub>g</sub> = 3.0–3.4 eV), а величина фононной энергии (ħω<sub>max</sub>) составляет 836–857 см<sup>-1</sup>. Вышеперечисленное позволяет говорить о возможности создания на их основе перспективных люминесцентных материалов, в том числе для различных апконверсионных приложений.

## 2. Методика эксперимента

Твердые растворы BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30) и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (y = 0.015, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15) синтезированы по стандартной керамической технологии. В образцах BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> соотношение Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> задавали равным 9/1, поскольку согласно результатам спектрально люминесцентных исследований, предварительно выполненным для серии BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, данное значение являлось оптимальным. В качестве исходных веществ для синтеза объектов исследования использовали BaCO<sub>3</sub> (99.9%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%) и GeO<sub>2</sub> (99.95%). Смесь компонентов, взятых в стехиометрических количествах, тщательно перетерли, а затем подвергли ступенчатому отжигу при T = 900–1200°C с шагом 100°C и выдержкой при каждой температуре в течение 20 h.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений осуществляли с помощью дифрактометра STADI-P (STOE), оснащенного линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в Cu Kα<sub>1</sub> излучении в интервале углов 2θ 5°–120° с шагом 0.02°. В качестве внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной

ячейки a = 5.43075(5) Å. Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки PDF2 (ICDD, 2016). Уточнения структуры выполняли методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [20,21]. В качестве исходной модели для уточнения профиля рентгенограмм синтезированных германатов использовали данные кристаллической структуры BaRe<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Re = Y, Er, Yb) [19].

Спектры апконверсионной люминесценции получены методом синхронной съемки с использованием монохроматора МДР-204 (90° геометрия, дифракционная решетка 1200 lines/mm) и счетчика фотонов на основе ФЭУ R928 (Hamamatsu). В качестве внешнего источника возбуждения использовался диодный лазер, λ<sub>ex</sub> = 980 nm, P = 50 mW/mm<sup>2</sup> (KLM-H980-200-5, ФТИ-Оптроник, Россия). Мощность лазерного излучения контролировали детектором 11XLP12-3S-H2 (Standa). Для проведения высокотемпературных измерений (25–225°C) использовали термостат с оптическими окнами GS-21525 (Spesac Ltd).

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показал, что твердые растворы BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.1–0.3) и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.015–0.15) изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. P2<sub>1</sub>/m, Z = 2. При увеличении степени допирования происходит монотонное изменение параметров ячейки и объема (таблица). При этом для серии BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.1–0.3) наблюдается закономерное увеличение кристаллографических параметров вследствие замещения ионов Yb<sup>3+</sup> ионами Er<sup>3+</sup> с большим кристаллическим радиусом: CR<sub>VI</sub>(Yb<sup>3+</sup>) = 1.008 Å,

Параметры кристаллических решеток для твердых растворов BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.1–0.3) и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (x = 0.015–0.15)

BaYb <sub>2-x</sub> Er <sub>x</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub>					
x	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>
0.10	5.5517(5)	12.3396(10)	6.9207(6)	106.559(5)	454.45(6)
0.15	5.5525(5)	12.3401(10)	6.9212(6)	106.554(5)	454.58(6)
0.20	5.5523(5)	12.3414(10)	6.9222(6)	106.553(5)	454.68(6)
0.25	5.5528(5)	12.3424(10)	6.9235(6)	106.552(5)	454.84(6)
0.30	5.5524(5)	12.3439(10)	6.9241(6)	106.556(5)	454.89(6)
BaY <sub>2-10y</sub> Yb <sub>9y</sub> Er <sub>y</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>10</sub>					
y	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å <sup>3</sup>
0.015	5.580(1)	12.373(3)	6.977(2)	106.30(1)	462.3(2)
0.025	5.579(1)	12.375(3)	6.975(2)	106.31(1)	462.2(2)
0.05	5.574(1)	12.367(3)	6.969(2)	106.33(1)	461.0(2)
0.10	5.569(1)	12.364(3)	6.957(2)	106.39(1)	459.6(2)
0.15	5.558(1)	12.344(3)	6.934(2)	106.48(1)	456.2(2)

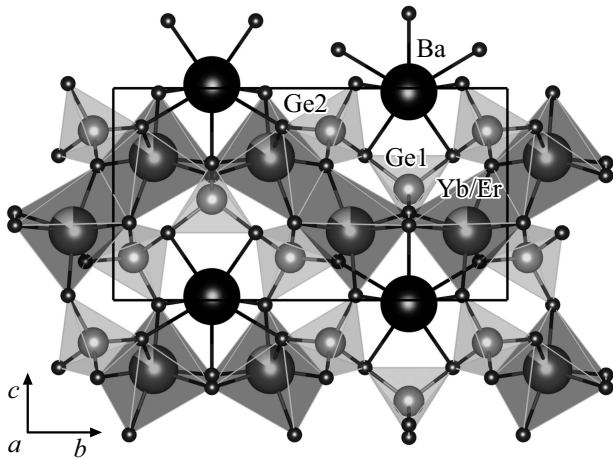


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $\text{BaYb}_{1.7}\text{Er}_{0.3}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  на плоскость (100).

$\text{CR}_{\text{VI}}(\text{Er}^{3+}) = 1.030 \text{ \AA}$  [22]. В то время как в соединениях  $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  происходит постепенное уменьшение параметров ячейки и объема, поскольку вводимые редкоземельные ионы ( $\text{Re}^{3+}$ ) замещают катион  $\text{CR}_{\text{VI}}(\text{Y}^{3+}) = 1.040 \text{ \AA}$ .

В изученных соединениях атомы  $\text{Re}$  занимают одну кристаллографическую позицию, координированную шестью атомами кислорода. Как видно из представленной на рис. 1 проекции кристаллической структуры  $\text{BaYb}_{1.7}\text{Er}_{0.3}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ , октаэдры  $\text{ReO}_6$  объединяются друг с другом через общие грани и формируют протяженные зазгообразные цепочки вдоль направления [010]. Между этими цепочками располагаются триортогруппы  $\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ . Атомы Ba (КЧ = 8) локализованы в каналах параллельных направлению [100]. Примечательно, что через атомы Ba, Ge(1), O(1) и O(2) проходит плоскость симметрии, таким образом концевые тетраэдры триортогруппы,  $\text{Ge}(2)\text{O}_4$ , являются полностью эквивалентными и находятся по отношению друг к другу в заслоненной конформации.

Спектры апконверсионной люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ) для германатов  $\text{BaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  представлены на рис. 2, а. Основные серии линий в обоих случаях расположены в диапазонах 510–580 nm и 625–720 nm и обусловлены  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  и  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  переходами в ионах  $\text{Er}^{3+}$  соответственно. По результатам проведенных концентрационных исследований для серии  $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (рис. 2, б) было обнаружено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает состав  $\text{BaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ . Таким образом, оптимальное соотношение между сенситизатором ( $\text{Yb}^{3+}$ ) и активатором ( $\text{Er}^{3+}$ ) для исследуемых германатов составляет 9/1. Основываясь на полученном результате, был предпринят синтез твердого раствора  $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  ( $y = 0.005, 0.015, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15$ ) с фиксированным соотношением  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ,

что позволило уменьшить концентрацию оптических центров в матрице, и тем самым снизить вероятность возникновения концентрационного тушения. Для иттрий-содержащей серии оптимальное содержание  $\text{Er}^{3+}$  составляет  $y = 0.025$  (рис. 2, с). Согласно полученным данным, интегральная интенсивность апконверсионной люминесценции германата  $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  в 4.5 раза превышает значение, полученное для  $\text{BaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (рис. 2, а). Кроме того, следует отметить, что по мере увеличения степени допирования в ряду  $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  наблюдается уменьшение интенсивности пиков, расположенных в диапазоне 510–580 nm, по сравнению с линиями в длинноволновой области спектра, что указывает на снижение вероятности протекания процессов передачи энергии между ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Максимальное значение  $R_{\text{green/red}} = I_{510-580 \text{ nm}}/I_{625-720 \text{ nm}} = 1.1$  достигается для образца  $\text{BaY}_{1.85}\text{Yb}_{0.135}\text{Er}_{0.015}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ , в то время как минимальное значение  $R_{\text{green/red}} = 0.2$  было определено для германатов  $\text{BaY}_{1.0}\text{Yb}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{BaY}_{0.5}\text{Yb}_{1.35}\text{Er}_{0.15}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (рис. 3, а). На рис. 3, б представлены зависимости интенсивности основных люминесцентных линий от плотности мощности возбуждающего ИК излучения ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ), полученные для состава  $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ . Показано, что в исследуемом диапазоне плотностей ( $P = 0.7-50 \text{ mW/mm}^2$ ) зависимости близки к квадратичным, что указывает на протекание двухфотонных процессов для линий,

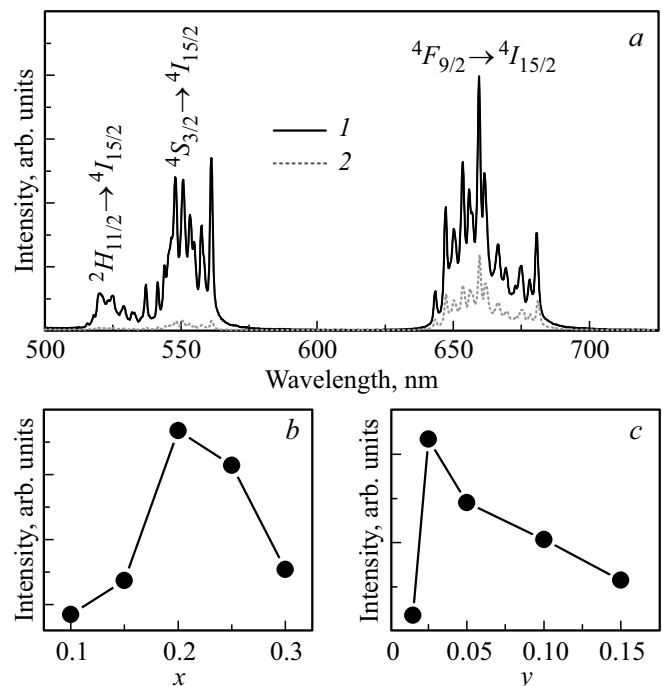
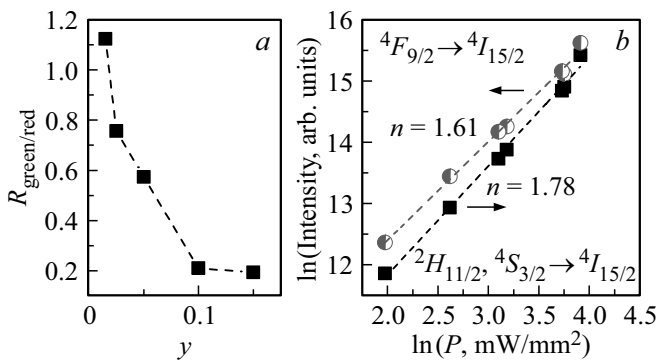
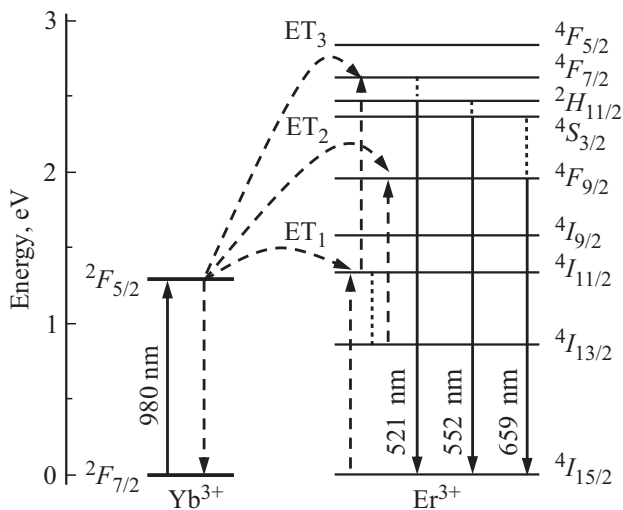


Рис. 2. Спектры апконверсионной люминесценции германатов  $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (1) и  $\text{BaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (2),  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ,  $P = 50 \text{ mW/mm}^2$  (а); концентрационные зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции для серий  $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (б) и  $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  (с).



**Рис. 3.** *a)* Влияние степени допирования на соотношения  $R_{\text{green/red}}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ,  $P = 50 \text{ mW/mm}^2$ ), *b)* Зависимость интенсивности люминесценции образца BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> от мощности возбуждающего излучения ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ).



**Рис. 4.** Схема энергетических уровней и основных переходов при апконверсионной люминесценции в BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Штриховыми линиями изображены межйонные процессы переноса энергии, сплошными вертикальными линиями — оптические переходы, пунктирными линиями — безызлучательная релаксация.

обусловленных переходами из  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  и  $^4F_{9/2}$  возбужденных состояний ионов Er<sup>3+</sup> [23].

Схема энергетических уровней  $4f^n$  оболочек ионов Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в германатах BaYb<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и BaY<sub>2-10y</sub>Yb<sub>9y</sub>Er<sub>y</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> совместно с основными внутрицентровыми и межйонными переходами, приводящими к возникновению апконверсионной люминесценции представлена на рис. 4. Численные значения энергий возбужденных состояний вычислены из результатов измерений спектров диффузного отражения для образцов BaYb<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и BaEr<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, представленных в работе [19]. Согласно приведенной схеме, преобразование оптического излучения с  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$  происходит в соответствии с моделью,

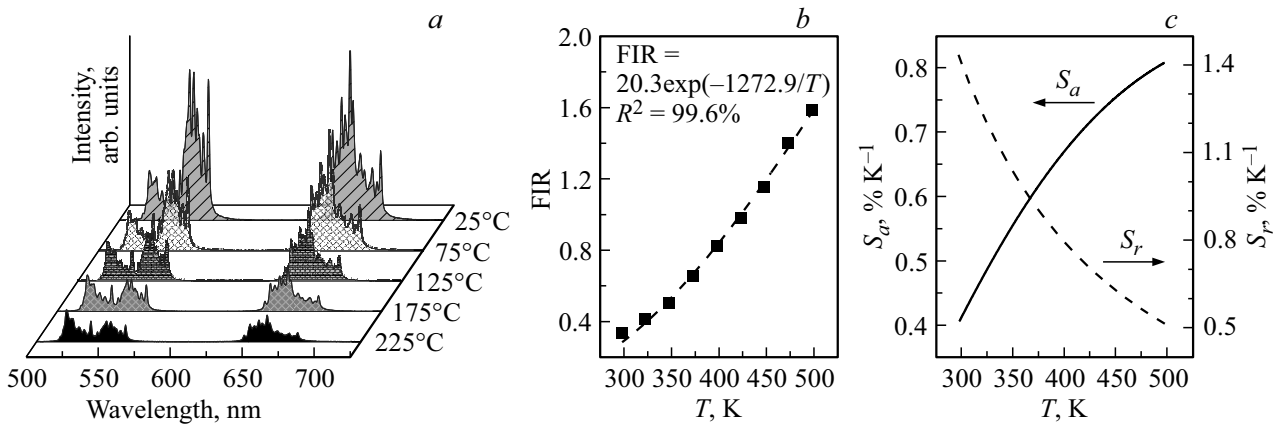
предложенной F. Auzel в 1966 г. [24] и обусловлено суммированием нескольких первичных электронных возбуждений ионов Yb<sup>3+</sup> на ионах Er<sup>3+</sup>, испускающих кванты света с более высокой энергией. Ионы Yb<sup>3+</sup> поглощают энергию возбуждающего излучения и безызлучательно передают ее ионам Er<sup>3+</sup>. Процесс передачи (ET<sub>1</sub>) можно записать следующим образом:  $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ . Помимо этого, заполнение  $^4I_{11/2}$  уровня Er<sup>3+</sup> может происходить за счет поглощения энергии падающих фотонов непосредственно ионами Er<sup>3+</sup> без участия ионов-сенситизаторов:  $^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ , однако вероятность протекания этого процесса значительно ниже, что связано с малым значением сечения поглощения Er<sup>3+</sup>. Далее происходит переход ионов в  $^4F_{7/2}$  состояние посредством переноса энергии (ET<sub>3</sub>):  $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$  и, в меньшей мере, за счет поглощения энергии ионами Er<sup>3+</sup>, находящимися в возбужденном  $^4I_{11/2}$  состоянии:  $^4I_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4F_{7/2}(\text{Er}^{3+})$ . В результате последующего процесса многофоновой релаксации заполняются  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$  уровни, переходы с которых в основное состояние сопровождаются люминесценцией с  $\lambda_{\text{em}} = 510\text{--}580 \text{ nm}$ . Уровень  $^4F_{9/2}$ , с которого происходит излучение красного цвета, заполняется за счет еще одного процесса переноса энергии (ET<sub>2</sub>):  $^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ , а также вследствие безызлучательной релаксации с  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$  состояний ионов Er<sup>3+</sup>.

Поскольку энергетический зазор между  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$  уровнями в Er<sup>3+</sup> сравним с энергией тепловых колебаний, постепенное повышение температуры приводит к частичному переходу ионов в более высокое энергетическое  $^2H_{11/2}$  состояние. В результате происходит температурное перераспределение и изменяется отношение (FIR) между интенсивностями двух люминесцентных полос с максимумами при 521 и 552 nm. Такая взаимосвязь позволяет решать обратную задачу: определять значение температуры по величине FIR. Нами дополнительно были изучены люминесцентные характеристики германата BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> в интервале 25–225°C (298–498 K). Эмиссионные спектры, снятые в режиме ступенчатого нагрева, представлены на рис. 5, *a*.

Согласно литературным данным [16], зависимость  $\text{FIR} = f(T)$  можно записать следующим образом:

$$\text{FIR} = A \exp(-\Delta E_{21}/k_B T) + B. \quad (2)$$

Температурная зависимость отношения пиковых интенсивностей двух аналитических линий для порошка BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> представлена на рис. 5, *b* и хорошо описывается уравнением  $\text{FIR} = 20.3 \exp(-1272.9/T)$ , таким образом, значение  $\Delta E_{21}$  для BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> составляет 884.5 cm<sup>-1</sup>. Данное значение соответствует разности между энергетическими уровнями  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ ,



**Рис. 5.** Спектры люминесценции германата  $BaY_{1.75}Yb_{0.225}Er_{0.025}Ge_3O_{10}$ , измеренные при различной температуре нагрева (a); температурная зависимость отношения интенсивностей, FIR, двух аналитических линий при 521 и 552 nm (b); абсолютная ( $S_a$ ) и относительная ( $S_r$ ) чувствительности измерения температуры (c).

которая была ранее определена по результатам спектроскопических исследований для  $BaEr_2Ge_3O_{10}$  [19],  $\Delta E_{21} = 872 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об установлении термодинамического равновесия в населенности этих уровней.

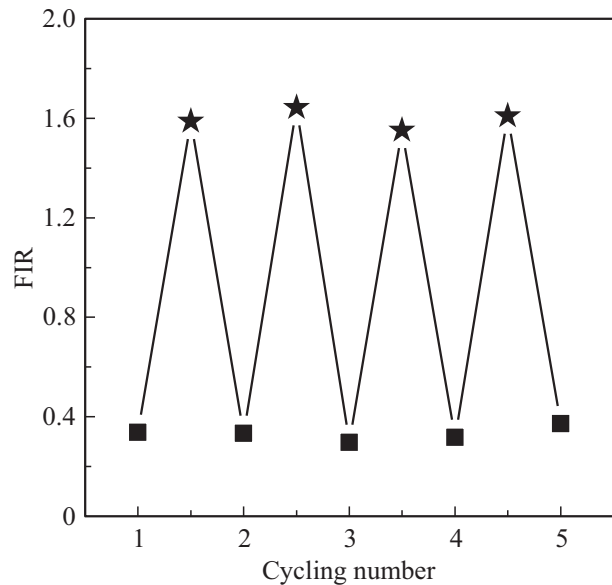
Одной из важнейших характеристик датчика температуры является его чувствительность, показывающая относительное изменение отношения интенсивностей флуоресценции при изменении температуры на один градус. Абсолютная и относительная чувствительности определения температуры для германата  $BaY_{1.75}Yb_{0.225}Er_{0.025}Ge_3O_{10}$  могут быть оценены из следующих уравнений [16,25]:

$$S_a = d \text{ FIR} / dT = (\Delta E / k_B T^2) \times [A \exp(-\Delta E / k_B T)], \quad (3)$$

$$S_r = (1 / \text{FIR}) \times (d \text{ FIR} / dT) = \Delta E / k_B T^2. \quad (4)$$

Как видно из представленных на рис. 5, c зависимостей, по мере увеличения температуры происходит постепенный рост абсолютной чувствительности образца. Достигнутое при  $T \sim 225^\circ\text{C}$  (498 K) значение  $S_a$  равно  $0.81\% \text{ K}^{-1}$  не является предельным. Несмотря на ограниченный температурный диапазон, полученные данные позволяют говорить о перспективности синтезированного состава. Полученная величина  $S_a$  превышает значения, определенные ранее для других неорганических соединений, активированных ионами  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ :  $K_3Y(PO_4)_2:Yb^{3+}/Er^{3+}$  ( $S_a = 0.304\% \text{ K}^{-1}$ ),  $Na_2Y_2B_2O_7:Yb^{3+}/Er^{3+}$  ( $S_a = 0.79\% \text{ K}^{-1}$ ),  $Yb_2Ti_2O_7:Yb^{3+}/Er^{3+}$  ( $S_a = 0.74\% \text{ K}^{-1}$ ) [26–28], но уступает величинам, определенным для  $KBaY(MoO_4)_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$  ( $S_a = 1.3\% \text{ K}^{-1}$ ),  $SrWO_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$  ( $S_a = 1.5\% \text{ K}^{-1}$ ) [29,30]. Максимальное значение  $S_r = 1.43\% \text{ K}^{-1}$  достигается при комнатной температуре, что согласуется с теоретическими представлениями, изложенными в работе [18].

На рис. 6 продемонстрирована зависимость FIR для германата  $BaY_{1.75}Yb_{0.225}Er_{0.025}Ge_3O_{10}$  при многократном повторении измерения ( $T = 25^\circ\text{C}$  и  $T = 225^\circ\text{C}$ ).



**Рис. 6.** Зависимость FIR от температуры при многократном повторении измерения: квадратами обозначены данные, полученные при  $T = 25^\circ\text{C}$  (298 K), звездочками — при  $T = 225^\circ\text{C}$  (498 K).

Как видно из полученных данных для обеих температур, наблюдается хорошая воспроизводимость получаемых величин, что позволяет говорить о перспективности дальнейшего использования  $BaY_{1.75}Yb_{0.225}Er_{0.025}Ge_3O_{10}$  в качестве чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры.

#### 4. Заключение

Германаты  $BaYb_{2-x}Er_xGe_3O_{10}$  ( $x = 0.10–0.30$ ) и  $BaY_{2-10y}Yb_yEr_yGe_3O_{10}$  ( $y = 0.015–0.15$ ) синтезированы по стандартной керамической технологии. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, все

соединения изоструктурны, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . Атомы редкоземельных элементов в решетках изученных соединений занимают одну кристаллографическую позицию, координированную шестью атомами кислорода. Спектры апконверсионной люминесценции образцов, полученные под воздействием излучения с  $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ , содержат интенсивные полосы в области 510–720 nm, обусловленные  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  переходами в ионах Er<sup>3+</sup>. Максимальной интенсивностью эмиссии обладает германат BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, для которого впоследствии были изучены температурные и мощностные зависимости оптических характеристик, выполнен расчет абсолютной ( $S_a$ ) и относительной ( $S_r$ ) чувствительности в интервале 25–225°С (298–498 K). Определенные значения чувствительности,  $S_a = 0.81\% \text{ K}^{-1}$  и  $S_r = 1.43\% \text{ K}^{-1}$ , позволяют говорить о перспективности дальнейшего использования BaY<sub>1.75</sub>Yb<sub>0.225</sub>Er<sub>0.025</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub> в качестве люминесцентного материала для проведения бесконтактной термометрии.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 19-73-00219.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Chaika, S. Balabanov, D. Permin. *Opt. Mater.* **112**, 110785 (2021).
- [2] M. Eichhorn. *Appl. Phys. B* **93**, 269 (2008).
- [3] M. Pollnau, S.D. Jackson. Mid-Infrared Laser Sources / Eds T. Sorokina, K.L. Vodopyanov. *Topics Appl. Phys.* **89**, 219 (2003). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [4] O.A. Lipina, L.L. Surat, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. *Mendeleev Commun.* **31**, 113 (2021).
- [5] R.E. Joseph, D. Hudry, D. Busko, D. Biner, A. Turshatov, K. Krämer, B.S. Richards, I.A. Howard. *Opt. Mater.* **111**, 110598 (2021).
- [6] R. Dey, V.K. Rai. *Dalton Trans.* **43**, 111 (2014).
- [7] O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. *Opt. Mater.* **61**, 98 (2016).
- [8] I.I. Leonidov, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, O.V. Koryakova, E.G. Vovkotrub. *J. Alloys Compd.* **509**, 1339 (2011).
- [9] A. Khare. *J. Alloys Compd.* **821**, 153214 (2020).
- [10] J.C. Goldschmidt, S. Fisher. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 510 (2015).
- [11] X.Y. Huang, S.Y. Han, W. Huang, X.G. Liu. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 173 (2013).
- [12] B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11081 (2009).
- [13] G.T. Xiang, X.T. Liu, Q. Xia, X.C. Liu, S. Xu, S. Jiang, X.J. Zhou, L. Li, D. Wu, L. Ma, X.J. Wang, J.H. Zhang. *Talanta* **224**, 121832 (2021).
- [14] R. Rafique, S.H. Baek, L.M.T. Phan, S.J. Chang, A.R. Gul, T.J. Park. *Mater. Sci. Eng., C* **99**, 1067 (2019).
- [15] H. Berthou, C.K. Jörgensen. *Opt. Lett.* **15**, 1100 (1990).
- [16] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. V. 49* / Eds J.C. Bunzli, V.K. Pecharsky. Ch. 281: Lanthanides in Luminescence Thermometry. Elsevier (2016). P. 339–427.
- [17] M. Dramićanin. *Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications. Ch. 6: Lanthanide and Transition Metal Ion doped Materials for Luminescence Temperature Sensing.* Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (2018). P. 113–157.
- [18] M. Suta, A. Mejerink. *Adv. Theory Simul.* **3**, 2000176 (2020).
- [19] O.A. Lipina, L.L. Surat, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, A.N. Enyshin, I.V. Baklanova, K.G. Belova, Ya.V. Baklanova, V.G. Zubkov. *Cryst. Eng. Commun.* **21**, 6491 (2019).
- [20] B.H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [21] A.C. Larson, R.B. VonDreele. *General Structure Analysis System (GSAS).* Los Alamos, NM (2004). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748.
- [22] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
- [23] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen. *Phys. Rev. B* **61**, 3337 (2000).
- [24] F. Auzel. *Compt. Rendus l'Académie Sci.* **263**, 819 (1966).
- [25] V.K. Rai. *Appl. Phys. B* **88**, 297 (2007).
- [26] J. Zhang, Y. Zhang, X. Jiang. *J. Alloys Compd.* **748**, 438 (2018).
- [27] A.K. Soni, V.K. Rai, M.K. Mahata. *Mater. Res. Bull.* **89**, 116 (2017).
- [28] B.S. Cao, Y.Y. He, Z.Q. Feng, Y.S. Li, B. Dong. *Sens. Actuators B* **159**, 8 (2011).
- [29] K. Li, D. Zhu, H. Lian. *J. Alloys Compd.* **816**, 152554 (2020).
- [30] A. Pandey, V.K. Rai, V. Kumar, V. Kumar, H.C. Swart. *Sens. Actuators, B* **209**, 352 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская