

00

# Температурные зависимости спектров люминесценции многокомпонентных фторидов, легированных ионами $\text{Eu}^{2+}$

© Н.М. Хайдуков<sup>1</sup>, М.Н. Бреховских<sup>1</sup>, Н.Ю. Кирикова<sup>2</sup>, В.А. Кондратюк<sup>2</sup>, В.Н. Махов<sup>2,¶</sup><sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

¶e-mail: makhovvn@lebedev.ru

Поступила в редакцию 22.05.2026 г.

В окончательной редакции 15.06.2026 г.

Принята к публикации 30.06.2026 г.

Проведен анализ температурных зависимостей спектров люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в ряду мультикатионных фторидных матриц, а именно:  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ ,  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ , в структурах которых легирующие ионы  $\text{Eu}^{2+}$  имеют существенно разное локальное окружение, с целью оценки возможностей использования данных люминофоров для люминесцентной термометрии. LIR (Luminescence Intensity Ratio) термометрия болцмановского типа на основе температурной зависимости отношения интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$  ( ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ )-полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  позволяет получить высокие значения абсолютной чувствительности. Однако данный метод термометрии перспективен для практического использования, если нижайшее  $4f^65d$ -состояние расположено существенно выше по энергии, чем нижайшее возбужденное  ${}^6P_{7/2}$ -состояние электронной конфигурации  $4f^7$  иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Такое относительное расположение  $4f^65d$ - и  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровней может быть получено в матрицах, имеющих кристаллографические позиции со слабой силой кристаллического поля, воздействующего на ион  $\text{Eu}^{2+}$ , т. е., в частности, при высокой анионной координации замещаемого катиона во фторидных матрицах. Также важно, чтобы в таком люминофоре не существовали  $\text{Eu}^{2+}$ -центры другого типа. Установлено, что ни в одном из синтезированных многокомпонентных фторидов не получена структура  $\text{Eu}^{2+}$ -центров, подходящая для LIR-термометрии болцмановского типа, используя отношение интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . С другой стороны, исследованные мультикатионные фториды, легированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , могут быть востребованы для люминесцентной термометрии (для достаточно высоких температур) при использовании метода температурной зависимости интенсивности  $5d-4f$  (или  $4f-4f$ ) люминесценции, связанной с термически стимулированным тушением в результате преодоления некоторого активационного барьера.

**Ключевые слова:** люминесцентная термометрия, многокомпонентные фториды, двухвалентные ионы европия,  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -переходы.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63928.26-26

## Введение

Среди различных бесконтактных (дистанционных) методов измерения температуры одним из самых точных и перспективных считается метод люминесцентной термометрии, использующий зависимость от температуры определенного параметра люминесценции соответствующего люминофора [1]. При этом одним из наиболее практичных считается метод, называемый „Отношение интенсивностей люминесценции“ (Luminescence Intensity Ratio — LIR), который основан на измерении изменения с температурой отношения интегральных интенсивностей двух полос люминесценции, регистрируемых в одном спектре [1–3]. Преимуществом этого метода является независимость точности измерений от изменений абсолютной интенсивности спектра люминесценции, а также от возможной нестабильности источника возбуждающего света и детектора. Частным случаем метода LIR является метод измерения отно-

шения интенсивностей двух полос люминесценции, обусловленных переходами с двух возбужденных энергетических уровней оптически активного иона, находящихся в тепловом равновесии, т. е. когда их относительная населенность подчиняется закону болцмановского распределения — так называемая „болцмановская ратиометрическая термометрия“ [3]. В этом случае отношение интенсивностей этих двух полос люминесценции также подчиняется формуле Больцмана:

$$\frac{I_2}{I_1} = C \exp\left(-\frac{\Delta E_{2,1}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $\Delta E_{2,1}$  — энергетический зазор между уровнями (уровень 2 — более высокоэнергетический),  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $C$  — константа, не зависящая от температуры:  $C = \beta_2 k_{r2} g_2 / \beta_1 k_{r1} g_1$ ,  $g_2$  и  $g_1$  — кратности вырождения этих уровней,  $k_{r2}$  и  $k_{r1}$  — вероятности их излучательного распада. Коэффициент

ветвления  $\beta$ , также считающийся константой — это доля интенсивности данной полосы люминесценции в общей интенсивности люминесценции на переходах с этого уровня на все нижележащие уровни. Соответственно калибровка термодатчика, работающего на основе метода LIR больцмановского типа, предполагает определение параметров  $\Delta E_{2,1}$  и  $C$  в результате фитирования формулой (1) результатов измерений температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей двух регистрируемых полос люминесценции. Под интегральной интенсивностью полосы люминесценции, обусловленной переходом с определенного возбужденного энергетического уровня на нижележащий уровень, подразумевается интеграл, рассчитываемый для данной полосы в некотором диапазоне длин волн в измеренном на спектрометре спектре люминесценции  $dI(\lambda)/d\lambda$ :

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left[ \frac{dI(\lambda)}{d\lambda} \right] d\lambda. \quad (2)$$

Основной количественной характеристикой любого датчика температуры является его абсолютная чувствительность, которая определяется как скорость изменения измеряемого параметра „ $P$ “ в зависимости от температуры:  $S_A = dP/dT$ , т.е. более высокая чувствительность достигается при значительных изменениях измеряемого параметра при малых изменениях температуры. Также полезным параметром является относительная чувствительность, т.е. отношение абсолютной чувствительности к значению измеряемого параметра:  $S_R = 1/P \cdot dP/dT \cdot 100\%$ . Величина  $S_R$  используется, в частности, для сравнения термодатчиков, работающих на разных принципах. Однако в методе LIR-термометрии измеряемый параметр ( $LIR$ ) является безразмерной величиной, и для сравнения термометрических свойств разных люминофоров можно использовать значения абсолютной чувствительности.

В случае LIR-термометрии больцмановского типа абсолютная и относительная чувствительности зависят от температуры согласно следующим выражениям [3]:

$$S_A [K^{-1}] = C \exp\left(-\frac{\Delta E_{2,1}}{k_B T}\right) \left(\frac{\Delta E_{2,1}}{k_B T^2}\right), \quad (3)$$

$$S_R [\% \cdot K^{-1}] = \left| \frac{\Delta E_{2,1}}{k_B T^2} \right| \cdot 100\%. \quad (4)$$

Из анализа формулы (3) следует, что максимальная абсолютная чувствительность  $S_R^{\max}$  наблюдается при температуре  $T_{\max} = \Delta E_{2,1}/2k_B$ . Отметим также, что при стационарном возбуждении и отсутствии температурного тушения зависимость интенсивности люминесценции с нижнего уровня от температуры описывается выражением типа „обычной“ формулы Мотта:

$$I_1 = I_0 / (1 + C \exp(-\Delta E_{2,1}/k_B T)). \quad (5)$$

Одним из вариантов метода LIR больцмановского типа является использование люминофоров, легированных

ионом  $\text{Eu}^{2+}$ , который имеет близкие энергии нижайшего уровня электронной конфигурации  $4f^6 5d$  (далее  $5d$ ) и нижайшего возбужденного уровня  ${}^6P_{7/2}$  электронной конфигурации  $4f^7$  (далее  $4f$ ). Такие люминофоры могут испускать одновременно как широкополосную межконфигурационную  $5d-4f$ -люминесценцию, так и узкополосную внутрiconфигурационную  $4f-4f$  ( ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ )-люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{2+}$  [4]. Эти два типа возбужденных состояний  $\text{Eu}^{2+}$  имеют очень разные вероятности радиационного распада (типично отличаются на 3 порядка), что приводит к сильной зависимости относительной интенсивности полос люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  на  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -переходах от температуры. Это свойство создает предпосылки для разработки высокочувствительных датчиков температуры на основе люминесцентных материалов, содержащих ионы  $\text{Eu}^{2+}$  [5–7].

Поскольку электроны внутренней  $4f$ -оболочки экранированы электронами внешних оболочек, изменение локального окружения, т.е. кристаллического поля, для легирующих ионов  $\text{Eu}^{2+}$  приводит к большому изменению энергии только  $5d$ -состояния, что позволяет путем целенаправленного подбора матрицы люминофора изменять энергетический зазор между  $5d$ - и  $4f$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояниями иона  $\text{Eu}^{2+}$ , а значит, регулировать эффективный рабочий диапазон температуры датчика и потенциально повышать его чувствительность.

В настоящей работе на основе анализа различий температурных зависимостей спектров люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в ряду мультикатионных фторидных матриц, а именно  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$ ,  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  и  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ , в структурах которых легирующие ионы  $\text{Eu}^{2+}$  имеют существенно разное локальное окружение, даются оценки возможностей использования люминофоров такого типа для люминесцентной термометрии.

## Образцы и методика эксперимента

Керамические образцы многокомпонентных фторидов, легированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Фазовые составы и типы кристаллических структур синтезированных керамик контролировались с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance (Bruker). Рентгенограммы синтезированных соединений идентифицировались и индцировались с помощью пакета программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и баз данных COD и ICDD PDF-2. Подробности синтеза однофазных образцов многокомпонентных фторидов описаны в [8–10]. Все синтезированные фториды имеют кубические кристаллические структуры, причем фториды  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 10.172 \text{ \AA}$ ) и  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$  (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 10.259 \text{ \AA}$ ) принадлежат к классу соединений со структурой кубического пироксена, фторид  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (пр. гр.  $I2_13$ ,  $a = 10.223 \text{ \AA}$ ) имеет структуру минерала вернеита, а фторид  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  (пр. гр.

$Im\bar{3}m$ ,  $a = 10.755 \text{ \AA}$ ) кристаллизуется в собственном структурном типе. Из сравнения ионных радиусов катионов [11], входящих в разных координациях в состав данных фторидов, с ионным радиусом  $\text{Eu}^{2+}$  в тех же координациях можно сделать вывод, что ионы  $\text{Eu}^{2+}$  могут замещать в этих фторидах только ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Во фторидах со структурой кубического пироклора ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  статистически распределяются в кристаллической решетке на одной кристаллографической позиции, общей для обоих ионов, с координационным числом  $KЧ = 8$  [12]. Во фториде со структурой вернеита ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  имеют  $KЧ = 7$  и  $8$  соответственно [13]. Во фториде  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  имеют существенно разные координационные числа:  $KЧ = 10$  и  $6$  соответственно [14].

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовались на установке, созданной на базе светосильного монохроматора МДР-12, в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовался УФ-светодиод ( $\lambda = 280 \text{ nm}$ ,  $\text{FWHM} = 10 \text{ nm}$ ). Для низкотемпературных измерений использовался малогабаритный проточный азотный криостат специальной конструкции. Температура контролировалась с помощью калиброванного платинового термосопротивления PT100Ω. Температурные измерения проводились в диапазоне от температуры жидкого азота ( $\sim 80 \text{ K}$ ) до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Кинетика люминесценции в наносекундном диапазоне исследовалась на установке, оснащенной системой коррелированного по времени счета одиночных фотонов PicoQuant, включающей импульсный светодиод PLS 290, излучающий на длине волны  $295 \text{ nm}$  ( $\text{FWHM} < 20 \text{ nm}$ ) и имеющий длительность импульса  $0.9 \text{ ns}$ .

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры люминесценции синтезированных фторидных люминофоров, измеренные при комнатной температуре. В спектрах наблюдаются как широкие полосы люминесценции, обусловленные межконфигурационными  $5d-4f$ -переходами в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ , так и узкие полосы в некоторых из них в районе  $360 \text{ nm}$ , соответствующие внутриконфигурационным  $4f-4f$ -переходам в ионе  $\text{Eu}^{2+}$ . Во фторидах  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$  и  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$  ионы  $\text{Eu}^{2+}$  образуют только один тип оптических центров при замещении одной, общей для ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  кристаллографической позиции в структуре кубического пироклора. Как результат, спектры для этих двух люминофоров похожи, имеют меньшие ширины полос  $5d-4f$ -люминесценции по сравнению с другими люминофорами, но интенсивность  $4f-4f$ -люминесценции заметно выше во фториде  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$ . При этом, как показано в [8,9], в этих матрицах состояние  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ ) иона  $\text{Eu}^{2+}$  расположено значительно выше по энергии ( $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ ), чем его нижайшее  $5d$ -состояние.

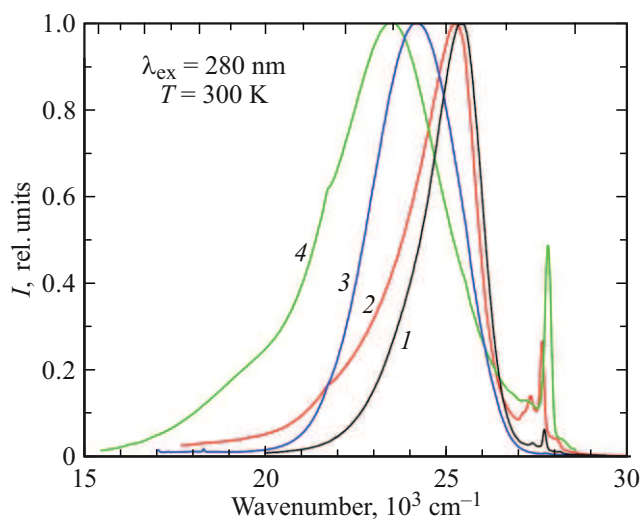


**Рис. 1.** Нормированные спектры люминесценции фторидов  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$  (1),  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$  (2),  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (3) и  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  (4), легированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , при возбуждении светодиодом  $280 \text{ nm}$  при комнатной температуре.

В матрице  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  линия  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  не наблюдается во всем исследованном температурном диапазоне, а форма полосы  $5d-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  достаточно хорошо аппроксимируется одной гауссоподобной полосой, что указывает на то, что в этой матрице, по-видимому, тоже образуется преимущественно один тип оптических центров. Можно предположить, что эти европиевые центры образуются при замещении ионами  $\text{Eu}^{2+}$  ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , для чего не требуется зарядовой компенсации. Поскольку ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в этом фториде имеют 8-кратную координацию ионами фтора, как и в случае фторидов со структурой кубического пироклора, то можно ожидать, что состояние  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ ) иона  $\text{Eu}^{2+}$  не будет иметь более низкую энергию, чем его нижайшее  $5d$ -состояние.

Из рассмотрения формы спектра люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  во фториде  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  следует вывод, что ионы  $\text{Eu}^{2+}$  создают в этой матрице более одного оптического центра. Кроме двух полос  $5d-4f$ -люминесценции, в спектре имеется также узкая полоса  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$ , интенсивность которой сохраняется достаточно высокой во всем исследованном температурном диапазоне вплоть до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Причиной наличия интенсивной полосы  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  должно быть существование в данной матрице  $\text{Eu}^{2+}$ -центра, у которого энергия нижайшего  $5d$ -состояния заметно выше, чем энергия состояния  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ ). Такое соотношение энергий этих состояний можно ожидать, если легирующие ионы  $\text{Eu}^{2+}$  замещают ионы  $\text{Na}^+$ , имеющие высокое  $KЧ = 10$ , а значит будут подвержены воздействию достаточно слабого кристаллического поля. Тогда за существование  $5d-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в данной матрице будут ответственны ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , замещающие на октаэдрических позициях ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , в которых

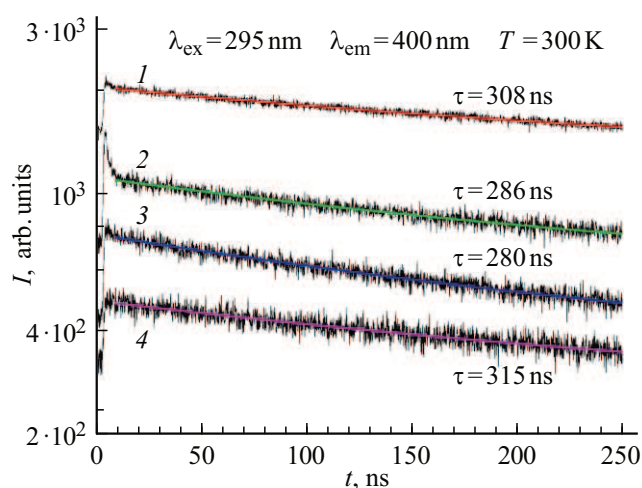


**Рис. 2.** Кривые затухания люминесценции, регистрируемые через интерференционный фильтр 400 nm при возбуждении люминесценции на длине волны 295 nm при комнатной температуре, для люминофоров  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}:\text{Eu}^{2+}$  (1),  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}:\text{Eu}^{2+}$  (2),  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}:\text{Eu}^{2+}$  (3) и  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$  (4). Линиями показаны результаты моделирования полученных кривых одноэкспоненциальной функцией с указанными временами распада.

сила кристаллического поля должна иметь существенно большую величину.

Времена затухания  $5d-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в синтезированных фторидах составляют сотни наносекунд (рис. 2), а времена затухания  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  — порядка 1 ms. Например, для фторида  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$  (0.5 at. %) при возбуждении на длине волны 295 nm при комнатной температуре были получены времена затухания для  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  315 ns и 0.65 ms соответственно [9]. Таким образом, действительно, радиационные времена жизни  $5d$ - и  $4f$ -состояний иона  $\text{Eu}^{2+}$  в этих фторидах отличаются на 3 порядка и более.

Общее описание температурных зависимостей интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в разных фторидных матрицах можно найти в наших предыдущих работах [8–10]. Укажем здесь на ряд особенностей температурного поведения этих люминофоров, имеющих непосредственное отношение к люминесцентной термометрии.

Во фторидах со структурой кубического пироклора  $4f-4f$ -люминесценция  $\text{Eu}^{2+}$  тушится при температурах вблизи комнатной температуры. На рис. 3 показаны температурные зависимости интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции для люминофора  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$  (0.5 at. %). Для разделения спектрально перекрывающихся полос  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции использовался стандартный метод разложения спектра на две компоненты (spectral deconvolution method [15]). Как видно из рисунка, температурная зависимость интенсивности  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  описывается формулой типа (5), но в данном случае

речь не идет о наличии теплового равновесия между  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ )- и нижайшим  $5d$ -состояниями  $\text{Eu}^{2+}$ , поскольку  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ )-состояние при рассматриваемых температурах не может термически заселяться с нижайшего  $5d$ -состояния, имеющего существенно меньшую энергию. Наблюдаемое здесь температурное поведение интенсивности  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  как раз соответствует температурному тушению через энергетический барьер. При этом увеличение интенсивности  $5d-4f$ -люминесценции в том же температурном диапазоне, где тушится  $4f-4f$ -люминесценция, хотя бы частично обусловлено „перекачкой“ через активационный барьер энергии возбуждения с  $4f^7$  ( $^6P_{7/2}$ )-уровня на нижайший  $5d$ -уровень иона  $\text{Eu}^{2+}$ . При высоких температурах  $5d-4f$ -люминесценция ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в данных люминофорах претерпевает типичное температурное тушение, обычно интерпретируемое как результат термостимулированной ионизации  $5d$ -электрона в зону проводимости материала матрицы [16] и описываемое формулой вида (5).

Температурная зависимость интенсивности  $5d-4f$ -люминесценции для люминофора  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}:\text{Eu}^{2+}$  имеет более сложный вид с двумя каналами температурного тушения с разными энергиями активации [10]. Поскольку в этом фториде полоса  $5d-4f$ -люминесценции имеет большую ширину, т.е. реализуется случай сильного электрон-фононного взаимодействия, вторым каналом тушения могут быть термостимулированные безызлучательные переходы (через энергетический барьер) с излучающего уровня  $4f^65d$  в основное состояние  $^8S_{7/2}$ .

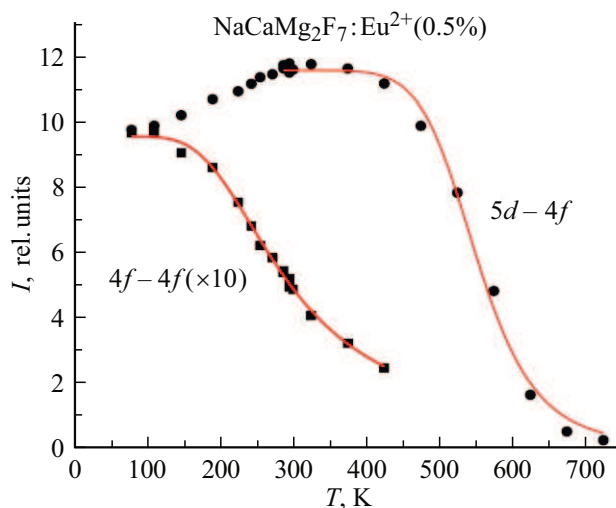


**Рис. 3.** Температурные зависимости интегральных интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  для люминофора  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7:\text{Eu}^{2+}$  (0.5 at. %). Линиями показаны результаты моделирования экспериментальных зависимостей (точки) функцией вида (5) с энергиями активации  $E_a = 5184$  и  $762 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Для лучшей наглядности значения интегральной интенсивности  $4f-4f$ -люминесценции увеличены в 10 раз.

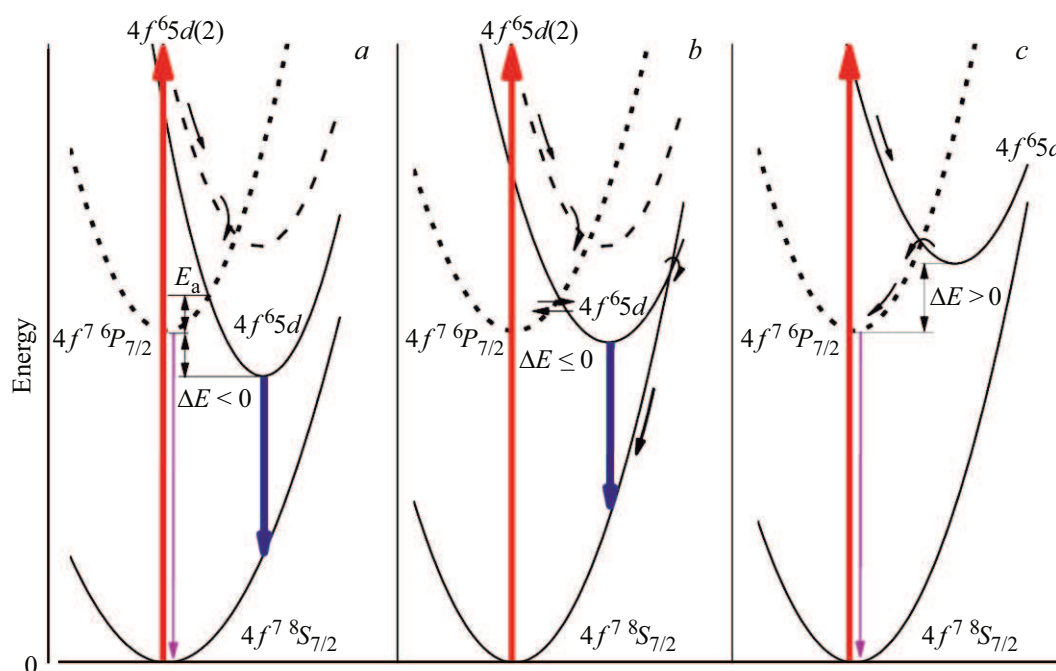


**Рис. 4.** Конфигурационные диаграммы энергетических уровней иона  $\text{Eu}^{2+}$  в различных матрицах: (а)  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровень расположен существенно выше по энергии, чем нижайшее  $5d$ -состояние; (б) энергии  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшего  $5d$ -состояний примерно одинаковые; (с) нижайшее  $5d$ -состояние расположено существенно выше по энергии, чем  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- состояние.

Во фториде  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  как  $4f-4f$ -, так и  $5d-4f$ -полосы люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  тушатся при достаточно высоких температурах, причем их относительная интенсивность не претерпевает каких-либо сильных изменений с температурой, что указывает на тот факт, что за  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -полосы люминесценции ответственны разные  $\text{Eu}^{2+}$ -центры. Отметим, что в данных измерениях, интегральная интенсивность для  $5d-4f$ -полосы люминесценции бралась для всего спектрального диапазона, хотя широкая полоса  $5d-4f$ -люминесценции в этом люминофоре включает в себя люминесценцию двух или даже более  $\text{Eu}^{2+}$ -центров, но корректно разделить их не удастся во всем исследованном диапазоне температур. Можно предположить, что при повышении температуры в коротковолновую часть общего широкополосного спектра начинает давать вклад  $5d-4f$ -люминесценция европиевого центра, ответственного за наличие  $4f-4f$ -люминесценции. Однако из-за спектрального перекрытия с другими полосами  $5d-4f$ -люминесценции выделить спектр  $5d-4f$ -люминесценции данного европиевого центра, а значит и получить температурную зависимость отношения интегральных интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  для этого европиевого центра не представляется возможным.

Различия в спектральных и температурных свойствах люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  на  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -переходах в разных матрицах, обусловленные разным взаимным расположением  $5d$ - и  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояний, можно проиллюстрировать на энергетических диаграммах в

пространстве конфигурационной координаты (рис. 4). Если  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровень иона  $\text{Eu}^{2+}$  расположен существенно выше по энергии, чем нижайшее  $5d$ -состояние, как в случае фторидов со структурой кубического пирохлора (рис. 4, а), то после возбуждения в более высокоэнергетические  $5d$ -состояния и последующей безызлучательной релаксации будет происходить заселение как нижайшего  $5d$ -состояния, так и  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояния. Как результат, при низкой температуре из-за существования энергетического барьера между  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшим  $5d$ -состояниями (в дополнение к  $5d-4f$ -люминесценции) будет наблюдаться и  $4f-4f$ -люминесценция. Заметим, что при указанном взаимном расположении уровней энергии состояний иона  $\text{Eu}^{2+}$   $4f-4f$ -люминесценция отсутствует при возбуждении в нижнее  $5d$ -состояние [8,9]. Относительная доля заселения  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояния при возбуждении в более высокоэнергетические  $5d$ -состояния и последующей релаксации, а значит, и интенсивность  $4f-4f$ -люминесценции (которая сильно отличается для разных матриц) зависят от структуры энергетических уровней  $\text{Eu}^{2+}$  в конкретной матрице при учете правил отбора по спине для безызлучательных переходов [17]. При повышении температуры в результате термостимулированного преодоления энергетического барьера ионы  $\text{Eu}^{2+}$  из состояния  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ ) будут релаксировать в нижайшее  $5d$ -состояние, давая дополнительный вклад в интенсивность  $5d-4f$ -люминесценции. Если нижайшее  $5d$ -состояние расположено существенно ниже  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояния, то энергетический барьер может во-

обще отсутствовать. Тогда при любой температуре будет наблюдаться только  $5d-4f$ -люминесценция, как, например, в случае  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$  [8].

Если энергии  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшего  $5d$ -состояний примерно одинаковые, как предполагается для фторида  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  со структурой вернеита (рис. 4, *b*), то энергетический барьер будет невысоким, и даже при низкой температуре будет реально наблюдаться только  $5d-4f$ -люминесценция из-за различия на 3 порядка вероятностей излучательного распада для  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшего  $5d$ -уровней.

Интенсивная  $4f-4f$ -люминесценция ионов  $\text{Eu}^{2+}$  будет наблюдаться только в том случае, если нижайшее  $5d$ -состояние расположено существенно выше по энергии, чем  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояние (рис. 4, *c*). Такое расположение уровней энергии  $\text{Eu}^{2+}$  реализуется в матрицах со слабой силой кристаллического поля, воздействующего на легирующие ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , в частности при высокой координации катионов, замещаемых ионами  $\text{Eu}^{2+}$  в данной матрице. В этом случае вплоть до достаточно высоких температур ионы  $\text{Eu}^{2+}$  будут испускать только  $4f-4f$ -люминесценцию, как это наблюдается для одного из европиевых центров в  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$ , образующихся при замещении ионами  $\text{Eu}^{2+}$  ионов  $\text{Na}^+$ , имеющих координацию из 10 ионов фтора.

Таким образом, ни в одном из синтезированных фторидов не получены условия, при которых возможно применить метод LIR для отношения интенсивностей  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  для получения высокочувствительного датчика температуры. С другой стороны, спектры люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в этих фторидных матрицах демонстрируют существенные изменения при варьировании температуры, т.е., вообще говоря, температурная зависимость интегральной интенсивности  $5d-4f$  (или  $4f-4f$ ) полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в этих люминофорах может быть использована для термометрии в разных диапазонах температуры, в основном в области достаточно высоких температур. Полученные зависимости от температуры относительной чувствительности для исследованных люминофоров приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, максимальная относительная чувствительность около 3%/K получена для температурной зависимости интенсивности  $5d-4f$ -полосы люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  в вернеите  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  при температуре 545 K.

### Моделирование температурных зависимостей чувствительности LIR-термометрии, использующей отношение интенсивностей $4f-4f$ - и $5d-4f$ -люминесценции ионов $\text{Eu}^{2+}$

Для того чтобы оценить потенциальные возможности использования отношения интегральных интенсивностей

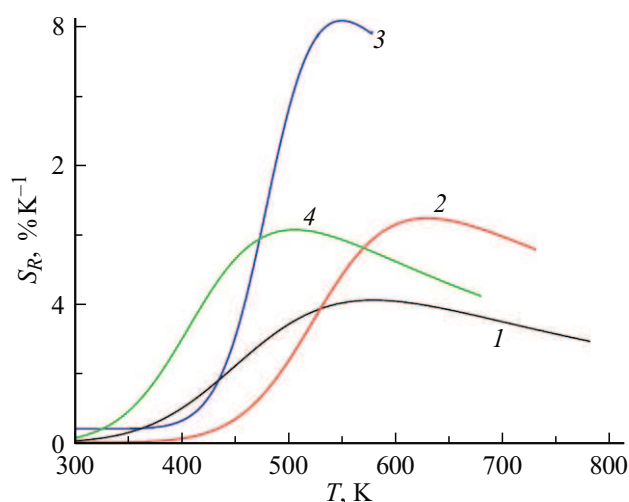


Рис. 5. Температурные зависимости относительной чувствительности для исследованных фторидов:  $\text{Na}_3\text{CaMg}_3\text{AlF}_{14}$  (1),  $\text{NaCaMg}_2\text{F}_7$  (2),  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  (3) и  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$  (4), легированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$ .

$5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в LIR-термометрии, были промоделированы температурные зависимости абсолютной и относительной чувствительностей возможных люминофоров, в которых ионы  $\text{Eu}^{2+}$  имеют различные величины энергетического зазора между  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшим  $5d$ -состояниями. В случае ионов  $\text{Eu}^{2+}$  (рис. 4) коэффициенты ветвления  $\beta$  равны 1, и для простоты примем, что кратность вырождения для данных двух уровней одинакова. Тогда выражения для величины LIR и абсолютной чувствительности можно записать в виде

$$LIR = \frac{I_{5d}}{I_{4f}} = \frac{\tau_{4f}}{\tau_{5d}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (6)$$

$$S_A [K^{-1}] = \frac{\tau_{4f}}{\tau_{5d}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \left(\frac{\Delta E}{k_B T^2}\right), \quad (7)$$

где  $5d$  и  $4f$  — радиационные времена жизни  $5d$ - и  $4f$ -уровней. При этом величина зазора в используемых формулах  $\Delta E$  считается положительной, если нижайший  $5d$ -уровень расположен выше по энергии, чем  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровень иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Предполагается также, что значения радиационных времен жизни на  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и  $5d$ -уровнях иона  $\text{Eu}^{2+}$  отличаются на 3 порядка, т.е.  $\tau_{4f}/\tau_{5d} = 10^3$ . Однако особенностью структуры энергетических уровней редкоземельных ионов является смещение по отношению друг к другу равновесных конфигурационных координат парабол потенциальной энергии  $5d$ - и  $4f$ -состояний (рис. 4), что приводит к пересечению этих парабол, и тепловое равновесие между  $5d$ - и  $4f$ -уровнями достигается в результате безызлучательных переходов в точке пересечения этих парабол (этот случай часто называют в литературе как „luminescent crossover thermometer“ [18]). Аналогичная  $\text{Eu}^{2+}$  структура энергетических уровней реали-

зуется в ионе  $\text{Sm}^{2+}$  [7,18], а также в  $d^3$ -ионах, таких как  $\text{Cr}^{3+}$  или  $\text{Mn}^{4+}$  [19,20]. В результате в формуле (1) для расчета  $LIR$  (отношения интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$ ) появляется дополнительный член — константа ( $A$ ) [16]:

$$LIR = \frac{I_{5d}}{I_{4f}} = A + \frac{\tau_{4f}}{\tau_{5d}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (8)$$

Однако константа  $A$  во многих случаях оказывается малой величиной, и ею часто можно пренебречь. С учетом константы  $A$  формула (4) для относительной чувствительности преобразуется в несколько более сложный вид, что приводит к уменьшению величины  $S_R$  в области низких температур по сравнению со значениями, вычисляемыми по формуле (4) [16], но формула (7) для абсолютной чувствительности остается прежней.

Как было указано выше, максимальная абсолютная чувствительность наблюдается при температуре  $T_{\max} = \Delta E / 2k_B = \Delta E [\text{cm}^{-1}] / 1.39$ . При этой температуре значения абсолютной и относительной (по формуле (4)) чувствительностей равны:

$$S_A [\text{K}^{-1}] = \frac{0.54 k_B}{\Delta E} \frac{\tau_{4f}}{\tau_{5d}} = 375.3 / \Delta E [\text{cm}^{-1}], \quad (9)$$

$$S_R [\% \text{K}^{-1}] = \frac{4 k_B}{\Delta E} 100 \% = 278 / \Delta E [\text{cm}^{-1}]. \quad (10)$$

На рис. 6 показаны рассчитанные по формуле (7) температурные зависимости абсолютной чувствительности для разных значений энергетического зазора между нижайшим  $5d$ - и  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровнями иона  $\text{Eu}^{2+}$ . Из рисунка видно, что величина абсолютной чувствительности в максимуме действительно составляет довольно большую величину по сравнению с типичными значениями этого параметра при использовании люминесценции с двух уровней, имеющих близкие величины времен радиационного распада, например  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$  [21,22]. Тем не менее, если посмотреть как меняется от температуры сама величина отношения интегральных интенсивностей  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -люминесценции, т.е.  $LIR$ , то увидим, что при температуре, соответствующей максимуму абсолютной чувствительности, это отношение равно

$$\frac{I_{5d}}{I_{4f}} = 0.135 \frac{\tau_{4f}}{\tau_{5d}} = 135 \quad (11)$$

или несколько больше с учетом константы  $A$  в формуле (8), т.е. при этой температуре почти вся энергия возбуждения излучается через канал  $5d-4f$ -люминесценции. Таким образом, используя специфические особенности люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , в методе LIR можно получить высокие значения абсолютной чувствительности, однако к точности спектральных измерений должны быть предъявлены высокие требования, поскольку при температуре, соответствующей наивысшей абсолютной чувствительности, интегральные интенсивности  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -полос люминесценции отличаются

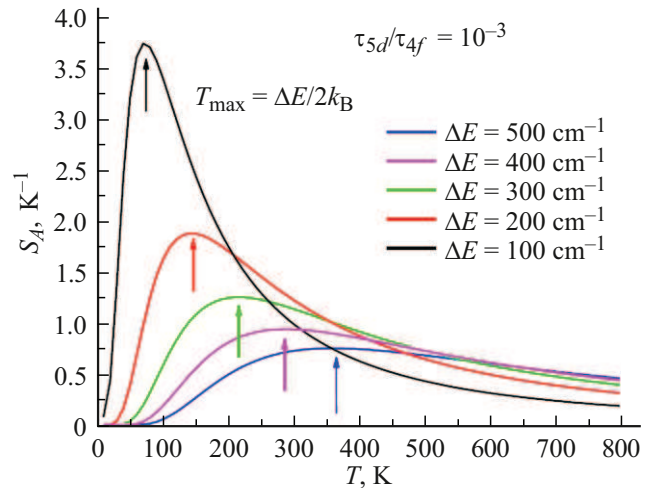


**Рис. 6.** Температурные зависимости абсолютной чувствительности гипотетического термодатчика, использующего метод LIR больцмановского типа для отношения интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , при различных зазорах между нижайшим  $5d$ - и  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровнями  $\text{Eu}^{2+}$ .

больше чем на 2 порядка. С другой стороны, спектральные ширины  $4f-4f$ - и  $5d-4f$ -полос люминесценции также типично отличаются примерно на 2 порядка, т.е. амплитудные значения линии  $4f-4f$ -люминесценции и полосы  $5d-4f$ -люминесценции оказываются сравнимыми, что позволяет аккуратно разделить и точно измерить интегральные интенсивности двух компонент люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  [5,6]. Тем не менее отметим, что если энергетический зазор между  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и  $5d$ -уровнями отрицательный, т.е. если  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-уровень  $\text{Eu}^{2+}$  расположен выше по энергии, чем нижайший  $5d$ -уровень, то величина отношения интегральных интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции уже будет составлять более трех порядков, и в этом случае использование метода LIR при наличии теплового равновесия между  $4f$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и  $5d$ -состояниями не имеет реального практического значения из-за слишком низкой интенсивности полосы  $4f-4f$ -люминесценции по сравнению с полосой  $5d-4f$ -люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

## Заключение

LIR-термометрия больцмановского типа на основе температурной зависимости отношения интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  позволяет получить высокие значения абсолютной чувствительности в области температур, легко оцениваемых по величине зазора между  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )- и нижайшим  $5d$ -состояниями иона  $\text{Eu}^{2+}$  в рассматриваемом люминофоре. Однако данный метод термометрии имеет потенциал для практического использования, если нижайшее  $5d$ -состояние расположено существенно выше по энергии, чем  $4f^7$  ( ${}^6P_{7/2}$ )-состояние, что может быть

получено в матрицах со слабой силой кристаллического поля, воздействующего на ион  $\text{Eu}^{2+}$ , т.е. при высокой координации замещающего катиона в матрице. Кроме того, из-за большой разницы интегральных интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции при температурах, близких к наибольшему значению абсолютной чувствительности, для достижения приемлемого температурного разрешения требуются высокая точность спектральных измерений и корректное разделение перекрывающихся полос  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -люминесценции. Также надо иметь в виду, что наличие в люминофоре нескольких оптически активных центров ионов  $\text{Eu}^{2+}$  со спектрально перекрывающимися полосами  $5d-4f$ -люминесценции обычно не позволяет корректно разделить полосы, принадлежащие разным центрам, т.е. метод LIR для  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции в этом случае вряд ли реализуем. Несмотря на то, что в синтезированных сложных фторидах не получена структура  $\text{Eu}^{2+}$ -центров, подходящая для LIR-термометрии на основе температурной зависимости отношения интенсивностей  $5d-4f$ - и  $4f-4f$ -полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , данные комплексные фториды, легированные  $\text{Eu}^{2+}$ , могут быть использованы для люминесцентной термометрии (при достаточно высоких температурах) с использованием метода температурной зависимости интенсивности  $5d-4f$ - или  $4f-4f$ -люминесценции, связанной с термическим тушением через активационный барьер, которое обычно связывают с термостимулированной ионизацией  $5d$ -электрона в зону проводимости материала матрицы. При этом максимальная величина относительной чувствительности около 3.0%/K была получена для фторида  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  при 545 K.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и Физического института им. П.Н. Лебедева. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.D. Dramićanin. J. Appl. Phys., **128**, 040902 (2020). DOI: 10.1063/5.0014825
- [2] S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter. J. Appl. Phys., **94** (8), 4743 (2003). DOI: 10.1063/1.1606526
- [3] M. Suta, A. Meijerink. Adv. Theory Simul., **3** (12), 1 (2020). DOI: 10.1002/adts.202000176
- [4] S. Adachi. ECS J. Solid State Sci. Technol., **12** (1), 016002 (2023). DOI: 10.1149/2162-8777/acaeb9
- [5] M. Sójka, M. Runowski, T. Zheng, A. Shyichuk, D. Kulesza, E. Zych, S. Lis. J. Mater. Chem. C, **10** (4), 1220 (2022). DOI: 10.1039/d1tc05022b
- [6] T. Zheng, M. Sójka, P. Woźny, I.R. Martn, V. Lavín, E. Zych, S. Lis, P. Du, L. Luo, M. Runowski. Adv. Opt. Mater., **10** (20), 2201055 (2022). DOI: 10.1002/adom.202201055
- [7] C. van Aarle, K.W. Krämer, P. Dorenbos. J. Lumin., **266**, 120329 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120329
- [8] N.M. Khaidukov, M.N. Brekhovskikh, N.Yu. Kirikova, V.A. Kondratyuk, V.N. Makhov. J. Lumin., **272**, 120646 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120646
- [9] Н.М. Хайдуков, М.Н. Бреховских, Н.Ю. Кирикова, В.А. Кондратюк, В.Н. Махов. Журнал неорганической химии, **69** (9), 1254 (2024). DOI: 10.31857/S0044457X24090057 [N.M. Khaidukov, M.N. Brekhovskikh, N.Yu. Kirikova, V.A. Kondratyuk, V.N. Makhov. Russ. J. Inorg. Chem., **69** (9), 1327 (2024). DOI: 10.1134/S0036023624602034]
- [10] Н.М. Хайдуков, М.Н. Бреховских, Н.Ю. Кирикова, В.А. Кондратюк, В.Н. Махов. Неорганические материалы, **61** (11-12), 779 (2025). DOI: 10.7868/S3034558825060104
- [11] R.D. Shannon. Acta Cryst. A, **32** (5), 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [12] E.A. Oliveira, I. Guedes, A.P. Ayala, J.-Y. Gesland, J. Ellena, R.L. Moreira, M. Grimsditch. J. Solid State Chem., **177** (8), 2943 (2004). DOI: 10.1016/j.jssc.2004.04.055
- [13] T. Balić-Žunić, A. Garavelli, D. Pinto, D. Mitolo. Minerals, **8** (12), 553 (2018). DOI: 10.3390/min8120553
- [14] A. Hemon, G. Courbion. J. Solid State Chem., **84** (1), 153 (1990). DOI: 10.1016/0022-4596(90)90194-3
- [15] A. Ćirić, Z. Ristić, Ž. Antić, M.D. Dramićanin. Physica B, **624**, 413454 (2022). DOI: 10.1016/j.physb.2021.413454
- [16] P. Dorenbos. J. Mater. Chem. C, **11** (24), 8129 (2023). DOI: 10.1039/d2tc04439k
- [17] M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, V.N. Makhov, B.Z. Malkin, O.V. Solovyev, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. Phys. Rev. B, **75**, 075111 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.075111
- [18] B. Bendel, M. Suta. J. Mater. Chem. C, **10** (37), 13805 (2022). DOI: 10.1039/d2tc01152b
- [19] A. Ćirić, M. Maričić, Z. Ristić, T. Gavrilović, M. Medić, M.D. Dramićanin. Current Appl. Phys., **64**, 48 (2024). DOI: 10.1016/j.cap.2024.05.013
- [20] G. Kinik, I. Widmann, B. Bendel, H. Huppertz, A. Meijerink, M. Suta. Ratiometric Light: Science & Applications, **14**, 388 (2025). DOI: 10.1038/s41377-025-02082-8
- [21] G. Xiang, Q. Xia, X. Liu, X. Wang. Dalton Trans., **49**, 17115 (2020). DOI: 10.1039/d0dt03100c
- [22] М.Н. Бреховских, Л.В. Моисеева, Л.А. Ваймугин, В.В. Винокурова, Н.Ю. Кирикова, В.А. Кондратюк, В.Н. Махов. Неорганические материалы, **61** (7-8), 477 (2025). DOI: 10.7868/S3034558825040111