Температурные зависимости спектров люминесценции многокомпонентных фторидов, легированных ионами Eu^{2+}

© Н.М. Хайдуков[1], М.Н. Бреховских[1], Н.Ю. Кирикова[2], В.А. Кондратюк[2], В.Н. Махов[2,¶]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
[2] 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 Eu^{2+} в ряду мультикатионных фторидных матриц, а именно: $Na_3CaMg_3AlF_{14}$, $NaCaMg_2F_7$, $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$, $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$, в структурах которых легирующие ионы Eu^{2+} имеют существенно разное локальное окружение, с целью оценки возможностей использования данных люминофоров для люминесцентной термометрии. LIR (Luminescence Intensity Ratio) термометрия больцмановского типа на основе температурной зависимости отношения интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$ ($^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$)-полос люминесценции ионов 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 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 Eu^{2+}, т.е., в частности, при высокой анионной координации замещаемого катиона во фторидных матрицах. Также важно, чтобы в таком люминофоре не существовали Eu^{2+}-центры другого типа. Установлено, что ни в одном из синтезированных многокомпонентных фторидов не получена структура Eu^{2+}-центров, подходящая для LIR-термометрии больцмановского типа, с использованием отношения интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-полос люминесценции ионов Eu^{2+}. С другой стороны, исследованные мультикатионные фториды, легированные ионами 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 отношения 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 больцмановского распределения — так называемая „больцмановская ратиометрическая термометрия“ [3]. В этом случае отношение интенсивностей этих двух полос люминесценции также подчиняется формуле Больцмана:

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

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 β, 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 $dI(\lambda)/d\lambda$:

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

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]:

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

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

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

$$I_1 = I_0/\left(1 + C\exp(-\Delta E_{2,1}/k_{\mathrm{B}}T)\right). \qquad (5)$$

Одним из вариантов метода LIR больцмановского типа является использование люминофоров, легированных ионом 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 внутриконфигурационную $4f$–$4f$ ($^6P_{7/2}$–$^8S_{7/2}$)-люминесценцию ионов Eu^{2+} [4]. Эти два типа возбужденных состояний Eu^{2+} имеют очень разные вероятности радиационного распада (типично отличаются на 3 порядка), что приводит к сильной зависимости относительной интенсивности полос люминесценции 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 Eu^{2+} [5–7].

Поскольку электроны внутренней $4f$-оболочки экранированы электронами внешних оболочек, изменение локального окружения, т.е. кристаллического поля, для легирующих ионов 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 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 Eu^{2+} в ряду мультикатионных фторидных матриц, а именно $Na_3CaMg_3AlF_{14}$, $NaCaMg_2F_7$, $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ и $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$, в структурах которых легирующие ионы 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 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 индицировались 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 $Na_3CaMg_3AlF_{14}$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.172$ Å) и $NaCaMg_2F_7$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.259$ Å) принадлежат к классу соединений со структурой кубического пирохлора, фторид $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ (пр. гр. $I2_13$, $a = 10.223$ Å) имеет структуру минерала вернеита, а фторид $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ (пр. гр.

$Im3m$, $a = 10.755$ Å) кристаллизуется в собственном структурном типе. Из сравнения ионных радиусов катионов [11], входящих в разных координациях в состав данных фторидов, с ионным радиусом Eu^{2+} в тех же координациях можно сделать вывод, что ионы Eu^{2+} могут замещать в этих фторидах только ионы Na^+ и Ca^{2+}. Во фторидах со структурой кубического пирохлора ионы Na^+ и Ca^{2+} статистически распределяются в кристаллической решетке на одной кристаллографической позиции, общей для обоих ионов, с координационным числом $КЧ = 8$ [12]. Во фториде со структурой вернеита ионы Na^+ и Ca^{2+} имеют $КЧ = 7$ и 8 соответственно [13]. Во фториде $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ ионы Na^+ и Ca^{2+} имеют существенно разные координационные числа: $КЧ = 10$ 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 ($\lambda = 280$ nm, FWHM = 10 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 (~ 80 K) до ~ 400 °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 nm (FWHM < 20 nm) и имеющий длительность импульса 0.9 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 Eu^{2+}, так и узкие полосы в некоторых из них в районе 360 nm, соответствующие внутриконфигурационным $4f$–$4f$-переходам в ионе Eu^{2+}. Во фторидах $Na_3CaMg_3AlF_{14}$ и $NaCaMg_2F_7$ ионы Eu^{2+} образуют только один тип оптических центров при замещении одной, общей для ионов Na^+ и Ca^{2+}, кристаллографической позиции в структуре кубического пирохлора. 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 $NaCaMg_2F_7$. При этом, как показано в [8,9], в этих матрицах состояние $4f^7$ ($^6P_{7/2}$) иона Eu^{2+} расположено значительно выше по энергии (~ 1550 cm^{-1}), чем его нижайшее $5d$-состояние.

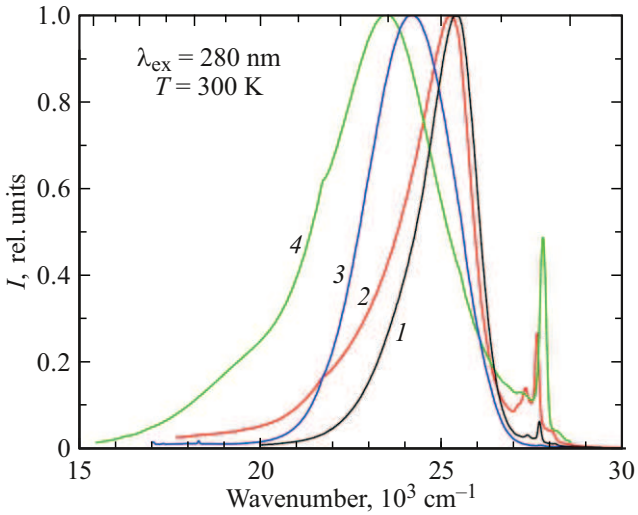


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции фторидов $Na_3CaMg_3AlF_{14}$ (*1*), $NaCaMg_2F_7$ (*2*), $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ (*3*) и $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ (*4*), легированных ионами Eu^{2+}, при возбуждении светодиодом 280 nm при комнатной температуре.

В матрице $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ линия $4f$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} не наблюдается во всем исследованном температурном диапазоне, а форма полосы $5d$–$4f$-люминесценции 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 Eu^{2+} ионов Ca^{2+}, для чего не требуется зарядовой компенсации. Поскольку ионы Ca^{2+} в этом фториде имеют 8-кратную координацию ионами фтора, как и в случае фторидов со структурой кубического пирохлора, то можно ожидать, что состояние $4f^7$ ($^6P_{7/2}$) иона Eu^{2+} не будет иметь более низкую энергию, чем его нижайшее $5d$-состояние.

Из рассмотрения формы спектра люминесценции Eu^{2+} во фториде $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ следует вывод, что ионы 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 Eu^{2+}, интенсивность которой сохраняется достаточно высокой во всем исследованном температурном диапазоне вплоть до ~ 400 °C. Причиной наличия интенсивной полосы $4f$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} должно быть существование в данной матрице 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 Eu^{2+} замещают ионы Na^+, имеющие высокое $КЧ = 10$, а значит будут подвержены воздействию достаточно слабого кристаллического поля. Тогда за существование $5d$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} в данной матрице будут ответственны ионы Eu^{2+}, ионы Ca^{2+}

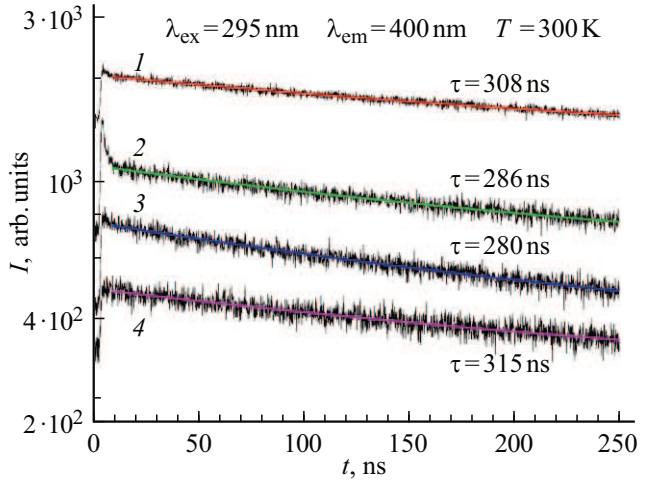


Рис. 2. Кривые затухания люминесценции, регистрируемые через интерференционный фильтр 400 nm при возбуждении люминесценции на длине волны 295 nm при комнатной температуре, для люминофоров $Na_4Ca_4Al_7F_{33}:Eu^{2+}$ (*1*), $Na_2Ca_3Al_2F_{14}:Eu^{2+}$ (*2*), $Na_3CaMg_3AlF_{14}:Eu^{2+}$ (*3*) и $NaCaMg_2F_7:Eu^{2+}$ (*4*). Линиями показаны результаты моделирования полученных кривых одноэкспоненциальной функцией с указанными временами распада.

на октаэдрических позициях, где сила кристаллического поля должна иметь существенно большую величину.

Времена затухания $5d$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} в синтезированных фторидах составляют сотни наносекунд (рис. 2), а времена затухания $4f$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} — порядка 1 ms. Например, для фторида $NaCaMg_2F_7:Eu^{2+}$ (0.5 at.%) при возбуждении на длине волны 295 nm при комнатной температуре были получены времена затухания для $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-люминесценции Eu^{2+} 315 ns и 0.65 ms соответственно [9]. Таким образом, действительно, радиационные времена жизни $5d$- и $4f$-состояний иона Eu^{2+} в этих фторидах отличаются на 3 порядка и более.

Общее описание температурных зависимостей интенсивности люминесценции 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 пирохлора $4f$–$4f$-люминесценция Eu^{2+} тушится при температурах вблизи комнатной температуры. На рис. 3 показаны температурные зависимости интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-люминесценции для люминофора $NaCaMg_2F_7:Eu^{2+}$ (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 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 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 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 Eu^{2+}. При высоких температурах $5d$–$4f$-люминесценция ионов 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 $Na_2Ca_3Al_2F_{14}:Eu^{2+}$ 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 $4f^6 5d$ в основное состояние $^8S_{7/2}$.

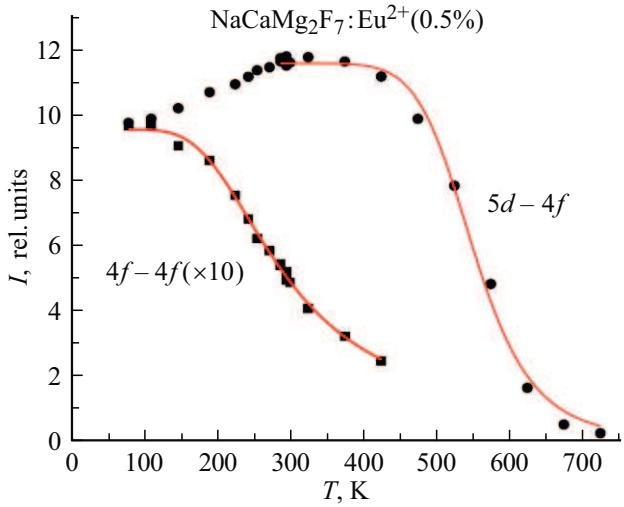


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-люминесценции ионов Eu^{2+} для люминофора $NaCaMg_2F_7:Eu^{2+}$ (0.5 at.%). Линиями показаны результаты моделирования экспериментальных зависимостей (точки) функцией вида (5) с энергиями активации $E_a = 5184$ и $762\,cm^{-1}$ соответственно. Для лучшей наглядности значения интегральной интенсивности $4f$–$4f$-люминесценции увеличены в 10 раз.

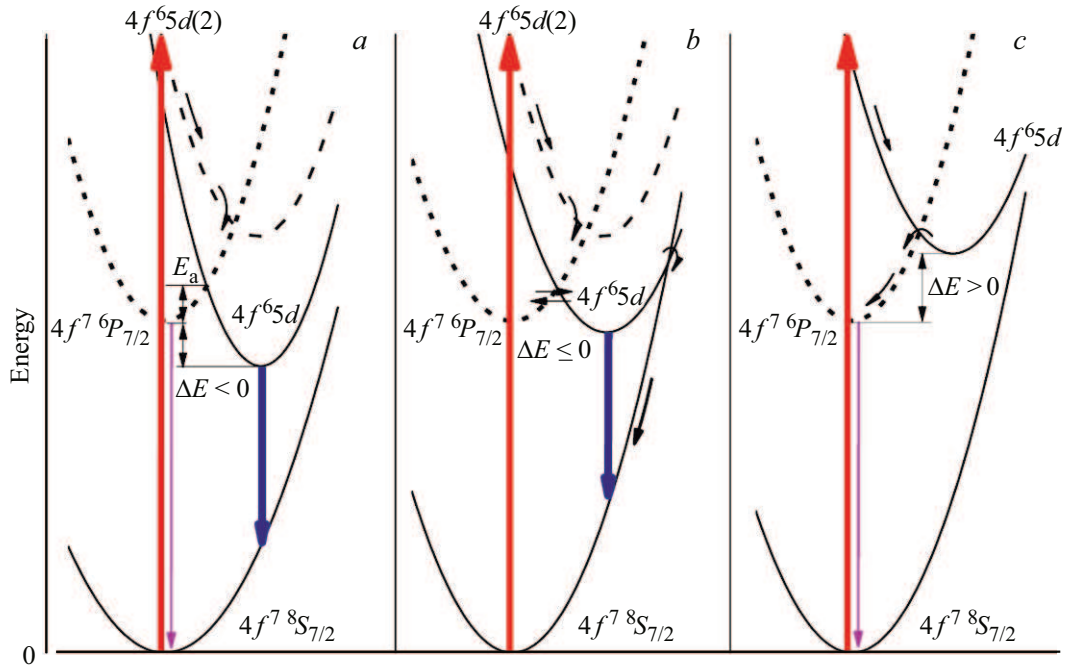


Рис. 4. Конфигурационные диаграммы энергетических уровней иона Eu^{2+} в различных матрицах: (*a*) $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)-уровень расположен существенно выше по энергии, чем нижайшее 5*d*-состояние; (*b*) энергии $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)- и нижайшего 5*d*-состояний примерно одинаковые; (*c*) нижайшее 5*d*-состояние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

Во фториде $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ как $4f$–$4f$-, так и $5d$–$4f$-полосы люминесценции ионов 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 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 Eu^{2+}-центров, но корректно разделить их не удается 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 Eu^{2+} для этого европиевого центра не представляется возможным.

Различия в спектральных и температурных свойствах люминесценции ионов 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 Eu^{2+} расположен существенно выше по энергии, чем нижайшее $5d$-состояние, как в случае фторидов со структурой кубического пирохлора (рис. 4, *a*), 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 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 Eu^{2+} в конкретной матрице при учете правил отбора по спину для безызлучательных переходов [17]. При повышении температуры в результате термостимулированного преодоления энергетического барьера ионы 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 CaF_2:Eu^{2+} [8].

Если энергии $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)- и нижайшего $5d$-состояний примерно одинаковые, как предполагается для фторида $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ 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 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 Eu^{2+} реализуется в матрицах со слабой силой кристаллического поля, воздействующего на легирующие ионы Eu^{2+}, в частности при высокой координации катионов, замещаемых ионами Eu^{2+} в данной матрице. В этом случае вплоть до достаточно высоких температур ионы Eu^{2+} будут испускать только $4f$–$4f$-люминесценцию, как это наблюдается для одного из европиевых центров в $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$, образующихся при замещении ионами Eu^{2+} ионов 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 Eu^{2+} для получения высокочувствительного датчика температуры. С другой стороны, спектры люминесценции ионов 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 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 Eu^{2+} в вернеите $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ при температуре 545 K.

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

Для того чтобы оценить потенциальные возможности использования отношения интегральных интенсивностей

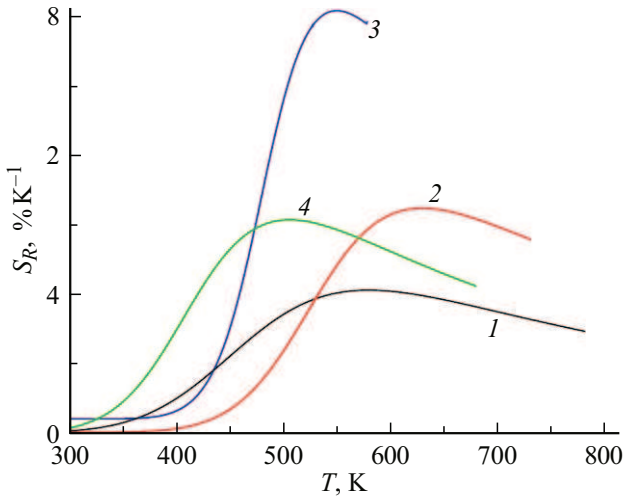


Рис. 5. Температурные зависимости относительной чувствительности для исследованных фторидов: $Na_3CaMg_3AlF_{14}$ (*1*), $NaCaMg_2F_7$ (*2*), $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ (*3*) и $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$ (*4*), легированных ионами Eu^{2+}.

$5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-полос люминесценции ионов Eu^{2+} в LIR-термометрии, были промоделированы температурные зависимости абсолютной и относительной чувствительностей возможных люминофоров, в которых ионы Eu^{2+} имеют различные величины энергетического зазора между $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)- и нижайшим $5d$-состояниями. В случае ионов Eu^{2+} (рис. 4) коэффициенты ветвления β 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

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

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

где τ_{5d} и τ_{4f} — радиационные времена жизни $5d$- и $4f$-уровней. При этом величина зазора в используемых формулах ΔE считается положительной, если нижайший $5d$-уровень расположен выше по энергии, чем $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)-уровень иона Eu^{2+}. Предполагается также, что значения радиационных времен жизни на $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)- и $5d$-уровнях иона 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 „luminescent crossover thermometer“ [18]). Аналогичная Eu^{2+} структура энергетических уровней реализу-

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

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

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 $T_{max} = \Delta E/2k_B = \Delta E[cm^{-1}]/1.39$. При этой температуре значения абсолютной и относительной (по формуле (4)) чувствительностей равны:

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

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

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 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 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

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

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 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

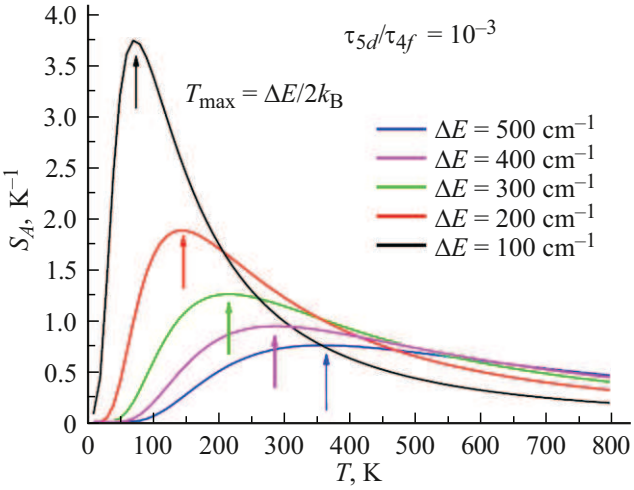


Рис. 6. Температурные зависимости абсолютной чувствительности гипотетического термодатчика, использующего метод LIR больцмановского типа для отношения интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-полос люминесценции ионов Eu^{2+}, при различных зазорах между нижайшим $5d$- и $4f^7$ ($^6P_{7/2}$)-уровнями Eu^{2+}.

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 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 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 Eu^{2+}.

Заключение

LIR-термометрия больцмановского типа на основе температурной зависимости отношения интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-полос люминесценции ионов 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 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 Eu^{2+}, т.е. при высокой координации замещаемого 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 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 Eu^{2+}-центров, подходящая для LIR-термометрии на основе температурной зависимости отношения интенсивностей $5d$–$4f$- и $4f$–$4f$-полос люминесценции ионов Eu^{2+}, данные комплексные фториды, легированные 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 $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$ 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** (4), 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), 2000176 (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. Martín, 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. 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