

Кристаллическая структура, люминесцентные свойства и термометрические характеристики германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

© А.В. Чванова, О.А. Липина, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, Л.Л. Сурат, В.Г. Зубков

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
Екатеринбург, Россия

e-mail: chvanova10_99@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

В окончательной редакции 27.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Впервые осуществлен синтез твердых растворов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.05 - 0.2$) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($y = 0.1 - 0.6$), изучена кристаллическая структура образующихся фаз. По данным рентгенографических исследований установлено, что все образцы изоструктурны $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ и кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Спектры фотолюминесценции германатов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ состоят из ряда полос в области 365–650 нм, обусловленных переходами ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ в ионах Tb^{3+} . По результатам концентрационных исследований установлено, что германат $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85}\text{Tb}_{0.15}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ обладает наибольшей интенсивностью эмиссии. Данное содержание Tb^{3+} ($x = 0.15$) было зафиксировано при синтезе фаз $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Содопирование ионами Eu^{3+} привело к появлению в спектрах дополнительных люминесцентных линий в области 570–720 нм, связанных с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ в ионах европия. При увеличении содержания Eu^{3+} происходит постепенное изменение цветовых координат, что позволяет осуществлять тонкую настройку цвета свечения. Для германата $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ проведены высокотемпературные исследования ($T = 298 - 498$ К), по результатам которых построены температурные зависимости интенсивности люминесценции полос при 530–560 нм (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в Tb^{3+}) и 603–640 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в Eu^{3+}), а также их отношения $I_{603-640 \text{ nm}}/I_{530-560 \text{ nm}}$. Рассчитанные максимальные значения абсолютной и относительной чувствительностей составили $0.34\% \times \text{K}^{-1}$ и $0.15\% \times \text{K}^{-1}$.

Ключевые слова: люминесценция, германат, европий, тербий, термометрия.

DOI: 10.61011/OS.2024.06.58644.6268-24

Введение

Разработка методов, позволяющих проводить точное дистанционное измерение температуры наноразмерных объектов, в настоящее время является ключевой задачей для микроэлектроники, микрооптики и фотоники [1]. Использование традиционных контактных датчиков (например, термисторов и термопар) в случаях, когда размер объекта не превышает 1 μm , затруднено, поскольку в процессе термометрии в результате соприкосновения датчика и объекта устанавливается температурное равновесие, что приводит к искажению фиксируемых значений. Создание люминесцентных термометров, основными достоинствами которых являются неинвазивность, высокая точность, возможность проведения измерений в агрессивных средах и неблагоприятных условиях, а также применимость на микро- и наноуровне, является крайне перспективным направлением исследований [1–5]. Принцип работы люминесцентного датчика основана на измерении зависящих от температуры оптических параметров, которыми могут выступать ширина, интенсивность или положение полосы излучения в спектрах фотолюминесценции, время жизни возбужденного

состояния, отношение интенсивностей двух эмиссионных полос (luminescence intensity ratio, LIR) [1–3].

В случае LIR-термометрии в качестве аналитических линий зачастую выступают эмиссионные полосы, детектируемые в спектрах люминесценции соединений, активированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} либо Pr^{3+} [1,2,4,6–11]. Изменение величины LIR происходит в результате частичных внутрицентровых переходов из одного возбужденного состояния 1 в вышележащее термически связанное возбужденное состояние 2, при этом зависимость $LIR = f(T)$ может быть описана [1,2] уравнением

$$LIR = A \exp(-\Delta E_{21}/k_B T), \quad (1)$$

где A — константа, ΔE_{21} — энергетический зазор между двумя состояниями иона, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Стоит отметить, что для осуществления термически индуцированного перехода $1 \rightarrow 2$ необходимо, чтобы ΔE_{21} не превышала 2000 cm^{-1} , что накладывает ограничения на значения максимальных абсолютной и относительной чувствительностей [1–6,11,12]:

$$S_a = dLIR/dT = (\Delta E_{21}/k_B T^2)[A \exp(-\Delta E/k_B T)], \quad (2)$$

$$S_r = (1/LIR)(dLIR/dT) = \Delta E_{21}/k_B T^2. \quad (3)$$

Данное ограничение может быть преодолено за счет введения в состав люминофора дополнительных люминесцирующих ионов и определением отношения интенсивностей полос, обусловленных переходами с термически несвязанных уровней двух различных центров. Среди соединений, перспективных для использования в термометрии, в первую очередь следует выделить кислородсодержащие матрицы, содопированные ионами $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, обладающие высокой термической стабильностью, химической устойчивостью и высокими значениями термометрических характеристик [13–23]. Более того, в люминофорах, активированных двумя и более видами ионов, существует возможность тонкой настройки цвета свечения путем варьирования концентрации допантов. Ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} являются наиболее часто используемыми активаторами из-за их характерной эмиссии в области 480–650 и 570–720 нм соответственно. Возбуждение в обоих случаях осуществляется УФ излучением [24]. В литературе представлены данные по люминесцентным свойствам соединений $\text{Y}_2\text{BaAl}_4\text{SiO}_{12}:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Li}_3\text{Lu}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{NaCaGd}(\text{WO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ [25–27], которые являются перспективными люминофорами с настраиваемыми цветовыми характеристиками и могут быть использованы для создания светодиодов белого свечения (wLED).

В настоящей работе изучена кристаллическая структура и оптические свойства соединений $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. Установлено влияние концентрации допантов, длины волны возбуждающего излучения, температуры на люминесцентные характеристики порошков. Отметим, что впервые особенности кристаллического строения тетрагерманатов $\text{Ba}_2\text{RE}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ (RE = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Y) были проанализированы в работах [28–30]. По результатам проведенных рентгенографических исследований было показано, что кристаллическая решетка соединений состоит из групп $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$, димеров $[\text{RE}_2\text{O}_{12}]$ и атомов бария, координированных десятью атомами кислорода. Авторами [30] была продемонстрирована высокая температурная устойчивость люминесцентных характеристик соединений $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Dy}^{3+}$ и $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Dy}^{3+}$. При нагреве до 423 К спад интенсивности люминесценции не превышал 10% от первоначального значения, измеренного при комнатной температуре, а смещение цветовых координат составило всего лишь $\Delta x \leq 0.0055$ и $\Delta y \leq 0.0050$. В работе [7] была изучена возможность применения тетрагерманата $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, активированного ионами Sm^{3+} , в качестве материала для чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры. По результатам исследований было установлено, что люминофор обладает высоким значением относительной чувствительности, $S_r(\text{max}) = 1.57\% \times \text{K}^{-1}$, а измерения величины LIR хорошо воспроизводятся при много-

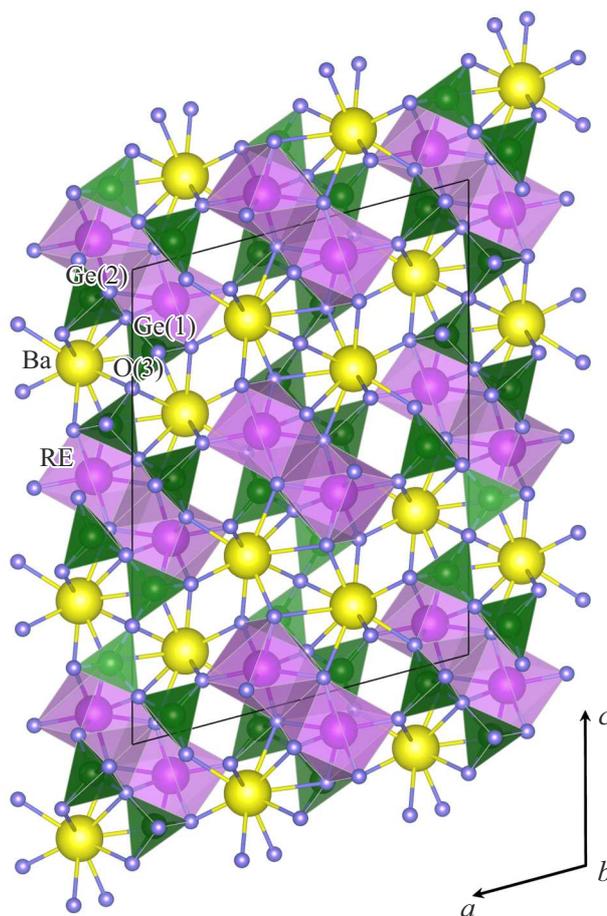


Рис. 1. Общий вид кристаллических структур $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ вдоль направления [010].

кратных повторениях. Всё вышесказанное указывает на возможность создания на основе $\text{Ba}_2\text{RE}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ перспективных люминофоров как для светоизлучающих диодов, так и для бесконтактной термометрии.

Объекты и методы

Германаты $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.05 - 0.2$) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($y = 0.1 - 0.6$) были получены твердофазным методом. Для синтеза порошков были использованы следующие вещества: BaCO_3 (99.9%), Gd_2O_3 (99.999%), Tb_4O_7 (99.998%), Eu_2O_3 (99.99%), GeO_2 (99.9%). Оксид Tb_4O_7 предварительно восстанавливали до Tb_2O_3 , отжигая в потоке Ar/H_2 при 1573 К в течение 24 ч. Исходные оксиды и карбонат бария, взятые в стехиометрических количествах, смешивали в ступке и тщательно перетирали с добавлением этилового спирта, а затем подвергали стадийному отжигу в интервале температур 1073–1473 К с шагом 100 К. Промежуточные перетирания осуществляли после каждой стадии синтеза.

Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений осуществляли с помощью дифрактометра STADI-P (STOE), оснащенного линейным позиционночувствительным детектором. Съемка проводилась в $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 120^\circ$ с шагом 0.02° . В качестве внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Уточнение структуры выполняли с использованием программного пакета PowderCell 2.4 [31] с использованием данных для $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ [29].

Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения образцов, а также кривые затухания фотолюминесценции были получены с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian, США); источник возбуждения — импульсная ксеноновая лампа мощностью 75 kW, детектор — ФЭУ R928. Для проведения измерений в диапазоне 298–498 K использовали термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Описание кристаллической структуры

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что твердые растворы $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($x = 0.05 - 0.2$) и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ($y = 0.1 - 0.6$) кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Все соединения являются изоструктурными $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Учитывая близость кристаллических радиусов ионов Gd^{3+} ($CR = 1.14$ Å), Tb^{3+} ($CR = 1.12$ Å) и Eu^{3+} ($CR = 1.15$ Å) [32], можно предположить, что ионы-допанты занимают позиции гадолиния в кристаллической решетке $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. Как видно из представленных в табл. 1 данных, по мере увеличения концентрации Tb^{3+} происходит постепенное уменьшение параметров и объема элементарной ячейки фаз $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, в то время как замещение ионов Gd^{3+} ионами Eu^{3+} в германатах $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ способствует их постепенному увеличению.

Кристаллическая структура синтезированных соединений продемонстрирована на рис. 1. Все атомы ячейки занимают общие позиции, за исключением атомов O(3), через которые параллельно направлению [010] проходит поворотная ось второго порядка. Атомы O(3) являются мостиковыми атомами, связывающими между собой два эквивалентных фрагмента тетрагруппы Ge_4O_{13} . Атомы редкоземельных элементов координированы семью атомами кислорода и образуют димеры RE_2O_{12} . Объединяясь друг с другом посредством тетраэдров GeO_4 , они формируют гетерополиэдрический каркас. Атомы Ba занимают пустоты между многогранниками (координационное число равно 10).

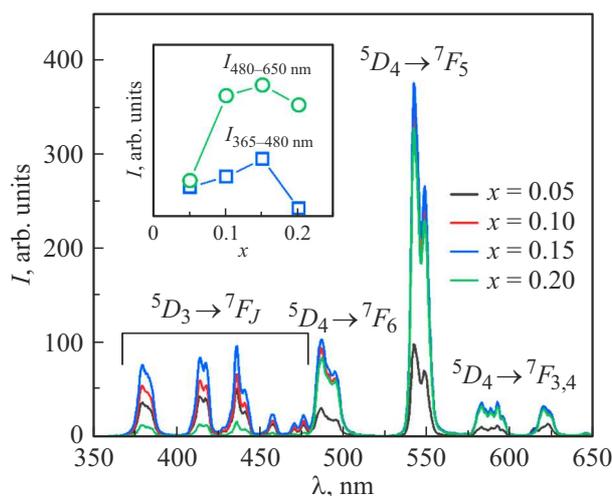


Рис. 2. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 312$ nm) образцов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$. На вставке — зависимости интенсивности эмиссии от концентрации в диапазонах 365–480 и 480–650 nm.

Спектрально-люминесцентные свойства $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$

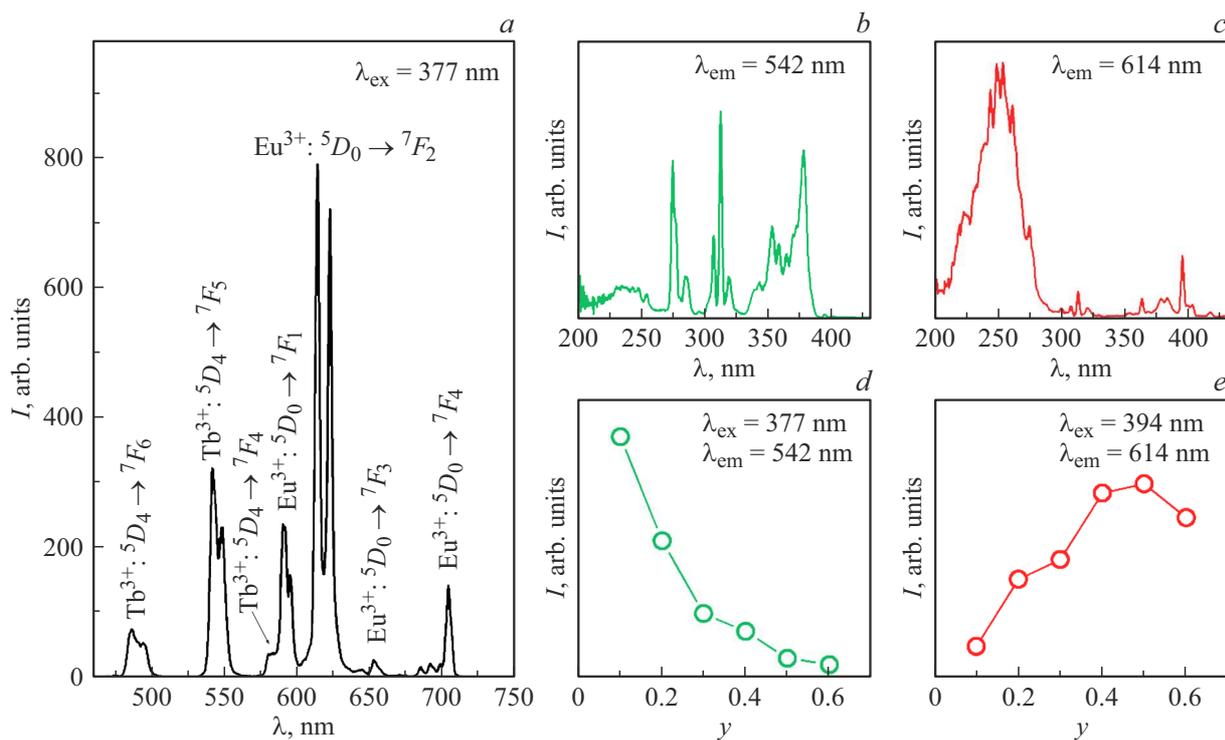
Под действием УФ излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 312$ nm) германаты $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ люминесцируют в диапазоне длин волн 365–650 nm (рис. 2). Наиболее интенсивная линия для всех образцов расположена в области 530–560 nm и обусловлена переходом ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в ионах Tb^{3+} . Ряд полос с максимумами при 487, 583 и 620 nm также является следствием внутри центровых переходов с возбужденного уровня 5D_4 . Помимо этого, в спектрах фотолюминесценции $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ присутствуют пики в коротковолновой области спектра, связанные с переходами ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ (379 nm), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ (416 nm), ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ (437 nm) и ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ (462 nm). По результатам исследований зависимости от концентрации было установлено, что наибольшей интенсивностью свечения обладает образец состава $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85}\text{Tb}_{0.15}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, в то время как для германата с максимальной концентрацией допанта ($x = 0.2$) наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции во всем изученном диапазоне длин волн вследствие концентрации тушения и кросс-релаксационного процесса: ${}^5D_3(\text{Tb}^{3+}) + {}^7F_6(\text{Tb}^{3+}) \rightarrow {}^5D_4(\text{Tb}^{3+}) + {}^7F_0(\text{Tb}^{3+})$, детально описанного в работе [33].

Спектрально-люминесцентные свойства $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$

В качестве примера на рис. 3, а продемонстрирован спектр люминесценции образца $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, снятый в диапазоне 460–750 nm под воздействием излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 377$ nm. Видно, что допирование $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85}\text{Tb}_{0.15}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ ионами Eu^{3+} приводит к появлению в спектрах люминесценции

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$

| Концентрация допанта | a, Å | b, Å | c, Å | β | V, Å ³ |
|--|------------|-----------|-------------|-------------|-------------------|
| $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ | | | | | |
| 0.05 | 13.0751(4) | 5.3667(2) | 17.9938(6) | 105.086(2)° | 1219.11(7) |
| 0.1 | 13.0743(5) | 5.3668(2) | 17.9924(8) | 105.083(4)° | 1218.98(10) |
| 0.15 | 13.0736(8) | 5.3665(3) | 17.9922(12) | 105.091(4)° | 1218.79(14) |
| 0.2 | 13.0726(5) | 5.3677(2) | 17.9902(8) | 105.146(3)° | 1218.52(9) |
| $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ | | | | | |
| 0.1 | 13.0732(4) | 5.3654(2) | 17.9897(6) | 105.086(3)° | 1218.36(7) |
| 0.2 | 13.0710(3) | 5.3691(2) | 17.9925(7) | 105.168(2)° | 1218.72(7) |
| 0.3 | 13.0757(5) | 5.3676(2) | 17.9919(7) | 105.111(3)° | 1219.11(8) |
| 0.4 | 13.0783(5) | 5.3694(2) | 17.9951(8) | 105.142(3)° | 1219.79(9) |
| 0.5 | 13.0765(4) | 5.3694(2) | 17.9944(7) | 105.141(2)° | 1219.57(7) |
| 0.6 | 13.0814(5) | 5.3679(2) | 17.9918(8) | 105.090(3)° | 1219.82(9) |

**Рис. 3.** Спектр люминесценции германата $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, $\lambda_{\text{ex}} = 377 \text{ nm}$ (a); спектры возбуждения $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$, $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$ (b), 614 nm (c); зависимости интегральной интенсивности линий при 542 nm (d) и 614 nm от концентрации (e).

дополнительных полос в области $570\text{--}720 \text{ nm}$, обусловленных переходами с возбужденного 5D_0 -уровня на уровни 7F_J ($J = 0\text{--}4$) в ионах Eu^{3+} . На рис. 3, b, c представлены спектры возбуждения образца, полученные при регистрации излучения с $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$ (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в Tb^{3+}) и 614 nm

(переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в Eu^{3+}). Отметим, что форма спектров существенно зависит от выбранной λ_{em} . Спектр возбуждения, снятый при регистрации эмиссии в области 542 nm (рис. 3, b), содержит широкую полосу в диапазоне $200\text{--}260 \text{ nm}$. Предполагаемый механизм возбуждения в данной области вероятнее

всего связан с переносом заряда от ионов кислорода к ионам европия и последующей передачей энергии ионам Tb^{3+} . Кроме того, в указанном диапазоне длин волн могут находиться полосы, связанные со спин-разрешенными электронными переходами $4f^8(^7F_6) \rightarrow 4f^7(^8S)5d(^7D)$ в ионах Tb^{3+} . Ряд узких пиков в области 270–330 нм соответствует переходам $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{7/2}$ и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{9/2}$ в ионах Gd^{3+} , их наличие и высокая интенсивность свидетельствует о значительной эффективности процесса передачи энергии от Gd^{3+} к Tb^{3+} . Дополнительным подтверждением того, что ионы Gd^{3+} поглощают энергию и эффективно передают её ионам содопантам, является то, что возбуждение образцов излучением с $\lambda_{ex} = 275$ нм не сопровождается эмиссией в области 300–320 нм (переход $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+}). Сенсibilизация люминесценции ионов Tb^{3+} ионами Gd^{3+} ранее наблюдалась для люминофоров $Na_3Gd(BO_3)_2:Tb^{3+}$, $LaAlGe_2O_7:Gd^{3+}$, Tb^{3+} , $(La,Gd)PO_4:Tb^{3+}$ [34–36]. В длинноволновой области спектра возбуждения (330–390 нм) присутствует также широкая полоса, соответствующая переходам $4f \rightarrow 4f$ в ионах Tb^{3+} : $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (352 нм), $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (364 нм) и $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (377 нм). В спектре возбуждения, полученном при регистрации эмиссии с $\lambda_{em} = 614$ нм (рис. 3, c), наблюдается широкая интенсивная полоса переноса заряда и ряд узких пиков, связанных с переходами $4f \rightarrow 4f$ в ионах Gd^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} : $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{9/2}$ (275 нм, Gd^{3+}), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ (312 нм, Gd^{3+}), $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (362 нм, Eu^{3+}), $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (377 нм, Tb^{3+}), $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (381 нм, Eu^{3+}), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (394 нм, Eu^{3+}), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (393 нм, Eu^{3+}).

По результатам исследований зависимости от концентрации выявлено, что увеличение концентрации содопанта в фазах $Ba_2Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe_4O_{13}$ приводит к постепенному снижению интенсивности свечения в области 480–560 нм, в то время как интенсивность люминесценции в области 570–720 нм увеличивается и достигает своего максимума при $y = 0.5$ (рис. 3, d, e). Таким образом, варьируя содержание Eu^{3+} , можно осуществлять целенаправленную настройку цвета свечения. При проведении дальнейших исследований возбуждение люминесценции образцов осуществлялось излучением с $\lambda_{ex} = 377$ нм, поскольку в этом случае достигалось интенсивное свечение образцов $Ba_2Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe_4O_{13}$ в широком диапазоне длин волн. Для люминофоров $Ba_2Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe_4O_{13}$ были определены координаты цветности и коррелированная цветовая температура (CCT) в сравнении с Международным стандартом CIE 1931 г. Расчет коррелированной цветовой температуры проводился [37] по формуле

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33, \quad (4)$$

$$n = \frac{x - x_e}{y - y_e}, \quad (5)$$

где x_e и y_e — координаты „эпицентра“ на диаграмме цветности белого источника света, равные 0.332 и

Таблица 2. Цветовые параметры люминофоров $Ba_2Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe_4O_{13}$ ($y = 0.1 - 0.6$), $\lambda_{ex} = 377$ нм

| y | Координаты цветности | CCT |
|-----|----------------------|------|
| 0.1 | (0.528; 0.426) | 2056 |
| 0.2 | (0.603; 0.378) | 1649 |
| 0.3 | (0.634; 0.357) | 1988 |
| 0.4 | (0.648; 0.347) | 2308 |
| 0.5 | (0.654; 0.343) | 2473 |
| 0.6 | (0.656; 0.341) | 2552 |

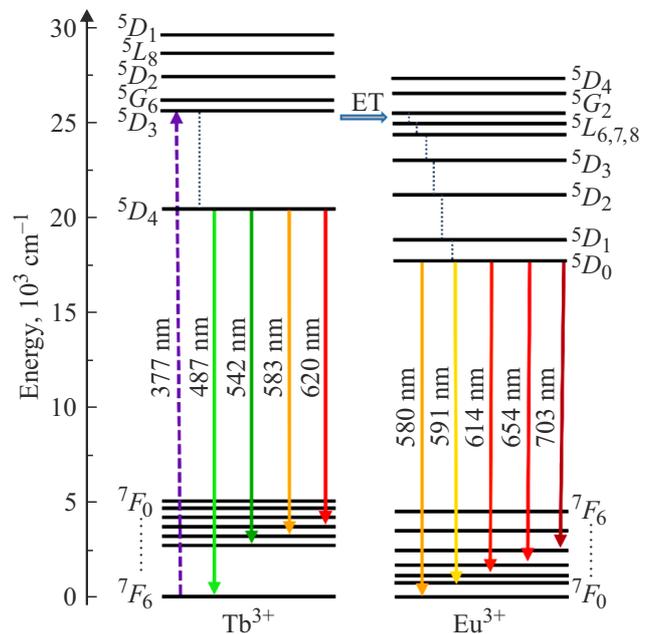


Рис. 4. Диаграммы уровней энергии ионов Tb^{3+} , Eu^{3+} и процесс переноса энергии в люминофорах $Ba_2Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe_4O_{13}$.

0.1858 соответственно, x и y — координаты цветности исследуемого образца. Полученные данные сведены в табл. 2.

Диаграммы энергетических уровней ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} показаны на рис. 4. При облучении германатов излучением с длиной волны 377 нм ионы Tb^{3+} первоначально возбуждаются и переходят из основного состояния 7F_6 в возбужденное состояние 5D_3 . После чего в результате безызлучательной релаксации или кросс-релаксации $^5D_3(Tb^{3+}) + ^7F_6(Tb^{3+}) \rightarrow ^5D_4(Tb^{3+}) + ^7F_0(Tb^{3+})$ происходит заполнение состояния 5D_4 . Переход из данного состояния на нижележащие уровни $^7F_{3,4,5,6}$ приводит к появлению эмиссии в диапазоне 480–650 нм. Одновременно с этим существует возможность передачи энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} , поскольку область возбуждения и излучения ионов Tb^{3+} перекрывается с областью возбуж-

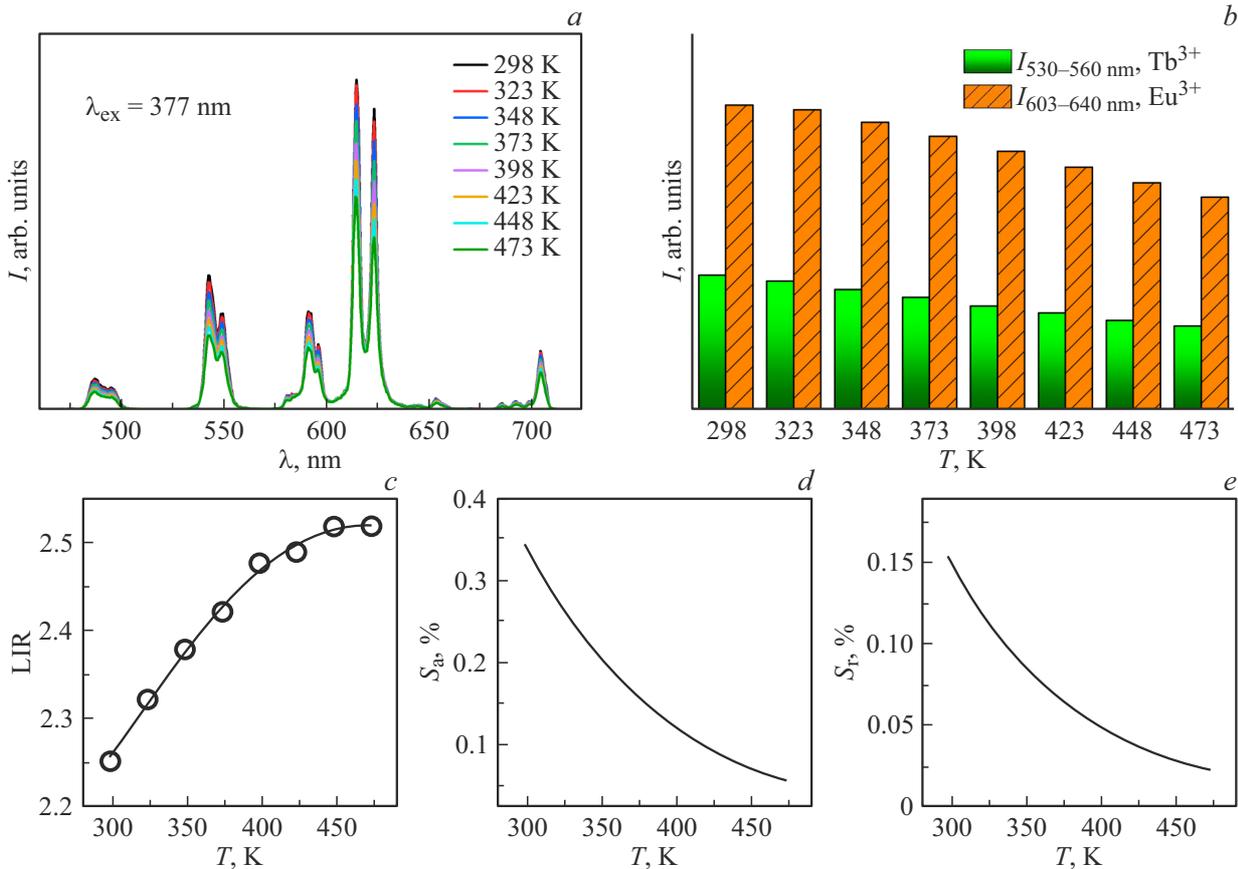


Рис. 5. Спектры люминесценции германата $Ba_2Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge_4O_{13}$, зарегистрированные при различной температуре нагрева (a); температурные зависимости интегральных интенсивностей люминесцентных линий, обусловленных переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (603–640 nm) в ионах Eu^{3+} и переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (530–560 nm) в ионах Tb^{3+} (b); температурные зависимости отношения интенсивностей двух аналитических линий (c); температурные зависимости абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительностей измерения температуры (d, e).

дения ионов Eu^{3+} [38]. В результате последующих безызлучательных переходов происходит заполнение уровня 5D_0 в ионах Eu^{3+} , переход с которого на нижележащие уровни 7F_j приводит к появлению люминесценции в области 570–720 nm.

На рис. 5, a показаны спектры люминесценции германата $Ba_2Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge_4O_{13}$, снятые в режиме ступенчатого нагрева до 473 K. Как видно из представленных спектров, с ростом температуры происходит постепенный спад интенсивности свечения во всем исследованном диапазоне длин волн. Стоит отметить, что интенсивность люминесцентных линий, обусловленных электронными переходами в разнотипных ионах, снижается неравномерно (рис. 5, b). При $T = 473$ K интенсивность полосы в области 603–640 nm (переход в Eu^{3+}) составляет 69.9% от первоначального значения, в то время как интенсивность полосы в области 530–560 nm (переход в Tb^{3+}) — 62.5%. На рис. 5, c продемонстрировано как изменяется отношение $LIR = I_{603-640\text{nm}}(Eu^{3+})/I_{530-560\text{nm}}(Tb^{3+})$ с температурой. Полученная зависимость хорошо описывается

($R_2 \geq 99.7\%$) следующим уравнением [39,40]:

$$LIR = \frac{I_{Eu}}{I_{Tb}} = \frac{I_{0Eu} \left[1 + C_{Tb} \exp\left(\frac{-\Delta E_{Eu}}{k_B T}\right) \right]}{I_{0Tb} \left[1 + C_{Eu} \exp\left(\frac{-\Delta E_{Tb}}{k_B T}\right) \right]}, \quad (6)$$

где I_{0Eu} и I_{0Tb} — начальные интенсивности соответствующих линий, C_{Eu} и C_{Tb} — константы, ΔE_{Eu} и ΔE_{Tb} — энергии активации температурного тушения, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Зависимости относительной и абсолютной чувствительностей представлены на рис. 5, d, e. Значения относительной и абсолютной чувствительностей уменьшаются с температурой.

Абсолютная и относительная чувствительности определения температуры для образца $Ba_2Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge_4O_{13}$ были оценены из уравнений (2), (3). Все полученные значения S_a и S_r представлены в табл. 3 совместно с ранее опубликованными данными для соединений, допированных Eu^{3+}/Tb^{3+} [19–23]. Согласно полученным результатам, максимальные значения S_a и S_r , равные 0.34 и

Таблица 3. Термометрические характеристики различных соединений, активированных ионами Tb³⁺/Eu³⁺

| Соединение | S_a (max), % × K ⁻¹ | S_r (max), % × K ⁻¹ | T -range, K | Источник |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------|------------------|
| Ca ₈ ZnLa(PO ₄) ₇ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | — | 0.53 | 298–448 | [19] |
| BaY ₂ (MoO ₄):Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | 6.02 (293 K) | 1.06 (256 K) | 89–293 | [20] |
| Sr ₃ MoO ₆ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | 0.27 | 0.24 | 14–300 | [21] |
| Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | 0.54 | 1.17 | 303–483 | [22] |
| Gd ₂ O ₃ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | 0.19 | 2.44 (473 K) | 123–473 | [23] |
| Ba ₂ Gd ₂ Ge ₄ O ₁₃ :Tb ³⁺ /Eu ³⁺ | 0.34 (298 K) | 0.15 (298 K) | 298–473 | Настоящая работа |

0.15% × K⁻¹ соответственно, достигаются при 298 K. Полученные значения абсолютной чувствительности не позволяют говорить о перспективности использования Ba₂Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge₄O₁₃ в качестве материала для бесконтактной термометрии, однако можно говорить об устойчивости цветовых характеристик образца.

На заключительном этапе работы для германата Ba₂Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge₄O₁₃ были измерены кривые затухания люминесценции с $\lambda_{em} = 542$ и 614 nm (рис. 6). Для описания всех зависимостей была использована [41] следующая функция:

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right), \quad (7)$$

где $I(t)$ — интенсивность люминесценции в момент времени t , A_1 и A_2 — константы, τ_1 и τ_2 — времена затухания экспоненциальных составляющих.

Среднее значение времени жизни τ_{av} :

$$\tau_{av} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (8)$$

изменялось от 1.25 до 1.18 ms и от 1.46 до 1.32 ms для эмиссии с длинами волн 542 и 614 nm соответственно, что связано с увеличением вероятности безызлучательных переходов по мере увеличения температуры.

Выводы

Германаты Ba₂Gd_{2-x}Tb_xGe₄O₁₃ ($x = 0.05 - 0.2$) и Ba₂Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe₄O₁₃ ($y = 0.1 - 0.6$) синтезируются по стандартной керамической технологии. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, все соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$. Под действием УФ излучения германаты люминесцируют в области 450–730 nm. Спектры люминесценции соединений Ba₂Gd_{1.85-y}Tb_{0.15}Eu_yGe₄O₁₃ содержат характерные пики ионов Eu³⁺, обусловленные переходами с уровня ⁵D₀ на ⁷F_{*J*} ($J = 0 - 4$), а также пики, связанные с переходами в ионах Tb³⁺ с уровня ⁵D₄ на ⁷F_{*J*} ($J = 3 - 6$). Обнаружено, что максимальной интенсивностью свечения в области

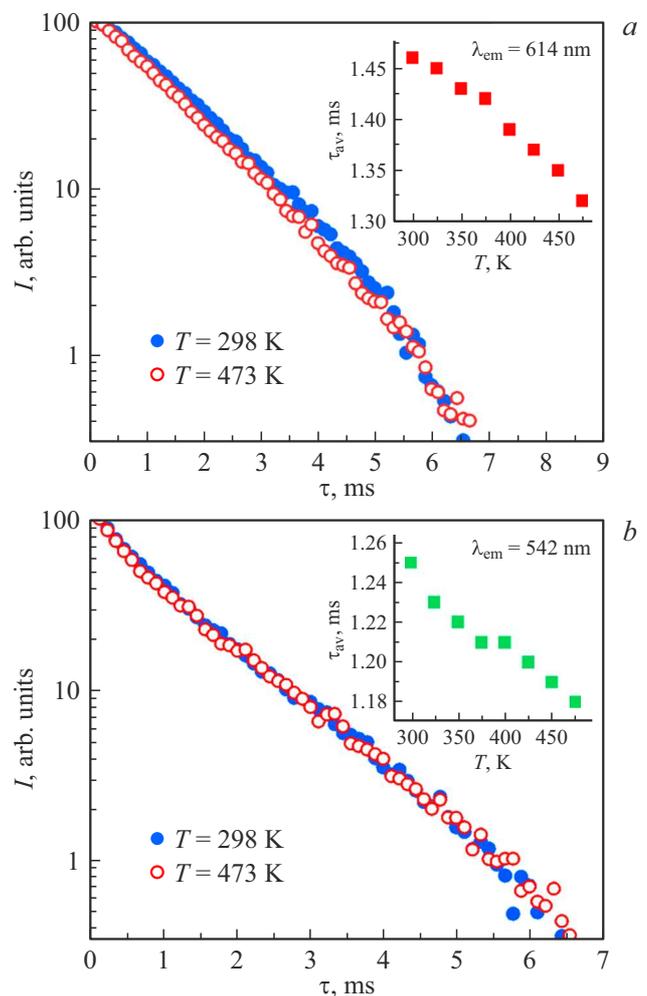


Рис. 6. Кривые затухания люминесценции люминофора Ba₂Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge₄O₁₃, измеренные при температурах 298 и 473 K, $\lambda_{em} = 614$ (a), 542 nm (b). На вставках — зависимости τ_{av} от температуры.

480–650 nm обладает Ba₂Gd_{1.75}Tb_{0.15}Eu_{0.1}Ge₄O₁₃. Для всех образцов были рассчитаны координаты цветности и коррелированная цветовая температура, по результатам исследований выявлено, что люминофоры

$\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.85-y}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_y\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ являются перспективными материалами с перестраиваемым цветом свечения.

Для образца $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ проведены исследования зависимости оптических характеристик от температуры. Обнаружено, что увеличение температуры приводит к росту отношения $I_{603-640\text{nm}}(\text{Eu}^{3+})/I_{530-560\text{nm}}(\text{Tb}^{3+})$. Рассчитанные значения чувствительностей достигают максимальных значений при комнатной температуре и составляют $0.34\% \times \text{K}^{-1}$ (S_a) и $0.15\% \times \text{K}^{-1}$ (S_r). Для германата $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.75}\text{Tb}_{0.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ были также измерены кривые затухания люминесценции для излучения с $\lambda_{\text{em}} = 614\text{ nm}$ (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в Eu^{3+}) и $\lambda_{\text{em}} = 542\text{ nm}$ (переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ в Tb^{3+}), в обоих случаях рассчитанное время жизни постепенно уменьшается с увеличением температуры.

Финансирование работы

Исследование люминесцентных характеристик проведено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10090, <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>. Рентгенографические исследования выполнены в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН, тема 124020600024-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos. *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, **49**, 339–427 (2016). DOI: 10.1016/bs.hpcr.2016.03.005
- [2] M. Dramićanin. *Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing, Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications* (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2018), ch. 6, p. 113–157. DOI: 10.1016/B978-0-08-102029-6.00006-3
- [3] V.K. Rai, S.B. Rai. *Appl. Phys. B*, **87**, 323–325 (2007). DOI: 10.1007/s00340-007-2592-z
- [4] Y. Cui, F. Zhu, B. Chen, G. Qian. *Chem. Commun.*, **51**, 7420–7431 (2015). DOI: 10.1039/c5cc00718f
- [5] P. Du, J. Tang, W. Li, L. Luo. *Chem. Eng. J.*, **406**, 127165 (2021). DOI: 10.1016/j.cej.2020.127165
- [6] Q. Xiao, X. Yin, L. Lav, X. Dong, N. Zhou, K. Liu, X. Luo. *J. Rare Earths*, **41** (7), 981–988 (2023). DOI: 10.1016/j.jre.2022.04.013
- [7] A.V. Chvanova, O.A. Lipina, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, Ya.V. Baklanova, L.L. Surat, V.G. Zubkov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **68**, 325–333 (2023). DOI: 10.1134/S003602362260246X
- [8] O.A. Lipina, T.S. Spiridonova, Ya.V. Baklanova, E.G. Khaikina. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **68**, 529–537 (2023). DOI: 10.1134/S0036023623600508
- [9] O.A. Lipina, Ya.V. Baklanova, T.S. Spiridonova, E.G. Khaikina. *Cryst. Eng. Commun.*, **26** (3), 277–285 (2024). DOI: 10.1039/D3CE01020A
- [10] O.A. Lipina, L.L. Surat, A.Yu. Chufarov, I.V. Baklanova, A.N. Enyashin, M.A. Melkozerova, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. *Dalton Trans.*, **52** (22), 7482–7494 (2023). DOI: 10.1039/D3DT00269A
- [11] W. Xu, X. Zhu, D. Zhao, L.J. Zheng, F.K. Shang, Z.G. Zhang. *J. Rare Earths*, **40** (2), 201–210 (2022). DOI: 10.1016/j.jre.2020.12.011
- [12] L. Zhao, B. Lou, J. Mao, B. Jiang, X. Wei, Y. Chen, M. Yin. *Mater. Res. Bull.*, **109**, 103–107 (2019). DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.09.032
- [13] M. Song, W. Zhao, J. Xue, L. Wang, J. Wang. *J. Lumin.*, **235**, 118014 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118014
- [14] Y. Gao, F. Huang, H. Lin, J. Zhou, J. Xu, Y. Wang. *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 3139–3145 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201505332
- [15] J. Xue, H.M. Noh, B.C. Choi, S.H. Park, J.H. Kim, J.H. Jeong, P. Du. *Chem. Eng. J.*, **382**, 122861 (2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.122861
- [16] Y. Chen, Y. Shen, L. Zhou, J. Lin, J. Fu, Q. Fang, R. Ye, Y. Shen, S. Xu, L. Lei, D. Deng. *J. Lumin.*, **249**, 118995 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.118995
- [17] X. Zhang, Y. Xu, X. Wu, S. Yin, C. Zhong, C. Wang, L. Zhou, H. You. *Chem. Eng. J.*, **481**, 148717 (2024). DOI: 10.1016/j.cej.2024.148717
- [18] Y. Luo, D. Zhang, S. Xu, L. Li, L. Chen, H. Guo. *J. Lumin.*, **257**, 119780 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119780
- [19] L. Li, X. Tang, Z. Wu, Y. Zheng, S. Jiang, X. Tang, G. Xiang, X. Zhou. *J. Alloys Compd.*, **780**, 266–275 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.378
- [20] J. Wang, M. Song, H.J. Seo. *J. Lumin.*, **222**, 117185 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117185
- [21] D.V.M. Paiva, S.K. Jakka, M.A.S. Silva, J.P.C. Nascimento, M.P.F. Graça, A.S.B. Sombra, M.J. Soares, S.E. Mazzetto, P.B.A. Fechine, K. Pavani. *Optik*, **246**, 167825–167832 (2021). DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167825
- [22] J. Deng, Z. Wang, W. Zhou, M. Yu, J. Min, X. Jiang, Z. Xue, C. Ma, Z. Cheng, G. Luo. *Ceram. Int.*, **49** (9), 14478–14486 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.01.036
- [23] I.E. Kolesnikov, D.V. Mamonova, M.A. Kurochkin, V.A. Medvedev, E.Yu. Kolesnikov. *J. Alloys Compd.*, **922**, 166182 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166182
- [24] Y. Gao, X. Zhu, H. Shi, P. Jiang, R. Cong, T. Yang. *J. Lumin.*, **242**, 118598 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118598
- [25] J. Wang, X. Peng, D. Cheng, Z. Zheng, H. Guo. *J. Rare Earths*, **39** (3), 284–290 (2021). DOI: 10.1016/j.jre.2020.06.010
- [26] M. Qu, X. Zhang, X. Mi, H. Sun, Q. Liu, Z. Bai. *J. Alloys Compd.*, **872**, 159506 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159506
- [27] J. Xie, L. Cheng, H. Tang, Z. Wang, H. Sun, L. Lu, X. Mi, Q. Liu, X. Zhang. *Inorg. Chem. Front.*, **8**, 4517–4527 (2021). DOI: 10.1039/D1QI00831E
- [28] A.P. Tyutyunnik, A.Yu. Chufarov, L.L. Surat, O.A. Lipina, V.G. Zubkov. *Mendelev Commun.*, **28** (6), 661 (2018). DOI: 10.1016/j.mencom.2018.11.035
- [29] O.A. Lipina, A.V. Chvanova, M.A. Melkozerova, A.Yu. Chufarov, Y.V. Baklanova, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov, A.N. Enyashin, L.Yu. Mironov, K.G. Belova. *Dalton Trans.*, **50**, 10935 (2021). DOI: 10.1039/d1dt01780
- [30] H. Tang, H. Li, R. Song, Z. Yang, R. Zhao, Z. Guo, J. Li, B. Wang, J. Zhu. *Ceram. Int.*, **49** (19), 31898–31906 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.152
- [31] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Cryst.*, **29**, 301–303 (1996). DOI: 10.1107/S0021889895014920

- [32] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.*, **32**, 751–767 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [33] Q. Li, L. Jiang, S. Zhu, H. Tang, W. Zhang. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **29**, 16956–16961 (2018).
- [34] Q. Shi, F. You, S. Huang, J. Cui, Y. Huang, Y. Tao. *J. Alloys Compd.*, **654**, 441–444 (2016).
- [35] Y.C. Li, Y.S. Chang, Y.C. Lai, Y.J. Lin, C.H. Laing, Y.H. Chang. *Mater. Sci. Eng. B*, **146**, 225–230 (2008).
- [36] Q. Shi, F. You, S. Huang, H. Peng, Y. Huang, Y. Tao. *J. Lumin.*, **152**, 138–141 (2014).
- [37] C.S. McCamy. *Color Res. Appl.*, **17**, 42 (1992). DOI: 10.1002/col.5080170211
- [38] L. Vijayalakshmi, K. Naveen Kumar, P. Hwang. *Scripta Mater.*, **187**, 97–102 (2020). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.014
- [39] Y. Hu, X. Li, K. Wang, Z. Guan, H. Yu, Y. Zhang, S. Xu, B. Chen. *J. Lumin.*, **257**, 119722 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.119722
- [40] O.A. Lipina, A.V. Chvanova, L.L. Surat, Ya.V. Baklanova, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov. *Dalton Trans.*, **53**, 7985–7995 (2024). DOI: 10.1039/d4dt00258j
- [41] *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Eds: J.C. Lindon, G.E. Tranter, D.W. Koppenaal (Elsevier Ltd., 2017).