

Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂的NaGd(MoO₄)₂荧光粉光学温度传感特性研究

李 超

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院光电带隙材料教育部重点实验室，黑龙江 哈尔滨

收稿日期：2021年11月15日；录用日期：2021年12月15日；发布日期：2021年12月23日

摘要

水热法获得了Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂的NaGd(MoO₄)₂荧光粉。通过X射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜观察了微观下的样品结构和形貌。测量室温下的激发光谱和不同温度下的发射光谱,发现Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂的NaGd(MoO₄)₂粉末在276 nm激发下,温度发生变化时,Tb³⁺的激发光谱在544.5 nm(⁵D₄-⁷F₅)位置发射峰的荧光强度变化剧烈,而Pr³⁺在605 nm (¹D₂-³H₄)变化较慢。计算发现,温度上升后,材料荧光强度比(FIR)值升高明显。计算结果显示相对灵敏度的最大值出现在434.2 K为2.92% K⁻¹,是一种较为优秀的温度传感材料。除此之外,样品的发光颜色在298~483 K的温度范围内由绿转红,便于直接观察待测温度。

关键词

荧光强度比, 相对灵敏度, 钕酸盐

Studies on the Optical Temperature Sensing Properties of Pr³⁺, Tb³⁺ Co-Doped NaGd(MoO₄)₂ Fluorescent Powder

Chao Li

Key Laboratory for Photonic and Electronic Bandgap Materials of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Nov. 15th, 2021; accepted: Dec. 15th, 2021; published: Dec. 23rd, 2021

Abstract

The Pr³⁺, Tb³⁺ co-doped NaGd(MoO₄)₂ phosphor was gained using hydrothermal approach. The

文章引用: 李超. Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂的 NaGd(MoO₄)₂ 荧光粉光学温度传感特性研究[J]. 应用物理, 2021, 11(12): 437-444.
DOI: 10.12677/app.2021.1112052

structure and morphology of the samples under microscopy were studied by X-ray diffractometer and field emission scanning electron microscopy. The excitation spectra at room temperature and the emission spectra at different temperatures were measured, and the excitation spectra of Pr³⁺, Tb³⁺ co-doped NaGd(MoO₄)₂ powder at 276 nm excitation were found that the fluorescence intensity values of the emission peak at 544.5 nm (⁵D₄-⁷F₅) for Tb³⁺ varied more significantly with temperature compared to Pr³⁺ at 605 nm (¹D₂-³H₄). It was calculated that the fluorescence intensity ratio (FIR) values increased with increasing temperature and could be used for temperature sensing. The maximum value of the relative sensitivity of the phosphor appeared at 434.2 K for 2.92% K⁻¹, which is a more excellent temperature sensing material. In addition, the luminous color of the sample changes from green to red in the temperature range of 298~483 K, which is convenient for directly observing the temperature to be measured.

Keywords

FIR, Relative Sensitivity, Molybdate

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稀土离子掺杂的荧光强度比(FIR)型温度传感技术响应快，不受激发源波动影响，适用于高电压，剧毒，等极端环境以及活生物体内的温度测量[1] [2] [3]。早期的 FIR 测温方法凭借单稀土离子发光中心上两个热耦合能级的荧光强度同温度的联系来表征温度。在这期间 Er³⁺被广泛研究。然而，这种材料相对灵敏度的提升受制于两个热耦合能级的能级间距，想进一步提升材料的温度传感特性变得十分困难[4]。且热耦合能级型材料的发光不容易区分，当温度变化时，不能直接观察到发光颜色的变化。对于单发光中心型 FIR 材料的研究也因此陷入瓶颈。于是，我们急于发掘出性质更完善的材料应用于温度传感，以弥补这项技术在现阶段遇到的不足。

在 Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂的光学材料中，Tb³⁺在 544.5 nm (⁵D₄-⁷F₅)具有显著的绿光发射[5]，Pr³⁺在 605 nm (¹D₂-³H₄)有红光发射[6]，如果二者发光强度随温度变化的趋势存在明显差异，那么这种材料的发光强度以及发光颜色都能实现温度传感。研究表明，钼酸盐材料在作为发光基质时耐温性能优良，发光效率突出。而且得益于独特的 4d⁰ 能级结构，还能为 Pr³⁺, Tb³⁺等稀土离子提供良好的热猝灭能级[7]。综上所述，本文制备了 Pr³⁺和 Tb³⁺共掺杂的 NaGd(MoO₄)₂温度传感材料，并讨论其温度传感性能在生产生活方面的潜在应用价值。

2. 实验详情

2.1. 实验方案

水热法是制备荧光粉体的重要方法。在试验样品中添加柠檬酸钠有助于改善样品的形貌和分散性[8]。因此，本文在制备 Pr³⁺, Tb³⁺共掺杂 NaGd(MoO₄)₂荧光粉的过程中加入了柠檬酸钠。首先用天平称量 0.5% mol Na₂MoO₄, 0.5% mol Re(NO₃)₃ (Pr³⁺:Tb³⁺:Gd³⁺ = 1:2:97), 0.5% mol Na₃Cit, 使 Cit³⁻/Re³⁺ = 1。在 Na₃Cit 中加入 Re(NO₃)₃，再滴入溶解好的 Na₂MoO₄充分搅拌，倒入 100 ml 的特氟龙反应釜中。将反应釜放入干燥箱并在 180℃环境下保持一昼夜，反应釜降温后将药品移出并装入离心管进行离心操作，离心过程

完成后，再次用去离子水冲洗，直至样品较为纯净。将离心后得到的粉体干燥，干燥后研磨装入坩埚，放入电阻炉 600℃保持 2 小时，最终得到粉末。

2.2. 特征描述

通过配置 Cu-K α 1 的 Rigaku d/max2600 (=0.15406 nm) 衍射仪在 10°~70° 的扫描范围内，获得了样品的 X 射线衍射图像。利用日立 SU-70 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)获得了荧光粉的形貌。利用爱丁堡 FLS-920 荧光光谱仪得到了室温下的激发，发射光谱以及不同温度(298~483 K)的发射光谱，控温精度为 0.1 K。为了保障实验发射光谱的可靠性，在样品温度达到设定温度并保持 2 分钟以上再开始扫描样品的发射光谱。

3. 实验结果讨论

图 1 是试验样品的 XRD 图，试样衍射峰值与标准卡片 JCPDSCard#25-0828 对应的位置相同，无杂质衍射峰。从而断定实验制得的试样为白钨矿结构。

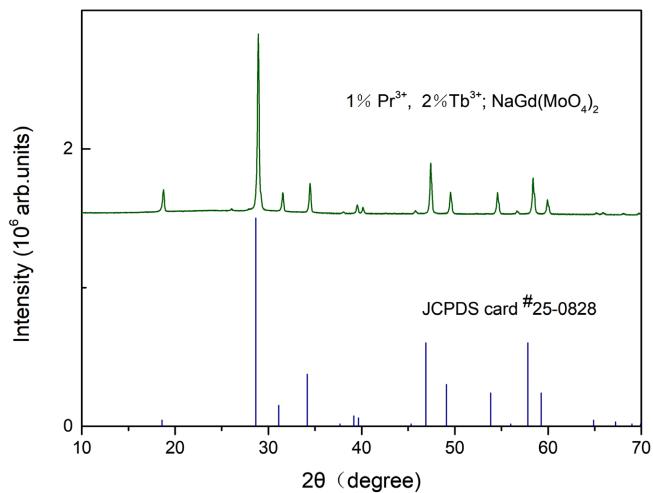


Figure 1. XRD pattern of Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor
图 1. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的 XRD 图

图 2 为试验样品的场发射电子扫描显微镜(FE-SEM)的图片，在图中可以发现试样粒子形态基本一致成纺锤状结构，平均长径约 500 nm，平均短径约 250 nm。此外，样品存在比较好的分散性和比较一致的外观形态。

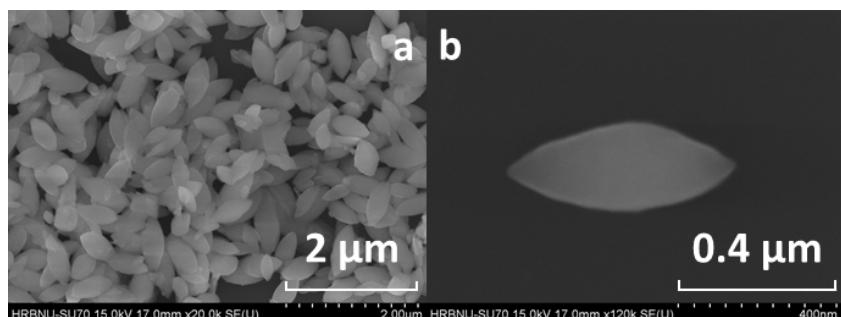


Figure 2. FE-SEM image of Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor
图 2. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的 FE-SEM 图

图3(1)中的曲线(a)为在544.5 nm处监测的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:2\% \text{Tb}^{3+}$ 荧光光谱。图中250~350 nm的宽激发带是由 $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{6+}$ 和 Tb^{3+} 的4f-5d跃迁吸收交叠生成，486 nm激发峰对应 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6\rightarrow^5\text{D}_4$ 跃迁吸收[9]。曲线(d)是在605 nm处监测的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Pr}^{3+}$ 的特征激发谱，我们同样在250~350 nm的位置观察到了宽带吸收现象，同理，这是 Pr^{3+} 的 $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{6+}$ 和 Pr^{3+} 的4f-5d跃迁吸收交叠生成。此外，位于452 nm, 476.5 nm, 489 nm的三处激发峰对应 Pr^{3+} 的 $(^3\text{H}_4\rightarrow^3\text{P}_{2,1,0})$ [10]。曲线(b)是在544.5 nm激发波长下的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Pr}^{3+}$, 2% Tb^{3+} 激发光谱，曲线(c)是在605 nm激发波长下的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Pr}^{3+}$, 2% Tb^{3+} 激发光谱。在544.5 nm的监测波长没有观察到 Pr^{3+} 的4f-4f特征跃迁吸收，而605 nm的监测波长也没有观察到 Tb^{3+} 的4f-4f特征跃迁吸收。除此之外，图中的特征峰位置也表明了 Pr^{3+} , Tb^{3+} 之间没有能量转移。最终，我们根据样品的激发光谱选择276 nm的紫外光激发实验样品。

图3(2)所示的发射光谱是在室温下选择276 nm激发的。其中曲线(a)的发射光谱对应样本 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Pr}^{3+}$ 。489 nm的发射峰源于 $(^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{H}_4)$ ，605 nm的发射峰源于 $(^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4)$ ，652 nm的发射峰源于 $(^3\text{P}_0\rightarrow^3\text{F}_2)$ [10]，曲线(c)的发射光谱对应样本 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:2\% \text{Tb}^{3+}$ ，489 nm, 544.5 nm, 587.5 nm, 621.5 nm的发射峰分别源于 $(^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_{6,5,4,3})$ [9]。曲线(b)的发射光谱对应了样品 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:1\% \text{Pr}^{3+}$, 2% Tb^{3+} 。

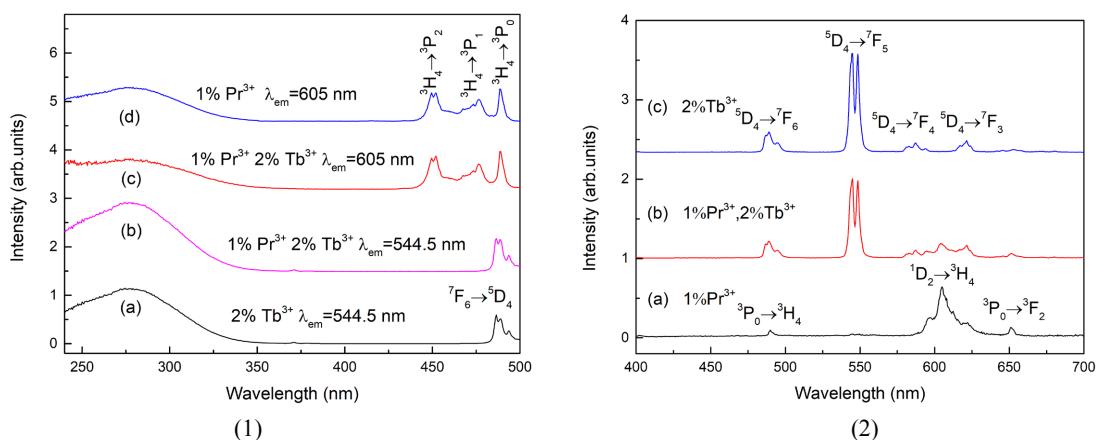


Figure 3. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor excitation spectra (1) and emission spectra (2)

图3. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的激发(1)和发射光谱(2)

为了直观的查看不同样品的热淬灭趋势，图4(a)给出了276 nm激发波长下样品在(293~483 K)范围内的温度依赖发射光谱。通过三维图片，我们能更清晰的观察到 Pr^{3+} , Tb^{3+} 的热淬灭趋势。 Pr^{3+} 衰减的较慢，而 Tb^{3+} 随温度上升急剧下降，所以当温度升高后荧光强度比也会快速增大，这说明用 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} 的FIR值来表征温度是可行的。

不同发光中心的淬灭趋势一般不同，这也是发光材料的一个重要特征，两种稀土离子的热猝灭趋势差别越大，荧光积分强度比值也会越大。图4(b)是两种离子各自的淬灭趋势。温度升高， Pr^{3+} 的发光强度缓慢下降，而 Tb^{3+} 迅速下降。我们可以从图5所示 Tb^{3+} , Pr^{3+} 的位型坐标曲线看出， $\text{Tb}^{3+}\text{-Mo}^{6+}$ 的IVCT态落在了其 $^5\text{D}_4\rightarrow^7\text{F}_6$ 的发光能级上，这导致激发后到达 $^5\text{D}_4$ 的电子可以通过无辐射弛豫回到基态。与 Tb^{3+} 相似， $\text{Pr}^{3+}\text{-Mo}^{6+}$ 的IVCT态也落在了其 $^1\text{D}_2\rightarrow^3\text{H}_4$ 的发光能级上，激发态的电子可以通过无辐射弛豫回到基态。在光学温度传感材料中发光中心的热猝灭受到活化能的影响，我们可以从图5看出 Pr^{3+} 的热猝灭活化能(E_{Pr})明显大于 $\text{Tb}^{3+}(E_{\text{Tb}})$ ，这使得 Pr^{3+} 的猝灭概率要低于 Tb^{3+} 。因此在 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉中， Pr^{3+} 猝灭较慢属于“弱耦合型”， Tb^{3+} 猝灭较快，属于“强耦合型”。此外，考虑到在图3(2)中观察 Pr^{3+} 的红光时 Tb^{3+} 会对观测结果产生影响，通过对发射光谱的比对，最终我们选取599~609 nm区域内计算 Pr^{3+} 发光的积分强度。

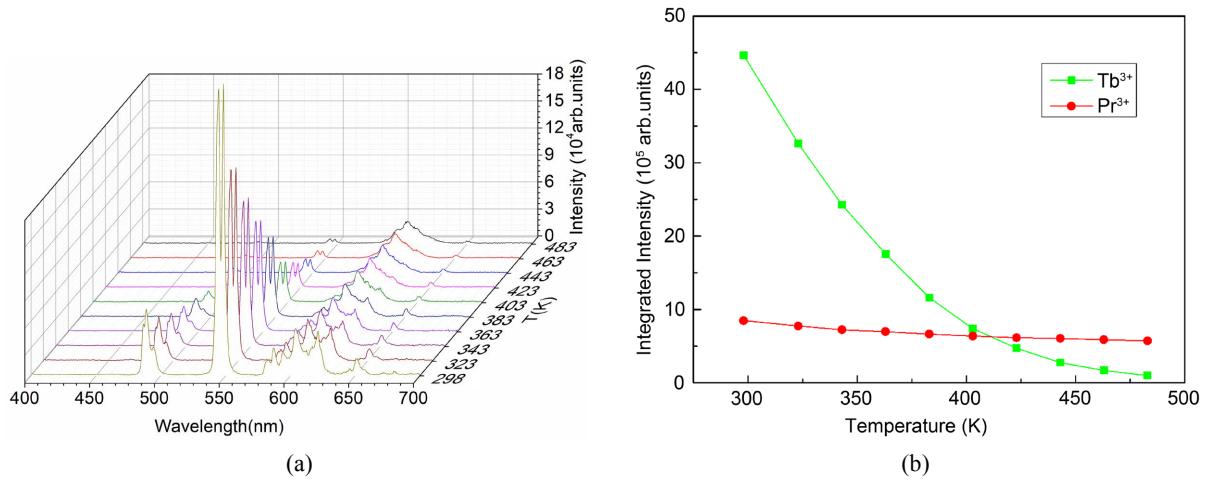


Figure 4. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ temperature-dependent emission spectrum (a) and thermal quenching trend graph (b)
图 4. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 的温度依赖发射光谱(a)和热猝灭趋势图(b)

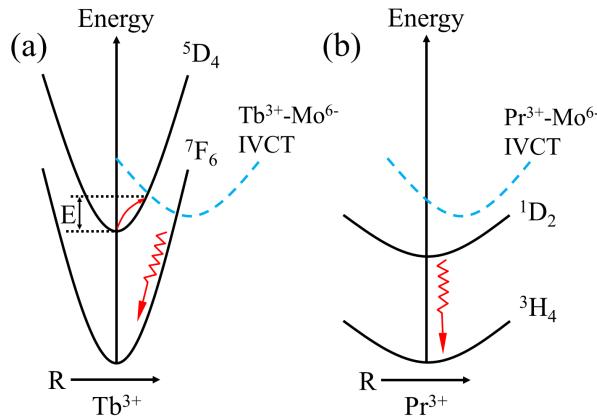


Figure 5. Configuration coordinate curves of Tb^{3+} , Pr^{3+}
图 5. Tb^{3+} , Pr^{3+} 的位型坐标曲线

我们可以用公式(1)表示“强耦合”型荧光粉发光强度与温度的关系[11]:

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{1 + A \exp(-E/K_B T)} \quad (1)$$

上式中的 I_0 和 I_T 分别为温度为 0 K 时的发光强度和特定温度下发光强度。 A 的大小受到基质材料的影响, K_B 是玻尔兹曼常数, E 代表稀土离子的热淬灭激活能。

“弱耦合”型荧光粉发光强度它可以表示为公式 2:

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{1}{1 + \alpha \left[\frac{1}{1 + \exp(-\hbar\omega/K_B T)} \right]^P} \quad (2)$$

α 是一个与辐射转换率有关的常数。 $\hbar\omega$ 表示声子能量, P 为弛豫过程所需的声子数。

结合公式(1)(2)得到 Pr^{3+} 和 Tb^{3+} 的 FIR 可表示为公式(3):

$$R = \frac{I_{\text{Pr}}}{I_{\text{Tb}}} = \frac{I_{0,\text{Pr}}}{I_{0,\text{Tb}}} \frac{1 + A \exp(-E/K_B T)}{1 + \alpha \left[1 - \exp(-\hbar\omega/K_B T) \right]^{-P}} \quad (3)$$

对上面的式子化简得到公式(4) [12]:

$$R = B + C \exp(-E/K_B T) \quad (4)$$

其中 B 、 C 和 ΔE 是受发光中心和基底材料影响的常数。根据公式(4)，可以用拟合 R-T 曲线来得到 B 、 C 和 ΔE 。图 6 给出了 R 与样品温度的关系曲线(点是来自实验数据，线是通过计算机拟合得出的)。从图中看出， R 值有明显上升趋势

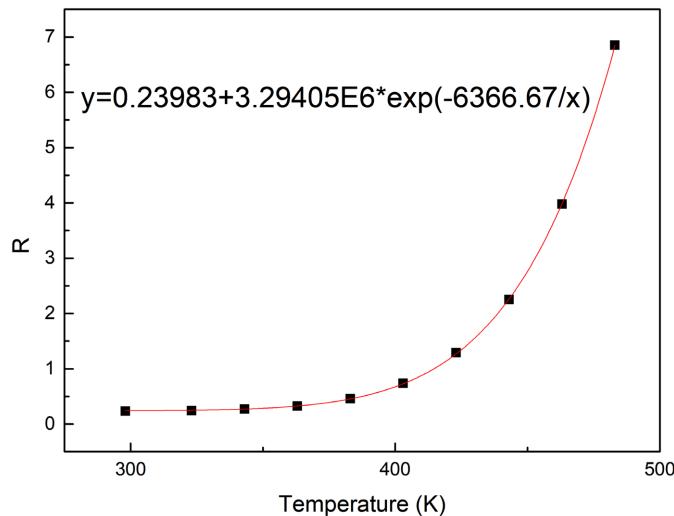


Figure 6. R value of Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$
图 6. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 的 R 值

灵敏度(S)是比较光学温度传感材料性能强弱的一个重要参数。可表示为[13]:

$$S = \frac{dR}{dT} = C \exp(-\Delta E/K_B T) \times \left(\frac{\Delta E}{K_B} \right) \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad (5)$$

S 数值越大，则表明 R 值随温度变化越剧烈。图 7(a)是样品绝对灵敏度于温度的关系图。温度升高，样品的灵敏度增强。温度在 483 K 时达到最大值 0.18 K^{-1} 。

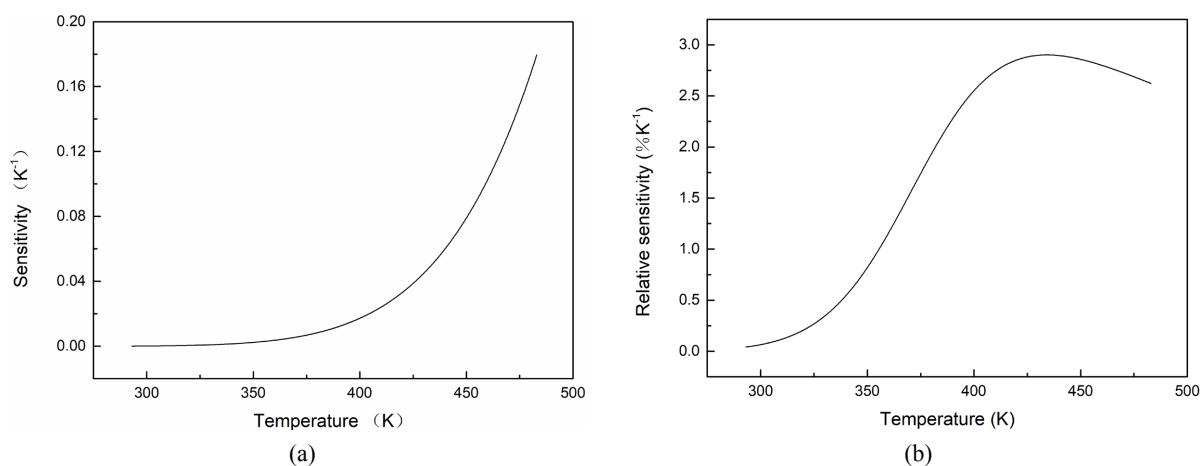


Figure 7. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ sensitivity (a) and relative sensitivity (b)
图 7. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 的灵敏度(a)和相对灵敏度(b)

相对灵敏度(S_R)反应了在温度变化时,不同材料的荧光强度比(R)值的改变量占原本荧光强度比(R)值的百分比。可以更好的反应荧光强度比(R)值随温度的变化关系,并能在不同的材料间进行比较。对于 FIR 材料来说相对灵敏度(S_R)是荧光材料更重要参数。 S_R 可以用公式(6)来表示[13]:

$$S_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{C \exp(-\Delta E/K_B T)}{B + C \exp(-\Delta E/K_B T)} \left(\frac{\Delta E}{K_B} \right) \left(\frac{1}{T^2} \right) \quad (6)$$

在图 7(b)中,相对敏感度呈现快速增加,缓慢下降的趋势。相对灵敏度的最大值是 $2.92\% K^{-1}$ ($434.2 K$)。在已知的 FIR 材料中处于上游水平。

Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $NaGd(MoO_4)_2$ 荧光粉除了可以使用 FIR 来表征温度,还能观察它的发光颜色来确定温度的高低。图 8 计算了荧光粉在 $298\sim483 K$ 温度范围内的 CIE 色坐标。从图中可以看出样品的发光颜色会随着温度的增长由绿变红。

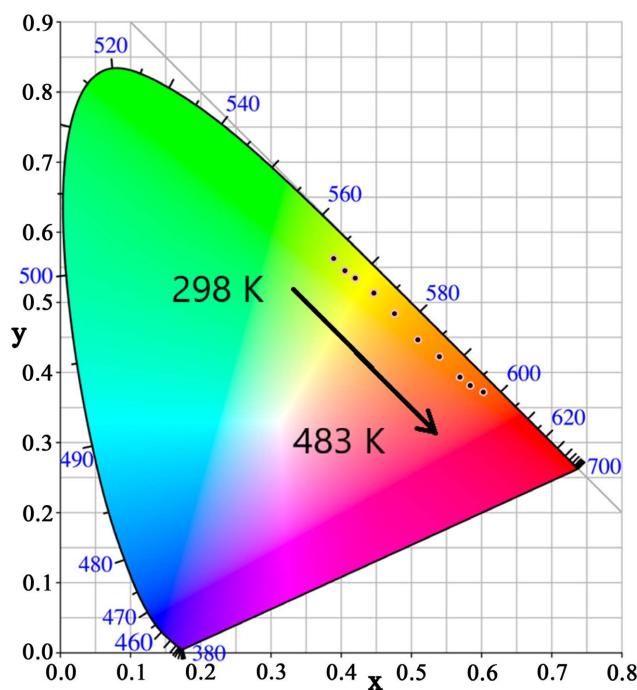


Figure 8. The color coordinates of Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $NaGd(MoO_4)_2$
图 8. Pr^{3+} , Tb^{3+} ; $NaGd(MoO_4)_2$ 的色坐标

4. 结论

本文通过水热法制备了 $NaGd(MoO_4)_2$:1% Pr^{3+} , 2% Tb^{3+} 光学感温材料,通过发射和激发光谱研究了荧光粉的温度感应特性,鉴于位型坐标曲线合理解释了 Pr^{3+} , Tb^{3+} 不同的猝灭行为。 $Pr^{3+}(^1D_2\text{-}{}^3H_4)$ 和 $Tb^{3+}(^5D_4\text{-}{}^7F_5)$ 在不同热猝灭趋势下的 FIR 可以表示温度变化。样品的灵敏度的最大值为 $0.18 K^{-1}$ ($483 K$),最大相对灵敏度为 $2.92\% K^{-1}$ ($434.2 K$)。在温度从 $298\sim483 K$ 的区间范围内,样品的发光颜色从绿色过渡到黄色最终变为红色。实验结果表明, $NaGd(MoO_4)_2$:1% Pr^{3+} , 2% Tb^{3+} 材料在温度较高的区间(大于 $400 K$ 后)具有突出的相对灵敏度,极为适合作为温度传感材料。

基金项目

黑龙江省自然基金支持,项目号为 LH2019A018。

参考文献

- [1] Ma, Y.Y., Wang, Z.J. and Qian, D.J. (2021) Ratiometric Fluorescence Detection of Anthrax Biomarker Based on Terbium (III) Functionalized Graphitic Carbon Nitride Nanosheets. *Talanta*, **230**, Article ID: 122311.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122311>
- [2] Zhang, J. and Jin, C. (2019) Electronic Structure, Upconversion Luminescence and Optical Temperature Sensing Behavior of Yb^{3+} - Er^{3+} / Ho^{3+} Doped NaLaMgWO_6 . *Journal of Alloys and Compounds*, **783**, 84-94.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.281>
- [3] Hao, H.Y., Zhang, X.R., Wang, Y.X. and Liang, L. (2019) Up-Conversion Luminescence of Yb^{3+} / Er^{3+} Doped Gd_2O_3 Phosphors for Optical Temperature Sensing in Green and Red Regions. *Optics Communications*, **452**, 387-394.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.07.065>
- [4] 唐丽丽. Pr^{3+} 掺杂和 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} 共掺杂 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉光学温度传感性质研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2021.
- [5] Cheng, Q., Dong, Y., Kang, M. and Zhang, P. (2014) Preparation and Tunable Luminescence of CaCO_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} Phosphors. *Journal of Luminescence*, **156**, 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.019>
- [6] Zhang, H.X., Buddhudu, S., Kam, C.H., Zhou, Y., Lam, Y.L., Wong, K.S. and Que, W.X. (2001) Luminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} Doped Zn_2SiO_4 Nanometer Powder Phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, **68**, 31-35.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00274-1)
- [7] Kumari, A., Mukhopadhyay, L. and Rai, V.K. (2019) Energy Transfer and Dipole-Dipole Interaction in Er^{3+} / Eu^{3+} / Yb^{3+} : $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ Upconverting Nanophosphors. *New Journal of Chemistry*, **43**, 6249-6256.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ00463G>
- [8] Tang, L.L., Meng, Q.Y., Lü, S.C., Sun, W.J. and Lumin, J. (2021) Preparation and Temperature Sensing Behavior of $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$: Pr^{3+} , Tb^{3+} Phosphors. *Journal of Luminescence*, **230**, Article ID: 117728.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117728>
- [9] Naresh, V. and Ham, B.S. (2016) Influence of Multiphonon and Cross Relaxations on $^3\text{P}_0$ and $^1\text{D}_2$ Emission Levels of Pr^{3+} Doped Borosilicate Glasses for Broad Band Signal Amplification. *Journal of Alloys and Compounds*, **664**, 321-330.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.246>
- [10] Yang, Z.F., Xu, D.H., Sun, J.Y., Du, J.N. and Gao, X.D. (2016) Luminescence Properties and Energy Transfer Investigations of $\text{Sr}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3$: Ce^{3+} , Tb^{3+} phosphors. *Materials Science and Engineering: B*, **211**, 13-19.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.05.015>
- [11] Tian, Y., Chen, B.J., Hua, R.N., Yu, N.S., Liu, B.Q., Sun, J.S., Cheng, L.H., Zhong, H.Y., Li, X.P., Zhang, J.S., Tian, B.N. and Zhong, H. (2012) Self-Assembled 3D Flower-Shaped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$: Eu^{3+} Microarchitectures: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis, Growth Mechanism and Luminescent Properties. *CrystEngComm*, **14**, 1760-1769.
<https://doi.org/10.1039/c1ce06232h>
- [12] Huang, F., Chen, D.Q. (2017) Synthesis of Mn^{2+} : Zn_2SiO_4 - Eu^{3+} : Gd_2O_3 Nanocomposites for Highly Sensitive Optical Thermometry through the Synergistic luminescence from Lanthanide-Transition Metal Ions. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 5176-5182. <https://doi.org/10.1039/C7TC01500C>
- [13] Zhu, Y., Meng, Q.Y., Lü, S.C. and Sun, W.J. (2019) Sm^{3+} , Tb^{3+} Co-Doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ Temperature Sensing Materials Based on the Fluorescence Intensity Ratio. *Journal of Alloys and Compounds*, **784**, 456-462.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.067>