

УДК 53.535, 53.538.9
PACS 73.22.-f, 78.55.Hx, 78.47.jd

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ ТРАНСФОРМАЦІЇ ЕНЕРГІЇ У НАНОЧАСТИНКАХ $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$

Т. Малий¹, В. Вістовський¹, А. Волошиновський¹,
О. Гектін², А. Васьків¹, О. Заїченко³, Н. Мітіна³

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: m24tar@gmail.com

² Інститут сцинтиляційних матеріалів,
НАН України, Харків, Україна

³ Національний університет "Львівська політехніка",
Львів, Україна

В роботі наведено результати спектрально-кінетичних досліджень наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$. Порівняння спектрів збудження наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$ дало змогу виявити ефективну передачу енергії до церієвих центрів свічення при збудженні в області внутріцентрального поглинання іонів празеодиму та області власного поглинання матриці LaPO_4 . Дослідження кінетики післясвічення Pr^{3+} центрів при внутріцентральному збудженні в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$ чітко вказує на безвипромінювальний механізм передачі енергії від іонів празеодиму до іонів церію. Аналіз спектрів люмінесценції показує загальну тенденцію зниження інтенсивності випромінювання при зменшенні розмірів наночастинок.

Ключові слова: спектри люмінесценції, спектри збудження люмінесценції, наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$.

1 Вступ

Одним із шляхів підвищення ефективності реєстрації високоенергетичного випромінювання є забезпечення оптимальної передачі енергії збудження від матриці до центрів випромінювання [1, 2]. Одним із таких підходів є використання пар іонів $\text{Gd}^{3+} - \text{Ce}^{3+}$ та $\text{Pr}^{3+} - \text{Ce}^{3+}$ [3–5]. Висока ефективність перенесення енергії від іонів Pr^{3+} до Ce^{3+} виявлена у монокристалах $\text{PrF}_3:\text{Ce}^{3+}$ [3]. Високий вихід люмінесценції іона Ce^{3+} у $\text{PrF}_3:\text{Ce}^{3+}$ зумовлений процесом передачі енергії $\text{Pr}^{3+} - \text{Ce}^{3+}$

і є значно більший у порівнянні з кристалом CeF_3 . Тому, пошук та дослідження систем із парою домішок Pr^{3+} - Ce^{3+} є актуальним із огляду на отримання нових високоефективних люмінесцентних матеріалів. В даній роботі буде розглянуто механізми перетворення енергії збудження у наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$, які можуть бути використані у якості компонент об'ємних сцинтиляційних композитів.

2 Методика експерименту

Нанокристали LaPO_4 , активовані катіонами Ce^{3+} і Pr^{3+} , були отримані методом гомогенної нуклеації. Для отримання 0,5 г порошку готували водний розчин LaCl_3 , CeCl_3 та PrCl_3 об'ємом 9 мл. Концентрація домішкових іонів Pr^{3+} та Ce^{3+} становила у розчині відповідно 5 моль% та 1 моль% від концентрації іонів лантану. Окремо розчиняли в слаболужному водному розчині ($V = 27$ мл) наважку $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у невеликому надлишку до солей La (Ce , Pr) і перемішували до повного розчинення. Водний розчин $\text{LaCl}_3 + \text{CeCl}_3 + \text{PrCl}_3$ прикапували зі швидкістю 1 крапля/с до розчину NaH_2PO_4 при кімнатній температурі за постійного помішування. В результаті отримували дрібнодисперсний білий осад. Осад виділяли центрифугуванням і багаторазово промивали дистильованою водою і етиловим спиртом. Отримані частинки $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ сушили у вакуумі до постійної маси. Для того, щоб збільшити розмір синтезованих наночастинок, їх відпалювали протягом 2 годин при різних температурах (400°C , 800°C , 1200°C). Визначення симетрії кристалічної решітки і середніх розмірів наночастинок проводилося методом рентгенівської дифракції з допомогою дифрактометра STOE STADI P [9, 10]. Встановлено, що невідпалені наночастинки та відпалені при 400°C володіють гексагональною симетрією кристалічної ґратки (просторова група P6_222), а відпалені при 800 та 1200°C - моноклінною симетрією (просторова група $\text{P2}_1/\text{c}$), як і мікрочастинки LaPO_4 . Оцінені за формою та величиною розширення рентгенівських рефлексів середні розміри наночастинок є такі: невідпалені наночастинки - 8 нм, відпалені при 400°C - 16 нм, відпалені при 800°C - 40 нм, відпалені при 1200°C - 90 нм.

Спектрально-кінетичні вимірювання при збудженні квантами синхротронного випромінювання було проведено на установці SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (Гамбург, Німеччина). Синхротронне випромінювання знімалось з кільця DORIS III синхротронного прискорювача позитронів (енергія позитронів 4,5 GeV). Детальний опис будови і принципу роботи установки SUPERLUMI поданий у роботі [6].

Вимірювання спектрів люмінесценції і кінетики її загасання при імпульсному збудженні рентгенівськими квантами проводилось на лабораторній установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Імпульси рентгенівських квантів генерувались з допомогою рентгенівської триелектродної трубки РТИ-0,05. Тривалість рентгенівських імпульсів – 2 нс, частота повторення – 100 кГц.

3 Результати та обговорення

Наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$, збуджені оптичними квантами в діапазоні енергій 4,0-50 eV, виявляють лише люмінесценцію, притаманну іонам Ce^{3+} . Свічення іонів празеодиму в області 210-280 нм, де очікуються його випромінювальні 5d-4f-

переходи, не реєструвалось ні при збудженні в області внутріцентрального поглинання Pr^{3+} , ні при збудженні в області поглинання матриці LaPO_4 . Спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ різного розміру при збудженні в області 4f-5d-поглинання іонів церію наведено на рис. 1. Для наночастинок із середнім розміром 90 та 40 нм спостерігається смуга випромінювання дублетної структури, характерна для випромінювальних переходів $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$, та $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ в іоні церію. Положення максимумів компонент (317 та 336 нм) добре узгоджується із положенням смуг церієвої люмінесценції у мікророзмірних кристалах $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ [7]. Для наночастинок меншого розміру (8 і 16 нм), які володіють гексагональною симетрією кристалічної ґратки, смуги випромінювання церію зміщені у довгохвильову область і розміщені при 325 та 343 нм, відповідно. Таке зміщення слід вважати наслідком зміни кристалічного поля, що оточує домішкові іони церію внаслідок зміни симетрії кристалічної ґратки LaPO_4 при переході від великих (40, 90 нм) до малих наночастинок (8, 16 нм). Окрім зміщення смуг люмінесценції спостерігається перерозподіл інтенсивності між компонентами випромінювання. Так високоенергетична компонента (325 нм) у наночастинках малого розміру є менш інтенсивною на відміну від більших наночастинок. Такий перерозподіл може бути зумовлений перепоглинанням високоенергетичної смуги внаслідок зростання кількості актів розсіювання люмінесцентного світла на наночастинках малого розміру.

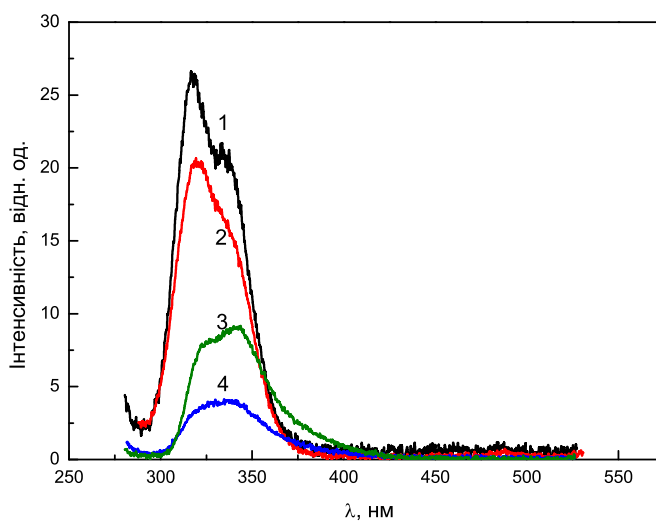


Рис. 1: Спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ різного розміру при збудженні в області 4f-5d-поглинання іонів церію ($\lambda_{\text{зб}} = 275$ нм) при $T = 300$ К. Криві 1 - наночастинки із середнім розміром 90 нм; 2 - 40 нм; 3 - 16 нм; 4 - 8 нм.

Як видно з рис. 1, при зменшенні розміру наночастинок спостерігається тенденція до зменшення інтенсивності церієвої люмінесценції. Це може бути пов'язано із такими факторами. При зменшенні розміру наночастинок зростає частка іонів церію, які знаходяться на поверхні наночастинок, або поблизу неї. Оскільки приповерхнева область є багатою на структурні дефекти, то приповерхневі іони церію

можуть безвипромінювально втрачати енергію збудження за рахунок взаємодії із дефектами. Таким чином зростання відношення поверхня/об'єм наночастинки може приводити до зменшення інтенсивності люмінесценції. Іншою можливою причиною зменшення інтенсивності випромінювання може бути розсіювання світла. При дослідженні порошкоподібних зразків інтенсивність люмінесцентного випромінювання може суттєво залежати від кількості розсіювань, яке зазнає світло на шляху до поверхні порошкоподібного зразка. Очевидно, що кількість центрів розсіювання зростатиме при зменшенні розмірів наночастинок, що зумовлюватиме гірший світлозбір для цих зразків. Оцінити відносний внесок згаданих факторів можна, аналізуючи кінетику загасання люмінесценції. У випадку гасіння люмінесценції внаслідок взаємодії із структурними дефектами часова константа кінетики післясвічення повинна зменшуватися, в той час як від ефектів розсіювання світла вона не залежатиме. Для ефективної передачі енергії збудження між двома домішковими центрами необхідно є перекриття між спектральною областю випромінювання сенсбілізатора та положенням смуг поглинання домішки-акцептора. Розглянемо енергетичні положення смуг випромінювання та внутріцентрального поглинання іонів церію та празеодиму в матриці LaPO_4 . На рис. 2 наведено спектри люмінесценції та збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ (а), $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ (б) і $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ (в).

Для наночастинок LaPO_4 , активованих лише іонами Ce^{3+} , церієва 5d-4f люмінесценція спостерігається в області 3,3-4,8 еВ (рис. 2б, крива 1), як і в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ (рис.2а, крива 1). Поглинальні внутріцентрові переходи в домішкових іонах церію спостерігаються у спектрі збудження в області 4,0-6,3 еВ (рис.2б, крива 2). 5d-стан іона церію розщеплений на п'ять компонент, розташованих у спектрі збудження люмінесценції при енергіях 4,5; 4,8; 5,2; 5,8 та 6,0 еВ (рис.2б, крива 2). Структура та розщеплення $4f^2 \rightarrow 4f5d$ смуг поглинання іонів церію визначається впливом на них кристалічного поля. В області енергій 6,3-7,5 еВ свідчення церію в $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ практично не збуджується. При енергіях збуджуючих квантів $E > 7,7$ еВ спостерігається збудження іонів церію через власне поглинання матриці LaPO_4 , ширина забороненої зони якого становить за нашими оцінками близько 8,6 еВ.

Спектри випромінювання та збудження люмінесценції іона Pr^{3+} у наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ представлені на рис.2в. У спектрах випромінювання $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ (крива 1) при збудженні фотонами з енергією 6,5 еВ спостерігається типова для іона празеодиму люмінесценція в області 4,3-5,9 еВ, яка зумовлена випромінювальними $5d4f^1 \rightarrow 4f^2$ переходами. Найвні смуги люмінесценції відносять до переходів із найнижчого $5d_1$ енергетичного рівня на 3H_j та 3F_4 стани $4f^2$ конфігурації. Низькоенергетична частина спектра збудження празеодимового випромінювання (5,5-8,0 еВ) містить смуги, що відповідають поглинальним внутріцентровим електронним переходам із основного $4f^2$ стану на збуджені стани $5d4f^1$ (рис.2в, крива 2). Структура спектра збудження люмінесценції іонів Pr^{3+} в цій області визначається розщепленням енергетичних рівнів 5d іона Pr^{3+} кристалічним полем.

Співставлення спектрів збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$, $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ дозволяє провести інтерпретацію спектра збудження церієвої люмінесценції у наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ (рис.2а, крива 2). Смуга збудження люмінесценції в області 4,0-5,5 еВ відноситься до нижньої триплетної смуги $4f-5d$ -поглинання іонів церію. Збудження церієвої люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ в області енергій 5,5-8,0 еВ практично повністю формується поглинальними

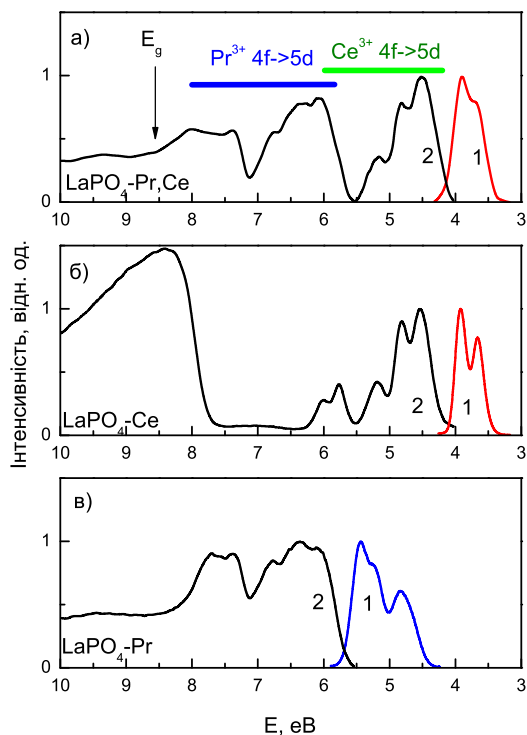


Рис. 2: Спектри люмінесценції (криві 1) та збудження люмінесценції (криві 2) активованих іонами Pr^{3+} та Ce^{3+} наночастинок із середнім розміром 90 нм: а) $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$; б) $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ та в) $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ при $T = 300$ К.

переходами в іонах церію. В цій області спостерігається лише невеликий внесок від власних смуг поглинання церію в діапазоні 5,5-6,3 еВ. Таким чином, можна констатувати, що церієве свічення в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ ефективно збуджується через домішкові іони Pr^{3+} . А оскільки спектр люмінесценції іонів празеодиму в даній системі зареєструвати не вдалось, як це було відзначено вище, то можна стверджувати, що збудження від іонів празеодиму передається до іонів церію практично повністю.

Передача енергії збудження від іонів Pr^{3+} до іонів Ce^{3+} може здійснюватись як випромінювальним, так і безвипромінювальним шляхом, наприклад, унаслідок обмінної чи диполь-дипольної взаємодії. Механізм передачі енергії збудження між домішковими іонами суттєво залежить від віддалі між ними. Якщо віддаль між іонами складатиме порядку декількох розмірів елементарної комірки, то передача енергії може здійснюватись за рахунок перекривання хвильових функцій електронів. На більших віддальях (>5 нм) передача енергії збудження може відбуватись за рахунок диполь-дипольної взаємодії. При значних віддальях між домішками (100 нм) передача енергії може здійснюватись лише випромінювальним шляхом. У досліджуваних

зразках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ концентрація домішкових іонів празеодиму та церію становила, відповідно, 5 та 1 моль%. За таких концентрацій середня віддаль між іонами Pr^{3+} та Ce^{3+} становить порядку 10 нм. Тому можна очікувати, що передача енергії збудження між даною парою іонів буде безвипромінювальною. З'ясувати механізм передачі енергії можна дослідивши кінетику післясвічення сенсibiliзуючого іона Pr^{3+} .

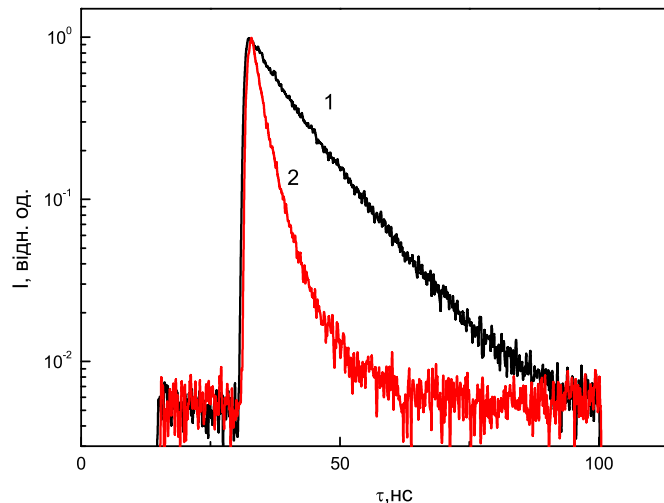


Рис. 3: Порівняння кінетики загасання люмінесценції іонів празеодиму при внутрієндровому збудженні ($\lambda_{\text{зб}}=180$ нм, $\lambda_{\text{люм}}=260$ нм) для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ (крива 1) та $\text{LaPO}_4\text{-Pr, Ce}$ (крива 2) розміром порядку 90 нм при $T = 300$ К.

На рис. 3 показано кінетику загасання празеодимової люмінесценції для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ (крива 1). Крива кінетики добре описується одноекспоненційною функцією із часом загасання близько 9,5 нс. Як видно з рисунка, при додаванні домішки церію часова константа кінетики загасання люмінесценції суттєво зменшується (крива 2). Одноекспоненційна оцінка часу загасання празеодимової люмінесценції в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ дає час 2,6 нс. Таке скорочення часу загасання вказує на ефективну безвипромінювальну передачу енергії між іонами празеодиму та церію.

Кінетику церієвої люмінесценції показано на рис. 4. В наночастинках, активованих лише іонами церію ($\text{LaPO}_4\text{-Ce}$, крива 1), крива добре описується одноекспоненційною кінетикою із часом загасання люмінесценції $\tau = 16$ нс. У наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ форма кривої кінетики церію дещо відрізняється від експоненційної (рис. 4, крива 2). Спостережуване скорочення післясвічення може бути пов'язане із передачею енергії збудження на 4f-рівні іонів празеодиму.

Крива кінетики церієвого свічення при збудженні в області празеодимових центрів у порівнянні із кінетикою при внутрієндровому збудженні зазнає розгорання (рис. 4, крива 3). Зазвичай така ситуація спостерігається, коли центри випромінювання отримують збудження із певною затримкою після імпульсу збудження. Затя-

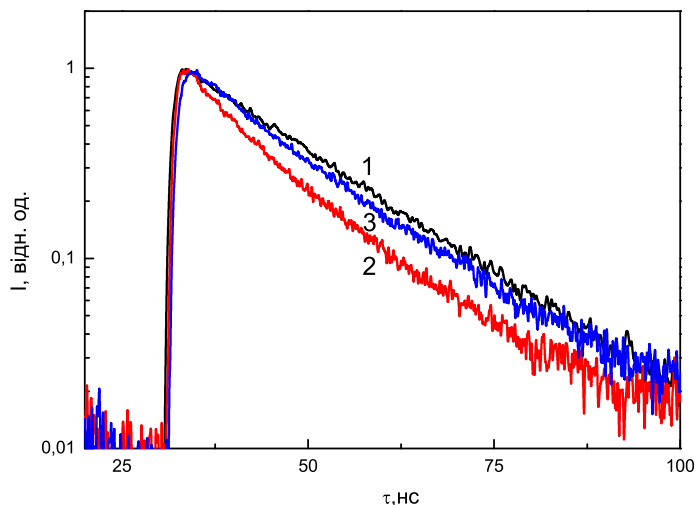


Рис. 4: Кінетика загасання церієвої люмінесценції при внутріцентровому збудженні ($\lambda_{\text{зб}}=280$ нм, $\lambda_{\text{люм}}=320$ нм) для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ (крива 1) та $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ (крива 2) та при збудженні в області поглинання іонів празеодиму ($\lambda_{\text{зб}}=180$ нм, $\lambda_{\text{люм}}=320$ нм) для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ розміром порядку 90 нм (крива 3) при $T = 300$ К

гування кінетики післясвічення є характерним для рекомбінаційної люмінесценції, коли у процесі міграції електронних збуджень беруть участь короткоживучі пастки [8]. Такою "пасткою" для іонів церію є іони празеодиму, на яких, в процесі передачі енергії до церію, збудження перебуває в середньому, як було оцінено вище, 2,6 нс.

4 Висновки

Виявлено зміну симетрії кристалічної ґратки наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ при зменшенні їх розмірів. Порівняння спектрів збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$, а також аналіз кінетики післясвічення празеодимової люмінесценції в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ свідчить про ефективну передачу енергії до церієвих центрів свічення при внутріцентровому збудженні іонів Pr^{3+} та при збудженні в області власного поглинання матриці LaPO_4 . Співактивування наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ іонами празеодиму може суттєво підвищити їх сцинтиляційну ефективність.

Робота частково підтримана сьомою рамковою програмою 7th FP INCO.2010-6.1, грант № 266531 (акронім проекту – SUCCESS)

Список використаної літератури

1. Zhong J. J. Zhong, H. Liang, H. Lin et al., *Journal of Materials Chemistry* **17**, 4679 (2007).
2. J. Zhong, H. Liang, Q. Su et al., *Optical Materials* **32**, 378 (2009).
3. M. Nikl, A. Yoshikawa, T. Satonaga et al., *Physics Status Solidi (a)* **201**, No. 14., 108 (2004).
4. M. Nikl, K. Kamada, A. Yoshikawa et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 3069 (2006).
5. T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin et al., in *11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials*, (Hungary, 2010), P. B101.
6. G. Zimmerer, *Radiation Measurements* **42**, 859 (2007).
7. G. Stryganyuk, D. Trots, T. Shalapska et al., *Journal of Luminescence* **128**, (2008).
8. A. J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski et al., *Journal of Luminescence* **79**, 275 (1998).
9. В. Вістовський, Т. Малий, А. Волошиновський та ін., *Вісник Львівського університету. Секція фізична* **47**, 62 (2012).
10. T. Malyy, V. Vistovskyu, Z. Khapko et al., *Journal of Applied Physics* **113**, 224305 (2013).

Стаття надійшла до редакції 20.09.2013
прийнята до друку 30.10.2013

LUMINESCENT PROPERTIES AND ENERGY
TRANSFORMATION MECHANISM IN $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$
NANOPARTICLES

T. Malyi¹, V. Vistovsky¹, A. Voloshinovskii¹, A. Getkin²,
A. Vaskiv¹, A. Zaichenko³, N. Mitina³

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla and Mefodiya str., 8, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: m24tar@gmail.com*

² *Institute for Scintillation Materials, NAS Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

³ *National University "Lvivska politekhnica", Lviv, Ukraine*

In this work the results of spectral-kinetic studies of $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ nanoparticles are presented. The comparison of luminescence excitation spectra of $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, $\text{LaPO}_4\text{-Ce}$ and $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ nanoparticles allowed to reveal the effective energy transfer to cerium emission centers upon excitation in the intracenter absorption range of praseodymium ions and in the range of fundamental absorption of LaPO_4 matrix. The study of luminescence decay kinetics of $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ and $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ clearly indicates the nonradiative mechanism of energy transfer from praseodymium to cerium ions. The analysis of luminescence intensity shows the major tendency of luminescence intensity decrease with the nanoparticle size decrease.

Key words: luminescence spectra, luminescence excitation spectra, $\text{LaPO}_4\text{-Pr,Ce}$ nanoparticles.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ
ТРАНСФОРМАЦИИ ЭНЕРГИИ В НАНОЧАСТИЦАХ
LaPO₄-Pr,Ce

Т. Малый¹, В. Вистовський¹, А. Волошыновський¹,
О. Гектин², А. Васьків¹, О. Заиченко³, Н. Митина³

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина

² Институт сцинтилляционных материалов,
НАН Украины, Харьков, Украина

³ Национальный университет “Львовская политехника”,
Львов, Украина

В работе приведены результаты спектрально-кинетических исследований наночастиц LaPO₄-Pr,Ce. Сравнение спектров возбуждения наночастиц LaPO₄-Pr, LaPO₄-Ce и LaPO₄-Pr,Ce позволило обнаружить эффективную передачу энергии к цериевым центрам свечения при возбуждении в области внутрицентрового поглощения ионов празеодима и области собственного поглощения матрицы LaPO₄. Исследования кинетики послесвечения Pr³⁺ центров при внутрицентровом возбуждении в наночастицах LaPO₄-Pr и LaPO₄-Pr,Ce четко указывает на безызлучательный механизм передачи энергии от ионов празеодима к ионам церия. Анализ спектров люминесценции указывает на общую тенденцию снижения интенсивности излучения при уменьшении размеров наночастиц.

Ключевые слова: спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, наночастицы LaPO₄-Pr,Ce.