

УДК 53.535, 53.538.9

PACS 73.22.-f, 78.55.Hx, 78.47.jd

РЕЛАКСАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ У НАНОЧАСТИНКАХ $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ І $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$

В. Вістовський¹, Т. Малий¹, А. Волошиновський¹,
О. Гектін², О. Шаповал³, 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 $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ при температурах 8 і 300 К. За спектрами люмінесценції Eu^{3+} -центрів у наночастинках LaPO_4 різних розмірів виявлено різну симетрію кристалічної ґратки. Наночастинки LaPO_4 розміром 8 - 16 нм мають гексагональну симетрію ґратки, а наночастинки розмірами 35 - 50 нм - моноклінну. У спектрах збудження люмінесценції виявлено зміщення смуги з переносом заряду для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ та зміщення смуг внутріцентрального збудження іонів празеодиму у $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ при переході від моноклінної до гексагональної симетрії ґратки.

Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок при збудженні квантами з енергією в діапазоні 4 - 20 еВ. Спостерігається загальна тенденція падіння інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок, що може бути пояснено зростанням впливу поверхні, який приводить до безвипромінювальної релаксації на її дефектах. Найбільш різке падіння інтенсивності для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ спостерігається при збудженні в області зона-зонних переходів, що може бути пов'язано із співмірністю довжини вільного пробігу носіїв заряду із розміром наночастинок.

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

1 Вступ

Один із шляхів пошуку нових сцинтиляційних матеріалів пов'язаний з використанням унікальних фізичних властивостей наночастинок, диспергованих в кристалічних, полімерних та скляних матрицях [1]. Для створення нанокомпозитного матеріалу потрібно знати залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок від їхніх розмірів, а також енергії збуджуючих квантів. Таких досліджень відомо мало [1–4].

Нами були обрані наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$. Наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ є перспективним матеріалом для використання у медицині в якості люмінесцентних міток [5], а наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ - в радіотерапії [6, 7].

2 Методика експерименту

Наночастинки $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ були синтезовані темплатним міцелярним методом з використанням поверхнево-активних речовин. Синтезовані наночастинки піддавались подальшому температурному відпалу протягом 2 годин при різних температурах (400, 600, 800, 900°C) для отримання наночастинок різних розмірів. Розміри наночастинок визначено методами рентгенівської дифракції. Середній розмір наночастинок, відпалених при 900°C, становив 50 нм, 800°C - 40 нм, 600°C - 35 нм, 400°C - 16 нм і для невідпалених наночастинок - 8 нм. Рентгеноструктурні дослідження виявили різну симетрію кристалічної ґратки наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ та $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$. Наночастинки розмірами 35 - 50 нм мають моноклінну симетрію кристалічної ґратки, а наночастинки розмірами 8 - 16 нм - гексагональну. Люмінесцентні дослідження проводились при високоенергетичному збудженні синхротронним випромінюванням на станції HASYLAB в DESY HAMBURG [8].

3 Результати та обговорення

Спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ при збудженні в смугі поглинання з перенесенням заряду представлені на рис. 1. Спектр складається із смуг люмінесценції, які відповідають електронним 4f-4f-переходам в іонах Eu^{3+} з найнижчого збудженого стану $^5\text{D}_0$ на розщеплені спин-орбітальною взаємодією рівні $^7\text{F}_J$ ($J=1,2,3,4$).

Залежно від симетрії наночастинок спостерігається різна структура смуг люмінесценції. Для наночастинок розміром близько 8 нм, які мають гексагональну симетрію ґратки (рис. 1, крива д), спостерігається менша кількість компонент штарківського розщеплення смуг люмінесценції. Зокрема смуга люмінесценції $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, за якою зручно відстежувати зміну симетрії ґратки наночастинок, розщеплюється в наночастинках розміром близько 8 нм тільки на дві компоненти, що характерно для кристалічного поля гексагональної симетрії. Структура розщеплення смуг люмінесценції частинок більшого розміру (35, 40 і 50 нм, рис. 1, криві а - в) істотно відрізняється. Кількість компонент штарківського розщеплення тут більша, що відповідає моноклінній симетрії кристалічної ґратки. Смуга люмінесценції, яка відповідає електронному переходу $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, тут розщеплена на три компоненти. Для наночастинок

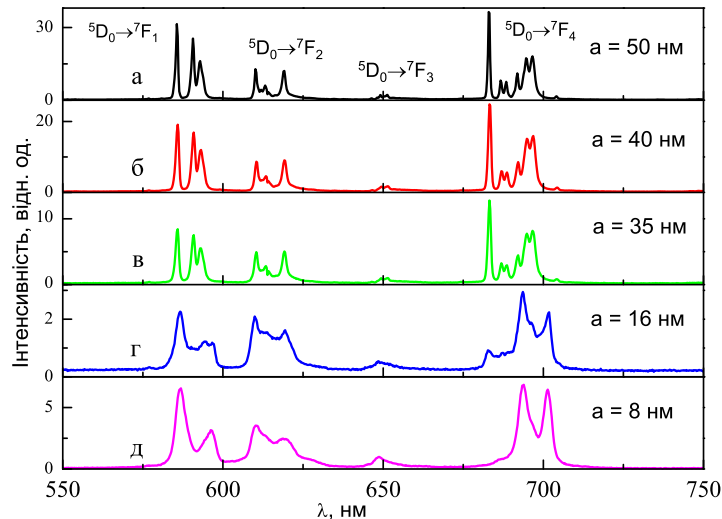


Рис. 1: Спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ різних розмірів при збудженні в смугі поглинання з перенесенням заряду $\lambda_{\text{збуд}}=245\text{nm}$ при температурі 8К.

розміром близько 16 нм структура спектру в основному подібна до спектру люмінесценції частинок з розміром 8 нм, проте також спостерігається невеликий внесок в люмінесценцію смуг, характерних для часток з моноклінною симетрією ґратки. Це чітко можна спостерігати за наявністю в їх спектрі піку з максимумом при 683 нм. Таким чином, люмінесцентні дослідження чітко вказують на те, що зародки моноклінної фази в наночастках $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ починають з'являтися вже при температурі відпалу 400°C .

У спектрах збудження люмінесценції європейських центрів наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ різного розміру (рис. 2) можна виділити смугу, пов'язану з перенесенням заряду від O^{2-} до Eu^{3+} при $E_{CT} \sim 5,0$ еВ, область оптичного створення автолокалізованих екситонів ($h\nu \approx E_g \sim 8,2$ еВ), область зона-зонних переходів та область помноження електронних збуджень ($h\nu > 13$ еВ). При зменшенні розмірів наночастинок спостерігається загальна тенденція падіння інтенсивності люмінесценції, що пояснюється збільшенням ролі поверхні частинки і відповідно поверхневих дефектів, на яких може відбуватися безвипромінювальна релаксація. Також інтенсивність люмінесценції залежить від енергії збуджуючих квантів. Найменш чутливою до зміни розмірів наночастинок є смуга з перенесенням заряду. Інтенсивність люмінесценції в приекситонній області (~ 8 еВ) помітно зменшується у порівнянні із інтенсивністю при збудженнях у смугі із перенесенням заряду. Найбільш суттєве зменшення інтенсивності спостерігається в області енергій $E_g < E < E_g + E_{CT}$. Дане гасіння може бути пов'язане із тим, що довжина вільного пробігу вільних носіїв заряду, які утворюються при поглинанні фотонів із вказаною енергією, стає співмірною або перевищує

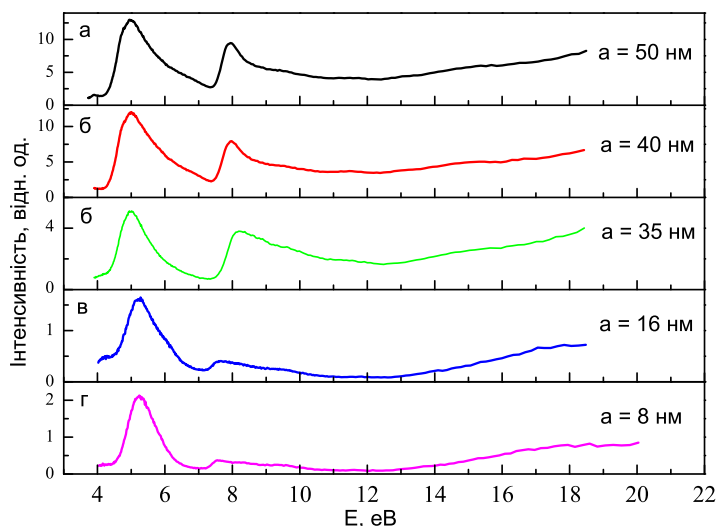


Рис. 2: Спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ ($\lambda_{\text{люм}} = 618 \text{ nm}$) різних розмірів при температурі 300К.

розміри малих (8 - 16 нм) наночастинок. Область помноження електронних збуджень в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ починається приблизно при 15 еВ, що відповідає енергії $E_g + E_{CT}$. Цей поріг чітко спостерігається на наночастинках найменшого розміру (8 - 16 нм). Це свідчить, що механізм помноження електронних збуджень у $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ проходить за участю процесів перенесення заряду. Інтенсивність смуги помноження електронних збуджень є співмірною з інтенсивністю смуги при збудженні в приекситонній області ($\sim 8 \text{ eV}$).

Спектри збудження іонів Eu^{3+} для смуги люмінесценції з максимумом 592 нм в області поглинання з перенесенням заряду для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ різних розмірів наведені на рис. 3. Для частинок великих розмірів (35 - 50 нм, криві 1 - 3) максимум смуги з перенесенням заряду розміщений при 5 еВ, що узгоджується з положенням цієї смуги в об'ємному $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$. Для наночастинок менших розмірів (8 і 16 нм, криві 4, 5) спостерігається зміщення смуги з перенесенням заряду в область більших енергій на величину близько 0,28 еВ як результат зміни симетрії кристалічної решітки.

Кінетика загасання люмінесценції європейських центрів при збудженні в області внутріконфігураційного ${}^7\text{F}_0\text{-}{}^5\text{L}_6$ -поглинання ($E_{36} = 395 \text{ nm}$) для наночастинок різного розміру показана на рис. 4. У наночастинках великих розмірів 40 - 50 нм (крива 1) кінетика загасання добре описується одноекспоненційною кривою з відповідною сталою загасання 3,3 мкс, що добре узгоджується з часом післясвічення європейських центрів в об'ємних кристалах $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ (3,2 мкс) [9]. Таким чином, можна констатувати, що вже при таких розмірах наночастинок внесок дефектів поверхні, які

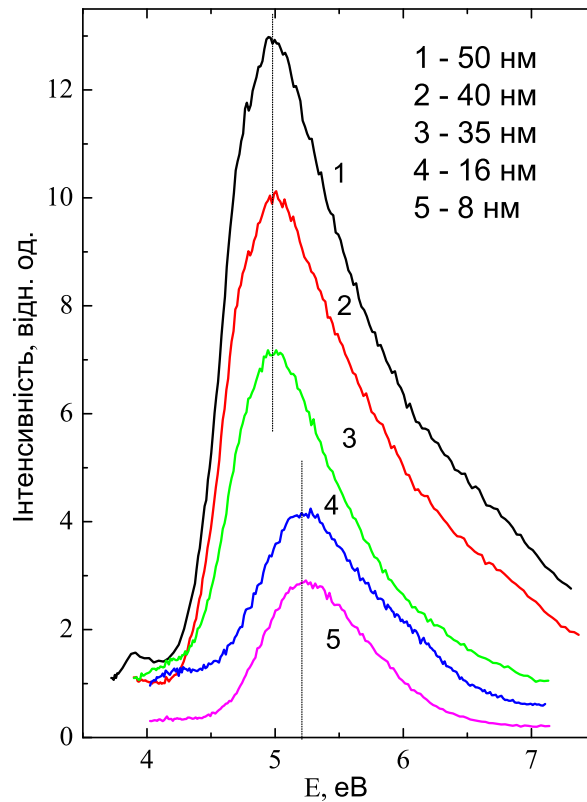


Рис. 3: Спектри збудження європійової люмінесценції в області поглинання з перенесенням заряду для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ різних розмірів при кімнатній температурі.

можуть призводити до безвипромінювальної релаксації збуджених європійових центрів, є малим. При зменшенні розмірів наночастинок (рис. 4, криві 2, 3) спостерігається істотне скорочення кінетики післясвічення європійових центрів. Це може бути викликано збільшенням внеску в загальний об'єм наночастинок, при зменшенні її розмірів, приповерхневої області, багатой на структурні дефекти, яким може передаватися енергія збудження від іонів Eu^{3+} . Поява додаткового каналу релаксації збуджень призводить до скорочення кінетики післясвічення.

Аналіз кінетики післясвічення європійових центрів в наночастинках з розміром 8 і 16 нм дозволяє грубо оцінити відношення кількості іонів європію, які знаходяться в об'ємі наночастинок і не взаємодіють з приповерхневими дефектами, до кількості іонів європію в приповерхневому шарі. Для цього ми апроксимували криві 2 і 3 (рис. 4) сумою двох експонент, для однієї з яких задавали сталу післясвічення рівною 3,3 мкс, що відповідає часу випромінювальної релаксації європійових центрів за умови

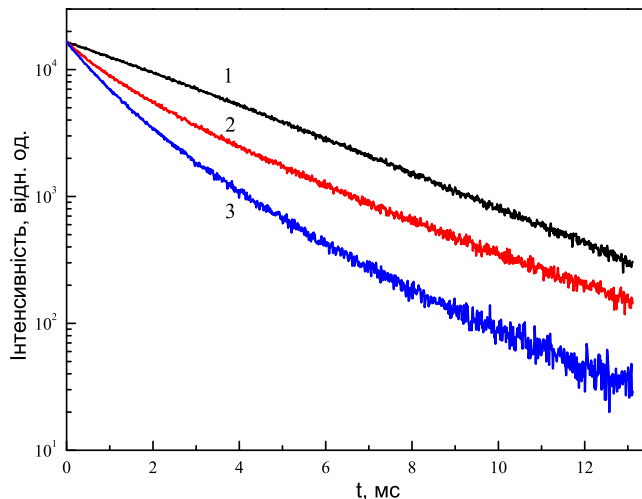


Рис. 4: Криві кінетики післясвічення наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ різних розмірів (криві 1 - 50; 2 - 16; 3 - 8 нм) при фотозбудженні з $\lambda_{\text{зб}}=395$ нм для смуги люмінесценції в області 590 нм при кімнатній температурі.

відсутності гасіння,

$$I(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}},$$

де I_1 і I_2 - амплітуди компонент післясвічення, τ_1 - стала післясвічення європейських центрів, які не схильні до гасіння, τ_2 - ефективна стала післясвічення європейських центрів, які зазнають гасіння.

Виходячи з того, що внесок кожної експоненційної компоненти післясвічення пропорційний добутку амплітуди на сталу гасіння, ми оцінили внесок європейських центрів, які знаходяться в приповерхневих шарах наночастинок. Так, для наночастинок розміром 16 нм кількість іонів європію в приповерхневих шарах складає близько 30 %, а для наночастинок розміром 8 нм - 80 %.

Спектри випромінювання наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ великого розміру (50 нм) показані на рис. 5, крива а. При температурі 10 К спектр випромінювання складається як з широких смуг, пов'язаних з міжконфігураційними $4f^15d - 4f^2$ (210 - 280 нм) переходами, і гострих піків, викликаних переходами з 1S_0 рівня на $4f^2$ рівні. При кімнатній температурі з 1S_0 рівня на $5d$ рівні спостерігається лише $5d - 4f$ випромінювання (рис. 5, крива б). Наявність f-f люмінесценції іона празедиму залежить від взаємного енергетичного розташування 1S_0 рівня та $5d$ рівнів. У випадку великих наночастинок (50 нм) 1S_0 рівень знаходиться нижче $5d$ рівнів іона Pr^{3+} і відповідно переходи з цього рівня можливі. Для малих наночастинок (8 нм) 1S_0 рівень розташовується у зоні провідності і відповідно випромінювальні переходи з 1S_0 на $4f^2$ рівні

не спостерігаються.

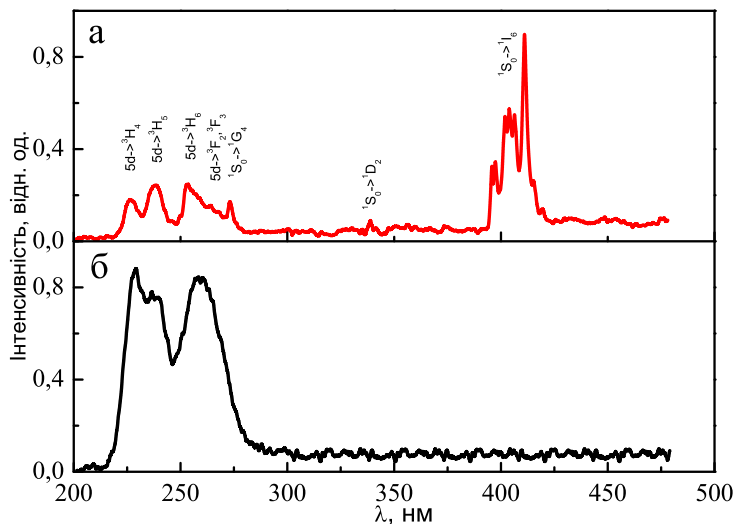


Рис. 5: Спектри випромінювання наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ з середнім розміром $a = 50$ нм при 10 К (а) і 300 К (б) при збудженні квантами з енергією $E_{\text{збуд}} = 6,5$ еВ.

На рис. 6 зображено спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ різних розмірів при $T = 8$ К. В наночастинках великого розміру спостерігається 5d-4f люмінесценція, а в частинках розміром 16 і 8 нм спостерігається лише 5d-4f люмінесценція. Імовірно, це пов'язано з тим, що наночастинки великого розміру мають моноклінну симетрію кристалічної ґратки, а малого - гексагональну. Тобто зміна симетрії ґратки приводить до зміни енергетики кристалу. При кімнатній температурі у спектрах люмінесценції наночастинок усіх розмірів спостерігається лише 5d-4f-люмінесценція празеодиму в області 230-280 нм. Як і при 8 К, так і при 300 К інтенсивність люмінесценції зменшується зі зменшенням розміру частинок.

Спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ різних розмірів при $T = 8$ К зображені на рис. 7. Як і у випадку наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$, спостерігається загальна тенденція падіння інтенсивності люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок. Найкраще збуджується люмінесценція в 4f - 5d смугах поглинання іонів празеодиму (5,6 - 7 еВ). Для наночастинок малих розмірів (8 - 16 нм) спостерігається зміщення смуг внутріцентрального поглинання в область менших енергій, що може бути зумовлено зміною симетрії кристалічної ґратки. Найбільш різке падіння спостерігається при збудженні в області зона-зонних перехідів. На відміну від наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ люмінесценція при збудженні в області помноження електронних збуджень не спостерігається. Така відмінність може бути пояснена різною природою рекомбінаційної люмінесценції. В частинках $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ іон Eu^{3+} спочатку захоплює електрон з переходом у Eu^{2+} стан, а потім відбувається рекомбінація із

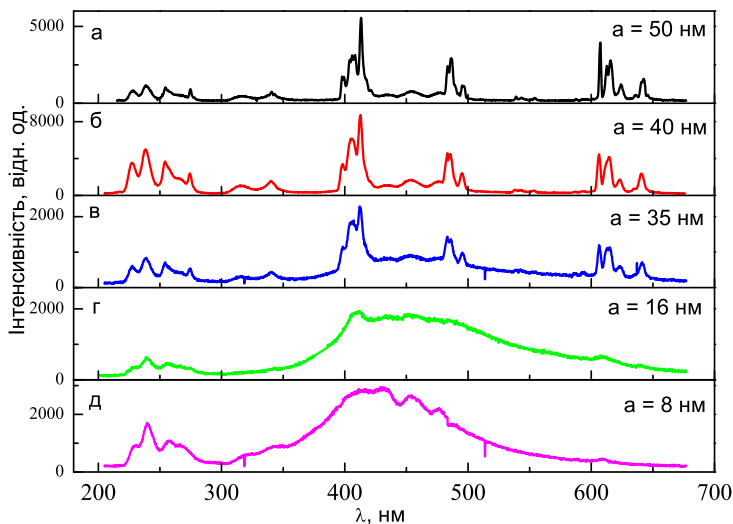


Рис. 6: Спектри люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ різних розмірів при $T = 8 \text{ K}$ ($\lambda_{\text{збуд}} = 180 \text{ nm}$).

діркою з наступним переходом у збуджений стан іона $(\text{Eu}^{3+})^*$ і випромінюванням. В частинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ іон Pr^{3+} спочатку захоплює дірку із переходом у Pr^{4+} , а далі відбувається рекомбінація із електроном з переходом у збуджений $(\text{Pr}^{3+})^*$ стан і наступним випромінюванням. Довжина термалізації вільного електрона є більшою, ніж у випадку довжини термалізації дірки [10]. Таким чином, для малих наночастинок ($\sim 16 \text{ nm}$) $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, які характеризуються електронною рекомбінаційною люмінесценцією, при збудженні в області $2E_g$ внаслідок можливого перевищення довжини термалізації електрона не відбувається його рекомбінація із іонами празеодиму.

4 Висновки

Аналіз спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ підтверджує різну симетрію кристалічної ґратки малих ($8 - 16 \text{ nm}$) та великих ($35 - 50 \text{ nm}$) наночастинок.

Досліджено залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок. Спостерігається загальна тенденція падіння інтенсивності свічення при зменшенні розмірів наночастинок, це може бути пояснено зростаючим внеском поверхні наночастинок, багатой на структурні дефекти, що призводить до безвипромінювальної релаксації на них. Це ж відображається на скороченні кінетики післясвічення. Найменш чутливим до зміни розміру наночастинок є смуга з переносом заряду в $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ та смуги внутріцентрального поглинання в наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$. Найбільш різке падіння інтенсивності спостерігається в області зона-зонних переходів, що може бути

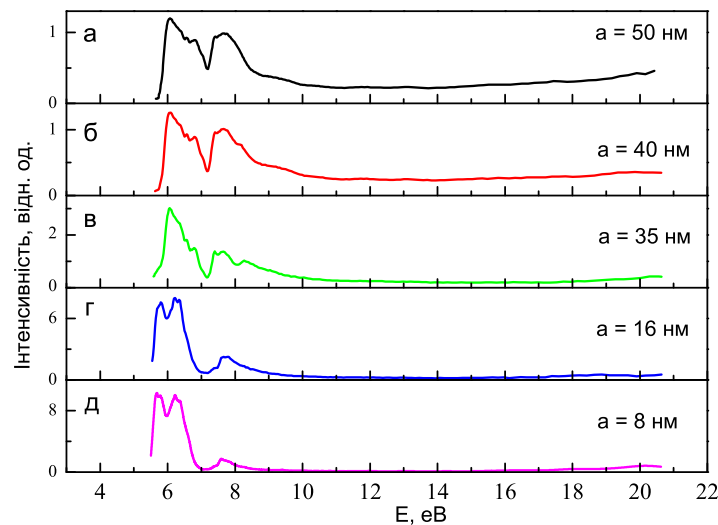


Рис. 7: Спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ різних розмірів при температурі 300 К ($\lambda_{\text{люм}} = 240$ нм).

пов'язано із співмірністю або перевищенням довжини вільного пробігу носія заряду розмірів наночастинок, внаслідок чого не відбудеться рекомбінація з центрами свічення.

Для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ і $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ в області помноження електронних збуджень спостерігається різна ситуація. Для наночастинок $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ при зменшенні розмірів інтенсивність люмінесценції зменшується співмірно із смугою оптичного створення автолокалізованих екситонів. У наночастинках $\text{LaPO}_4\text{-Pt}$ при зменшенні розмірів люмінесценція іонів празеодиму при збудженні в області помноження електронних збуджень не спостерігається. Така відмінність може бути пояснена різною природою рекомбінаційної люмінесценції: для іонів Eu^{3+} - діркова, а для іонів Pt^{3+} - електронна.

Список використаної літератури

1. McKigney A. Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy / E. McKigney, R. Del Sesto, L. Jacobsohn et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2007. – Vol. 579. – P. 15–18.
2. Nikl M. Optical properties of the Pb^{2+} -based aggregated phase in a CsCl host crystal: Quantum-confinement effects / M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, et al. // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 5192–5199.
3. Klassen N. Advantages and Problems of Nanocrystalline Scintillators / N. Klassen, V. Kedrov, V. Kurlov et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2008. – Vol. 55. – P. 1536–1541.

4. *Makhov V.* Multiplication of electronic excitations in nanophosphors $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ / V. Makhov, C. Lushchik, A. Lushchik, M. Kirm, et. al. // J. of Lum.– 2009.– Vol. 129.– P. 1711-1714.
5. *Pankratov V.* $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ and $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanophosphors: Luminescence studies in vacuum ultraviolet spectral range / V. Pankratov, A.I. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, C. Feldmann // J. Appl. Phys.– 2011.– Vol. 110.– P. 053522.
6. *Morgan N.Y.* Nanoscintillator Conjugates as Photodynamic Therapy-Based Radiosensitizers: Calculation of Required Physical Parameters / N.Y. Morgan, G. Kramer-Marek, P.D. Smith, K. Camphausen, J. Capala // Radiat Res. February.– 2009.– Vol. 171(2).– P. 236–244.
7. *Juzenas P.* Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer / P. Juzenas, W. Chen, Y. Sun, et.al. // Adv Drug Deliv Rev.– 2008.– Vol. 60(15).– P. 1600–1614.
8. *Zimmerer G.* SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // Radiat. Meas.– 2007.– Vol. 42.– P. 859-864.
9. *Riwotzki K.* Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles Wet-Chemical: $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Eu, Sm, Dy) / K. Riwozki, M. Haase // J. Phys. Chem. B.– 1998.– Vol. 102.– P. 10129.
10. *Bizarri G.* An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates / G. Bizarri, W. Moses, J. Singh, A. Vasil'ev, R. Williams // J. of Appl. Phys.– 2009.– Vol. 105.– P. 044507.

Стаття надійшла до редакції 0.0.2012
прийнята до друку 0.0.2012

ELECTRONIC EXCITATION RELAXATIONS IN $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ AND $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ NANOPARTICLES

V. Vistovskii¹, T. Malyi¹, A. Voloshinovskii¹, A. Getkin², O. Shapoval³, A. Zaichenko³, N. Mitina³

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya st., 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 $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ and $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ nanoparticles at 8 and 300 K temperatures are given. The different symmetry of crystalline lattice in the analysis of Eu^{3+} centers luminescence in LaPO_4 nanoparticles with different sizes was revealed. LaPO_4 nanoparticles with mean size 8 - 16 nm possess hexagonal crystalline symmetry and nanoparticles with mean size 35 - 50 nm - monoclinic. The energy shift of charge transfer band in $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ and the intracenter excitation band of Pr^{3+} ion in $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ was observed as nanoparticle symmetry was change.

The dependence of luminescence intensity from nanoparticle size upon excitation in the energy range 4 - 20 eV was studied. The general situation of decreasing the luminescence intensity with decreasing the nanoparticle size is observed. This situation can be explained by the higher effecting of the nanoparticle surface, that results nonradiative relaxation on surface defects. The most sharp decreasing of luminescence intensity is observed upon excitation in the band-to-band transitions range, that can be explained by the proportionality of free path of charge carries and nanoparticle size.

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

**РЕЛАКСАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В
НАНОЧАСТИЦАХ PrLaPO₄-Eu И LaPO₄-Pr****В. Вистовський¹, Т. Малый¹, А. Волошиновський¹,
О. Гектин², О. Шаповал³, О. Заиченко³, Н. Митина³**¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина² Институт сцинтиляционных материалов,
НАН Украины, Харьков, Украина³ Национальный университет "Львовская политехника",
Львов, Украина

В работе приведены результаты спектрально-кинетических исследований наночастиц LaPO₄-Eu и LaPO₄-Pr при температурах 8 и 300 К. По спектрам люминесценции Eu³⁺-центров в наночастицах LaPO₄ разных размеров обнаружено различную симметрию кристаллической решетки. Наночастицы LaPO₄ размером 8 - 16 нм обладают гексагональной симметрией решетки, а наночастицы размерами 35 - 50 нм - моноклинной. В спектрах возбуждения люминесценции обнаружено смещение полосы с переносом заряда для наночастиц LaPO₄-Eu и смещение полос внутрицентрального возбуждения ионов празеодима в LaPO₄-Pr при переходе от моноклинной к гексагональной симметрии решетки.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции от размеров наночастиц при возбуждении квантами с энергией 4 - 20 эВ. Наблюдается общая тенденция падения интенсивности люминесценции при уменьшении размеров наночастиц, что может быть объяснено ростом влияния поверхности наночастицы, что в свою очередь приводит к безызлучательной релаксации на дефектах поверхности. Наиболее резкое падение интенсивности для наночастиц LaPO₄-Eu и LaPO₄-Pr наблюдается при возбуждении в области зона-зонных переходов, что может быть связано с соразмерностью длины свободного пробега носителей заряда с размером наночастицы.

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