

УДК 538.9; 535.376

PACS 71.15.Mb; 71.20.-b; 78.55.Hx; 78.67.Bf; 78.70.Ps

Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$

Т.М. Демків¹, В.В. Вістовський¹,
А.В. Жишкович¹, А.П. Васьків¹, Т.С. Малий¹,
М.О. Чилій¹, Л.-І.І. Булик¹, А.В. Гектін²,
А.С. Волошиновський¹

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

² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
пр. Науки, 60, 61001 Харків, Україна

Проведено дослідження параметрів рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ на основі полістиролу без та з активаторами р-терфеніл і РОРОР. Часові параметри люмінесценції композитів суттєво залежать від розмірів наночастинок. Полістирол без активаторів відіграє роль зв'язуючого середовища для вкраплених у нього наночастинок. У композиті на основі полістиролу з люмінесцентними домішками р-терфеніл та РОРОР залежно від співвідношення між довжиною вільного пробігу та термалізації і розміром наночастинок реалізуються два механізми передачі поглинутої композитом енергії йонізуючого випромінювання: механізм перепоглинання світіння наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ люмінесцентними домішками р-терфеніл та РОРОР та механізм передачі енергії за рахунок вильоту електронів з наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ під дією рентгеновського випромінювання у полістирольну матрицю.

Ключові слова: Спектри люмінесценції, спектри збудження, довжина термалізації, довжина вільного пробігу, полістирольний композит, наночастинки

1 Вступ

Пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу демонструють високий світловихід і короткі (порядку наносекунд) часи загасання сцинтиляційних імпульсів. Вони є технологічно зручними у виготовленні, дешевими, їм можна надати потрібної форми. Тим не менш, вони показують низьку ефективність по відношенню до реєстрації гамма-квантів і рентгеновського випромінювання через низький коефіцієнт

поглинання. Однією з величин, що визначають поглинальну здатність матеріалу, є його ефективний атомний номер Z_{eff} [1]. Z_{eff} для люмінесцентного полістиролу приблизно дорівнює 6. Це пояснює його низьку поглинальну здатність щодо рентгєнівських та гамма-квантів і, відповідно, низький світловихід полістирольних сцинтиляторів.

Одним зі способів підвищення ефективності полімерних сцинтиляційних матеріалів є введення в них неорганічних наночастинок, ефективний атомний номер яких суттєво більший за Z_{eff} полістирольної матриці. Поглинальна здатність такого композиту зростає [2–7]. Якщо композит містить органічну та неорганічну частини, то основна частина енергії, яка поглинається композитом, буде припадати неорганічну частину. Тому спосіб збільшення поглинаючої здатності йонізуючого випромінювання полістиролом шляхом введення у нього неорганічних наночастинок є оправданим, оскільки збільшує Z_{eff} композиту. Так, у композитах на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками BaF_2 , SrF_2 , $LaPO_4-Pr$, $CsPbBr_3$ [3, 4, 6, 8, 9] було зареєстровано зростання інтенсивності люмінесценції до двох порядків.

Інтерес до використання наночастинок SrF_2-Ce як наповнювача полімерних плівок викликаний недавніми дослідженнями відповідних монокристалічних зразків та наночастинок [10], де показано, що даний матеріал володіє за рентгєнівського збудження світловиходом, який співмірний з одним із найбільш поширених сцинтиляторів $NaI-Tl$. Так, для чистого монокристала SrF_2 виявлено світловихід близько 30 000 фот./MeV з часом загасання сцинтиляційного імпульсу близько 1 мкс. Для монокристалів активованих іонами церію світловихід ще вищий. За концентрації домішки близько 0,3 мол.% монокристал SrF_2-Ce виявляє світловихід 40 000 - 43 000 тис. фот./MeV [11].

2 Технологія отримання та методики вимірювання люмінесцентних характеристик наночастинок

2.1 Отримання наночастинок SrF_2-Ce та контроль за їх розмірами

Наночастинки SrF_2-Ce (1 мол.%) синтезувались методом осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, в ролі якого використовувався етиловий спирт. У 50% водний розчин спирту додавали водний розчин NH_4F (2,0 моль). До отриманої суміші прикапували розчин $SrCl_2 \times 6H_2O$ (1,2 моль) та $CeCl_3 \times 6H_2O$ (0,012 моль) в 2 мл води. Після цього розчин прекурсорів витримували протягом 0,5 год. при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Відокремлення наночастинок проводилось за допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки промивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням і сушили у вакуумі за кімнатної температури.

Визначення симетрії кристалічної ґратки і середніх розмірів наночастинок проводилося методом рентгєнівської дифракції з допомогою дифрактометра STOE STADI P. За даними ширини дифракційних максимумів за формулою Шерера знайдено, що середній розмір щойноотриманих наночастинок SrF_2-Ce (1 мол.%) становив 20 нм.

Для отримання наночастинок SrF₂-Ce різного розміру їх піддавали відпалу протягом двох годин. Відпал за температур 300, 500 та 700 °С приводив до зростання середнього розміру наночастинок і становив 40, 62 та 70 нм, відповідно.

2.2 Отримання композитних плівок

Для виготовлення композитних плівок використовували стружку полістирольного скінтілятора виробництва Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Полістирольна стружка містить у собі органічні люмінесцентні домішки р-терфеніл (активатор) та РОРОР (змішувач спектру) у кількості 1% та 0,1%, відповідно. Наночастинки SrF₂-Ce вводились в розчин полістиролу. Розчин піддавали ультразвуковому диспергуванню. Отриману прозору суспензію наносили на предметне скло і висушували для видалення розчинника. Сформовані в такий спосіб плівкові композити володіли доброю прозорістю та однорідністю. Товщина полістирольних композитів становила 0,3 мм, концентрація наночастинок SrF₂-Ce у композиті – 5-40 ваг. %.

2.3 Вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик

Вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції, наночастинок SrF₂-Ce проводились при збудженні синхротронним випромінюванням, використовуючи обладнання станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (DESY, Гамбург) [12]. Температурний режим вимірювання (10 і 295 K) забезпечувався за допомогою гелієвого кріостата. Спектри люмінесценції вимірювалися в діапазоні 330-550 нм з роздільною здатністю 1 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною відстанню 30 см, обладнаний CCD детектором і фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Спектри збудження люмінесценції вимірювалися за допомогою первинного 2 м монохроматора з роздільною здатністю 4,0 Å в діапазоні 3-20 eV і коректувалися на інтенсивність потоку падаючих квантів.

Крім того вимірювання спектрів люмінесценції, спектрів збудження та кінетики загасання люмінесценції наночастинок та полімерних композитів із вкрапленими наночастинами SrF₂-Ce за імпульсного збудження рентгенівськими квантами проводилося на установці, сконструйованій на базі дифракційного монохроматора з дисперсією 20 нм/мм. Дана установка дозволяє проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання в часовому інтервалі 10⁻⁹-10⁻⁶ с і в спектральному діапазоні 200-800 нм. Анодна напруга на рентгенівській трубці становила U = 40 кВ, середній струм – близько 100 мкА, тривалість імпульсу – 2 нс. Середня енергія рентгенівських квантів дорівнювала 23 кеВ.

3 Результати та обговорення

Для дослідження скінтіляційних властивостей плівкових композитів на основі наночастинок SrF₂-Ce використовувались наночастинки великого (82 нм) та малого (20 нм) розмірів. Великими наночастинами вважались ті, для яких довжина

вільного пробігу $l_{e,e}$ більша за розмір наночастинок a , малими – для яких $l_{e,e} < a$. Матрицею слугував полістирол без та з люмінесцентними домішками р-терфеніл і РОРОР.

3.1 Люмінесценція плівкових композитів на основі полістиролу без люмінесцентних домішок з вкрапленими наночастинками SrF₂-Ce

Спектри люмінесценції плівкових композитів з вкрапленими наночастинками SrF₂-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації показано на рис.1а. Вони характеризуються широкою двогорбою смугою з локальними максимумами приблизно на 310 та 329 нм. Смуги люмінесценції композиту за спектральним положенням і структурою відповідають спектрам випромінювання наночастинок SrF₂-Ce (рис.1б) і зумовлені електронними переходами з 5d-рівнів на розщеплений спін-орбітальною взаємодією основний 4f-стан іона церію (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$) [13].

У спектрах композитних плівок порівняно зі спектрами наночастинок спостерігається менша інтенсивність випромінювання з короткохвильового боку. Крім того наявне деяке зменшення інтенсивності смуги люмінесценції з максимумом на 310 нм по відношенню до смуги з максимумом 329 нм у полістирольному композиті (рис.1а) порівняно з смугами випромінювання наночастинок SrF₂-Ce (рис.1б). На рис.1 пунктирними лініями виділена область, де смуга поглинання полістиролу та смуга випромінювання наночастинок SrF₂-Ce зі середнім розміром 82 нм перекриваються. Більш крутий край смуги люмінесценції композиту з короткохвильового боку, швидше за все, зумовлений частковим перепоглинанням випромінювання йонів церію полістирольною матрицею (рис.1в). Інтенсивність люмінесценції досліджуваних зразків за збудження рентгенівським випромінюванням демонструє близьке до лінійного зростання за збільшення концентрації наночастинок у плівкових композитах (рис.1а).

Кінетики загасання люмінесценції полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками SrF₂-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації при збудженні рентгенівським випромінюванням представлені на рис.2. Як видно з рисунка, кінетика загасання люмінесценції композиту майже не залежить від концентрації наночастинок SrF₂-Ce у полістирольній плівці (криві 1-3). Форма кривих кінетики загасання люмінесценції відтворює криві, характерні для наночастинок SrF₂-Ce з середнім розміром 82 нм за рентгенівського збудження. Оцінені константи загасання люмінесценції для композитних плівок з вкрапленими наночастинками SrF₂-Ce за допомогою підгонки сумою двох експонент становлять близько 45 та 55 нс. Часи добре узгоджуються із константами загасання люмінесценції для наночастинок SrF₂-Ce (крива 4) з середнім розміром 82 нм і відповідають константами загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристала SrF₂-Ce [14]. Це вказує на відсутність або малу ефективність процесів передачі енергії збудження від церієвих центрів до полістирольної матриці у плівкових композитах.

У роботах [15–19] показано, що ключовим фактором, який визначає інтенсивність свічення наночастинок, є співвідношення між довжинами вільного пробігу $l_{e,e}$ та термалізації $l_{e,th}$ електронів у наночастинках і їх розміром a . Експериментально оцінена довжина термалізації електронів $l_{e,th}$ у наночастинках SrF₂-Ce складає

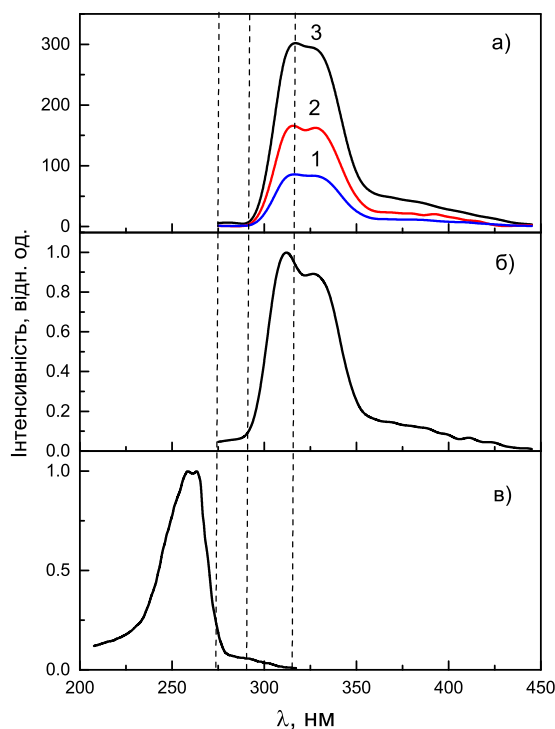


Рис. 1: Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних плівок (без активаторів) з вкрапленнями наночастинками SrF₂-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації (а), наночастинок SrF₂-Ce зі середнім розміром 82 нм (б) та спектр поглинання полістиролу (в). Криві: 1 – 5 ваг.% SrF₂-Ce, 2 – 10 ваг.% SrF₂-Ce ; 3 20 ваг.% SrF₂-Ce.

~ 60 нм. Якщо $l_{e,th} > a$, а особливо $l_{e,e} > a$, електрони, звільнені в наночастинці за механізмом фотоефекту унаслідок поглинання нею рентгенівських квантів, виходять за межі наночастинки. Але відсутність активаторів люмінесценції у полістиролі приводить до термалізації електронів у полістирольній матриці з наступною безвипромінювальною релаксацією. Якщо полістирольна матриця без активаторів наповнена великими наночастинкам, для яких виконується співвідношення $l_{e,th} > a$, то фотоелектрони, утворені під дією рентгенівського випромінювання, термалізуються і рекомбінують всередині наночастинки. За таких умов наночастинки володіють власною люмінесценцією. Через це полістирольні композити без активаторів з вкрапленнями великими наночастинками SrF₂-Ce володіють інтенсивною люмінесценцією, основний максимум якої відповідає структурі та положенню максимуму люмінесценції наночастинок SrF₂-Ce. Тільки незначна частина поглинутої композитом енергії рентгенівського випромінювання перепоглинається полістиролом. Аргументом на користь такого висновку є значення констант загасання люмінесценції полістирольного композиту з великими наночастинками, які відтворюють кінети-

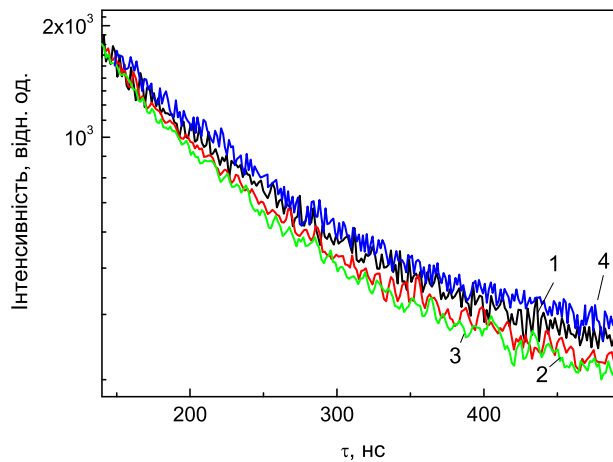


Рис. 2: Кінетика загасання інтегральної люмінесценції: плівок без активаторів, наповнених наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (криві: 1 – 5 ваг.% $\text{SrF}_2\text{-Ce}$, 2 – 10 ваг.% $\text{SrF}_2\text{-Ce}$; 3 20 ваг.% $\text{SrF}_2\text{-Ce}$); наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (крива 4) за збудження рентгенівськими квантами. Розмір наночастинок складав 82 нм

ку загасання люмінесценції для наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$. Отже, для полістирольних композитів без активаторів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ полістирол відіграє роль зв'язуючого середовища, яке захищає наночастинки від зовнішніх факторів (наприклад таких, як вологість).

3.2 Люмінесценція плівкових композитів а основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$

Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора (полістиролу, активованого люмінесцентною домішкою р-терфеніл та змішувачем спектру РОРОР) із диспергованими у ньому наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різного розміру представлено на рис.3б. Для композитів, наповнених наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ з розмірами 20 та 40 нм у спектрах люмінесценції спостерігаються дві смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм. Дані смуги відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – р-терфенілу та РОРОР, відповідно (рис.3б). Для полістирольної плівки з вкрапленими наночастинками великого розміру (70 нм, крива 4) форма смуги випромінювання, що відповідає активатору полістиролу р-терфенілу дещо розширена у короткохвильову область порівняно з люмінесценцією композитів з вкрапленими наночастинками менших розмірів (криві 1-3). Це випромінювання найбільш імовірно відповідає власному випромінюванню наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$, які володіють люмінесценцією в цій спектральній області (рис.3а).

Криві 1-3 на рис.3б, що відповідають спектрам люмінесценції композитів із ди-

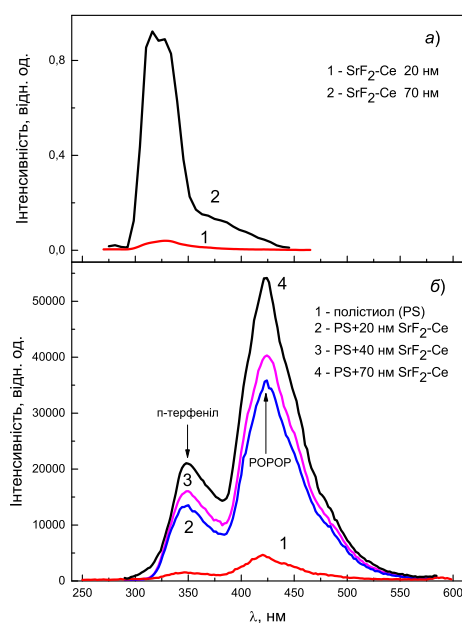


Рис. 3: Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням: а) наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ з середнім розміром: 1 – 20 нм, 2 – 70 нм; б) полістирольних композитів з вкрапленими наночастинами $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ концентрацією 40 ваг.% з різним середнім розміром наночастинок. Криві: 1 – полістирольна сцинтиляційна плівка без наночастинок 2 – 20 нм, 3 – 40 нм; 4 – 70 нм.

спергованими у них наночастинами $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різного розміру 20-70 нм, мають близькі значення інтенсивностей люмінесценції. Світловихід композитних плівок зростає зі збільшенням розміру вкраплених наночастинок. Порівняно з інтенсивністю випромінювання плівки чистого полістирольного сцинтилятора, інтенсивність випромінювання композиту з вкрапленими наночастинами є більшою приблизно в 11 разів.

Спектр рентгенолюмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинами, розмір яких менший за довжину вільного пробігу електронів (~ 20 нм для енергії рентгенівських квантів 23 кеВ [20]), представлений на рис.3б, крива 2. Структура та форма спектру люмінесценції полістирольного композиту повністю відповідає люмінесценції полістирольної плівки з активатором р-терфеніл та змішувачем спектру РОРОР під дією рентгенівського випромінювання. Крива 2 містить дві смуги люмінесценції з максимумами на 350 нм (р-терфеніл) та РОРОР (420 нм) [21]. Недивлячись на те, що власна люмінесценція наночастинок зі середнім розміром 20 нм дуже слабка (рис.3а, крива 1), інтенсивність люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинами зі середнім розміром 20 нм порівняно з полістирольною плівкою тієї ж товщини без наночастинок зростає в ~ 8 разів. Зважаючи на те, що, розміри а наночастинок (20 нм) менші за

довжину термалізації ($l_{e,th} \cong 60$ нм) та співмірні з довжиною вільного пробігу електронів ($l_{e,e} \cong 20$ нм), електрони, які утворились у наночастинках за механізмом фотоэффекту під дією рентгенівського випромінювання, будуть виходити за межі наночастинки і збуджувати полістирольну матрицю. Тобто, поглинута неорганічними наночастинками енергія рентгенівського випромінювання, найбільш ймовірно, передається до полістирольної матриці безвипромінювальним шляхом через електрони, які емітують наночастинки.

Чи реалізується механізм збудження люмінесцентного полістиролу електронами, які покинули наночастинки, може дати відповідь кінетика загасання люмінесценції такого композиту. Якщо має місце безвипромінювальний механізм перенесення енергії, кінетика полістирольного композиту має відтворювати параметри люмінесцентної полістирольної матриці, а саме активаторів полістиролу – р-терфенілу та РОРОР. За таких умов константа загасання люмінесценції композиту має бути в межах 2-3 нс.

Кінетика загасання люмінесценції для композитів із диспергованими наночастинками малого розміру є швидкою – ~ 3 нс (рис.4, криві 1-2) як і у випадку полістирольного скінтілятора без наночастинок. Для композитів із диспергованими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ спостерігається зміна кінетики післясвічення (появляється складова в 20 нс) при збільшенні їх розміру. Для наночастинок великого розміру (70 нм) кінетика випромінювання стає подібною до кінетики загасання власної люмінесценції наночастинок (крива 4). Це узгоджується із уявленнями про передачу енергії збудження від наночастинок до полістирольного оточення, описаних для інших фторидних наночастинок (BaF_2 , SrF_2) [3,4]. Для наночастинок малого розміру основний канал передачі енергії збудження реалізується інжекцією фотоелектронів у полістирольну матрицю, а для наночастинок великого розміру – випромінювальною передачею енергії до люмінесцентного полістиролу.

Наявність у свіченні полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ малого розміру, для яких довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ співмірна, а довжина термалізації $l_{e,th}$ більша за розмір a наночастинки, тільки швидкої компоненти з часом загасання, який характерний для люмінесцентного полістиролу без наночастинок, вказує на реалізацію у таких композитних плівках безвипромінювального каналу передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці.

На рис.5 представлено залежність спектрів люмінесценції плівкових композитів від вмісту наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$. За збільшення вмісту наночастинок для досліджуваних концентрацій (10, 20, 40 ваг.%) спостерігається майже лінійне збільшення інтенсивності випромінювання.

Для композитів із диспергованими у них наночастинками великого розміру (62 нм) виявлено деяке збільшення вкладу повільної компоненти в кінетику люмінесценції за зростання концентрації наночастинок (рис.6). Цей результат узгоджується із розглянутими механізмами передачі енергії від наночастинок до полімерного оточення. У композитах, що містять наночастинки великого розміру, енергія збудження передається як за рахунок вильоту електронів (швидка компонента) так і за рахунок перепоглинання полістиролом свічення самих наночастинок (повільна компонента). За збільшення концентрації диспергованих наночастинок у композиті зменшується середня віддаль між ними і частина фотоелектронів, які вилетіли із наночастинок, можуть бути поглинуті іншими близько розміщеними наночастин-

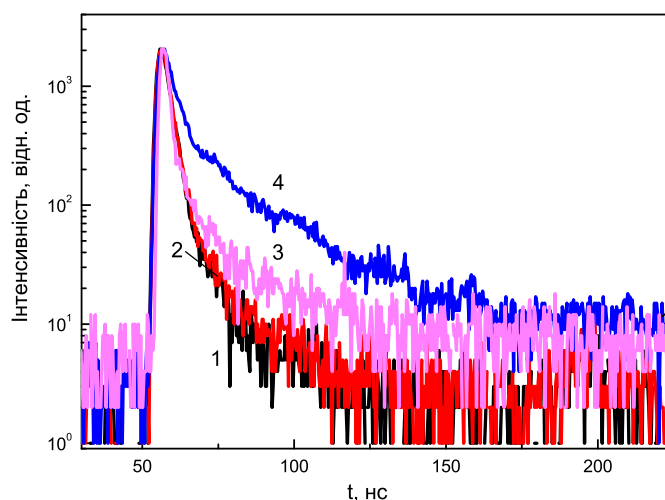


Рис. 4: Кінетика загасання люмінесценції за збудження імпульсним рентгенівським випромінюванням полістирольних композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинами $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ з концентрацією 40 ваг.% та різним середнім розміром. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 40 нм; 3 – 62 нм; 4 – 70 нм.

ками, що у подальшому призведе до випромінювальної передачі енергії збудження від цих наночастинок до полістирольного оточення. За таких умов вклад повільної компоненти висвічування повинен дещо зростати.

Полістирольна люмінесцентна матриця, на відміну від нелюмінесцентної, є активним учасником у формуванні люмінесценції плівкового композиту з вкрапленими наночастинами. У цьому випадку залежно від співвідношення між довжиною вільного пробігу та термалізації і розміром наночастинок реалізуються два механізми передачі поглинутої композитом енергії йонізуючого випромінювання: механізм перепоглинання світіння наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ люмінесцентними домішками р-терфеніл і РОРОР та механізм передачі енергії за рахунок вильоту електронів, звільнених від зв'язків з атомами у наночастинках $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ під дією рентгенівського випромінювання у полістирольну матрицю.

Висновки

Отримано композити на основі полістиролу без та з люмінесцентними домішками р-терфеніл та РОРОР і вкрапленими наночастинами $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів ваговою концентрацією 5-40 %. Дослідження спектрально-кінетичних параметрів рентгенолюмінесценції полістирольних композитів показало, що полістирол без активаторів відіграє роль зв'язуючого середовища для вкраплених у нього наночастинок. Часові параметри люмінесценції композитів суттєво залежать від розмірів наночастинок. У композиті на основі полістиролу з люмінесцентними домішками р-терфеніл та РОРОР залежно від співвідношення між довжиною вільного пробігу і розміром

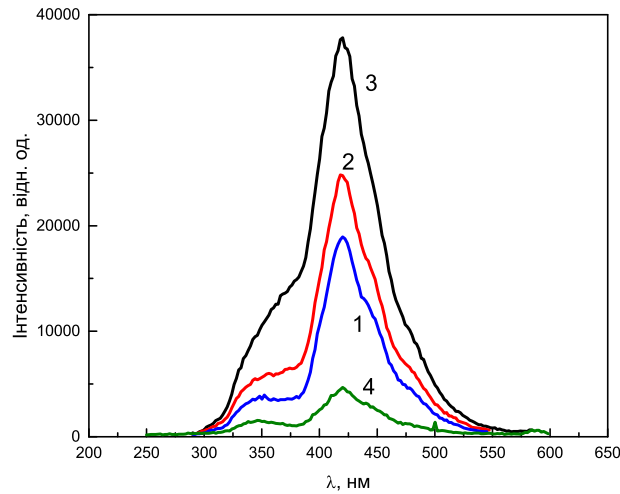


Рис. 5: Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням полістирольних композитів наповнених наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ із середнім розміром 62 нм різної концентрації. Криві: 1 – 10 ваг.%, 2 – 20 ваг.%; 3 – 40 ваг.%; 4 – 0 ваг.%

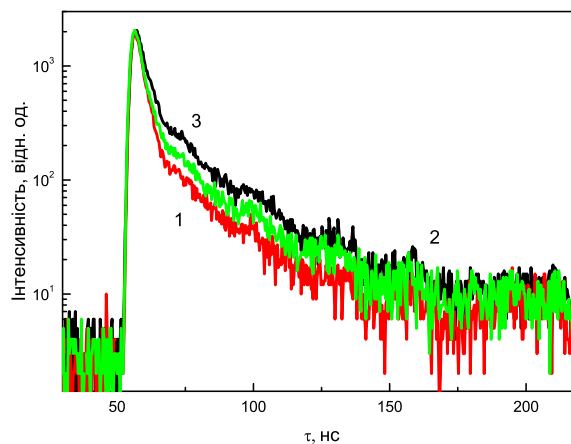


Рис. 6: Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (середній розмір 62 нм) різної концентрації за збудження імпульсним рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – 10 ваг.%, 2 – 20 ваг.% ; 3 – 40 ваг.%.

наночастинок реалізуються два механізми передачі поглинутої композитом енергії йонізуючого випромінювання: механізм перепоглинання світіння наночастинок

SrF₂-Ce люмінесцентними домішками р-терфеніл і РОРОР ($l_{e,th} \geq a$) та механізм передачі енергії за рахунок вильоту електронів ($l_{e,e} \geq a$), звільнених від зв'язків з атомами у наночастинках SrF₂-Ce під дією рентгенівського випромінювання, у полістирольну матрицю.

Список використаної літератури

1. *Блохин Н. А.* Физика рентгеновских лучей / Н. А. Блохин. — Москва : ГИТТЛ, 1957 р.
2. *Hajagos T. J.* High-Z Sensitized Plastic Scintillators: A Review / T. J. Hajagos, C. Liu, N. J. Cherepy, Q. Pei // *Advanced Materials*. — 2018. — Vol. 30, No. 27. — P. 1706956.
3. *Demkiv T. M.* Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF₂ nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovsky[et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2016. — Vol. 810. — P. 1–5.
4. *Demkiv T. M.* X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF₂ nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovsky[et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2017. — Vol. 847. — P. 47–51.
5. *Voloshinovskii A. S.* Luminescence of BaCl₂-Eu microcrystals embedded in NaCl matrix / A. S. Voloshinovskii, V. V. Vistovsky, A. S. Pushak[et al.]. — 2008.
6. *Demkiv T. M.* X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with LaPO₄-Pr nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovsky[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 120, No. 14.
7. *Demkiv T. M.* Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF₃ nanoparticles / T. M. Demkiv, V. V. Vistovsky, O. O. Halyatkin[et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2018. — Vol. 908. — P. 309–312.
8. *Demkiv T. M.* Luminescence properties of CsPbBr₃ nanocrystals dispersed in a polymer matrix / T. M. Demkiv, S. V. Myagkota, T. Malyi[et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2018. — Vol. 198. — P. 103–107.
9. *Althues H.* Transparent and luminescent YVO₄:Eu/polymer nanocomposites prepared by in situ polymerization / H. Althues, P. Simon, S. Kaskel[et al.] // *J. Mater. Chem*. — 2007. — Vol. 17, No. 8. — P. 758–765.
10. *Patle A.* Luminescence study in Ce³⁺ doped SrF₂ nanocrystals / A. Patle, R. R. Patil, S. V. Moharil // *AIP Conference Proceedings*. — 2016. — Vol. 020353, No. 1. — P. 020353.
11. *Вістовський В.* Релаксація електронних збуджень у наночастинках LaPO₄-Eu і LaPO₄-Pr / В. Вістовський, Т. Малий, А. Волошиновський[et al.] // *Вісник ЛНУ: Сер. фіз.* — 2012. — Vol. 47. — P. 139–150.
12. *Zimmerer G.* SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // *Radiation Measurements*. — 2007. — Vol. 42, No. 4. — P. 859–864.

13. *Shendrik R.* Scintillation properties of pure and Ce^{3+} doped SrF_2 crystals / R. Shendrik, E. A. Radzhabov, A. I. Nepomnyashchikh // Radiation Measurements. — 2013. — Vol. 56. — P. 58–61.
14. *Shendrik R.* Absolute Light Yield Measurements on SrF_2 and BaF_2 Doped With Rare Earth Ions / R. Shendrik, E. Radzhabov // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2014. — Vol. 61, No. 1. — P. 406–410.
15. *Vistovsky V. V.* The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2014. — Vol. 116, No. 5. — P. 054308.
16. *Demkiv T.* Intrinsic luminescence of SrF_2 nanoparticles / T. Demkiv, M. Chylii, V. Vistovsky[et al.] // Journal of Luminescence. — 2017. — Vol. 190. — P. 10–15.
17. *Malyi T. S.* Recombination luminescence of $LaPO_4$ -Eu and $LaPO_4$ -Pr nanoparticles / T. S. Malyi, V. V. Vistovsky, Z. A. Khapko[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 113, No. 22. — P. 224305.
18. *Vistovsky V.* Luminescence and scintillation properties of $LuPO_4$ -Ce nanoparticles / V. Vistovsky, T. Malyi, A. Pushak[et al.] // Journal of Luminescence. — 2014. — Vol. 145. — P. 232–236.
19. *Vistovsky V.* Luminescent properties of $LuPO_4$ -Pr and $LuPO_4$ -Eu nanoparticles / V. Vistovsky, T. Malyi, A. Vas'kiv[et al.] // Journal of Luminescence. — 2016. — Vol. 179. — P. 527–532.
20. *Seah M. P.* Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids / M. P. Seah, W. A. Dench // Surface and Interface Analysis. — 1979. — Vol. 1, No. 1. — P. 2–11.
21. *Бумажнов В. А.* Композиционные сцинтилляторы для прецизионной калориметрии / В. А. Бумажнов, В. И. Кочетков, В. А. Маяцкий, и др. // Препринт ИФВЭ 98-14.– Протвино.–1998.– С. 11.

Стаття надійшла до редакції 15.08.2017

прийнята до друку 13.12.2017

Luminescence of polystyrene composites with embedded SrF₂-Ce nanoparticles

T. Demkiv¹, V. Vistovsky¹, A. Zhyshkovych¹, A. Vas'kiv¹,
T. Malyi¹, M. Chylii¹, L.-I. Bulyk¹, A. Gektin²,
A. Voloshinovskii¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyryla i Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vistvv@gmail.com

² Institute for Scintillation Materials, National Academy of
Sciences of Ukraine, Nauka ave. 60, Kharkiv, 61001, Ukraine

The parameters of X-ray excited luminescence of polystyrene composites based on polystyrene embedded with SrF₂-Ce nanoparticles without and with activators of n-terphenyl and POPOP were studied. The polystyrene without activators acts as binding matrix for embedded SrF₂-Ce nanoparticles. The luminescence of polystyrene composite embedded with SrF₂-Ce nanoparticles without any activators is characterized by the wide two-hump band with local maxima at 310 and 329 nm, which according to the spectral position and structure corresponds to the emission spectra of pure SrF₂-Ce nanoparticles and is caused by electron transitions from 5d-levels to split by spin-orbital interaction the ground 4f-state of cerium ions (terms ²F_{5/2} and ²F_{7/2}). The emission spectra of luminescent polystyrene-based composites with embedded SrF₂-Ce nanoparticles of various sizes is characterized by two bands with maxima at 350 and 420 nm, which correspond to the luminescence of organic activators n-terphenyl and POPOP in polystyrene. The luminescence decay parameters of polystyrene composites with n-terphenyl and POPOP luminescent impurities strongly depend on the sizes of SrF₂-Ce nanoparticles. It is caused by essential participation of luminescent polystyrene matrix in the emission process of composite film with embedded nanoparticles. The luminescence decay kinetics for composites with embedded nanoparticles whose size *a* is smaller or comparable with the electron free path *l_{e,e}* (20 nm) is fast with decay constant 3 ns and matches with decay kinetics of the polystyrene scintillator without nanoparticles. The luminescence decay constants of polystyrene composite with embedded nanoparticles of *a* = 70 nm size, that is greater than electron free path, is close to the decay time constant of pure nanoparticles. This is due to the fact, that in the polystyrene composite with luminescent impurities of n-terphenyl and POPOP, the two energy transfer mechanisms of absorbed ionizing radiation by composite, depending on the ratio between free electron path and nanoparticle size, occur: 1) *a* > *l_{e,e}* – the reabsorption mechanism of SrF₂-Ce emission of nanoparticles by luminescent impurities of n-terphenyl and POPOP; 2) *a* < *l_{e,e}* – the mechanism of energy transfer due to from electrons that escape from volume of SrF₂-Ce nanoparticles under the X-ray excitation to polystyrene matrix.

Key words: Luminescence spectra, excitation spectra, thermalization length, mean free path, polystyrene composite, nanoparticles

Люминесценция полистирольных композитов с вкрапленными наночастицами SrF₂-Ce

**Т.М. Демків¹, В.В. Вистовський¹, А.В. Жышкович¹,
А.П. Васьків¹, Т.С. Малый¹, М.О. Чилий¹,
Л.-И.И. Булык¹, А.В. Гектин², А.С. Волошиновский¹**

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: vistvv@gmail.com*

² *Институт синтетических материалов НАН Украины,
пр. Науки 60, 61001 Харьков, Украина*

Проведено исследование параметров рентгенолюминесценции полистирольных композитов с вкрапленными наночастицами SrF₂-Ce на основе полистирола без и с активаторами р-терфенил и РОРОР. Временные параметры люминесценции композитов существенно зависят от размеров наночастиц. Полистирол без активаторов играет роль связующего среды для вкрапленных в него наночастиц. В композите на основе полистирола с люминесцентными примесями р-терфенил и РОРОР в зависимости от соотношения между длиной свободного пробега и термализации электронов и размером наночастиц реализуются два механизма передачи поглощенной композитом энергии ионизирующего излучения: механизм перепоглощения свечения наночастиц SrF₂-Ce люминесцентными примесями р-терфенил и РОРОР и механизм передачи энергии за счет вылета электронов из наночастиц SrF₂-Ce под действием рентгеновского излучения в полистирольную матрицу.

Ключевые слова: Спектры люминесценции, спектры возбуждения, длина термализации, длина свободного пробега, полистирольный композит, наночастицы