

Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$

Т. М. Демків¹, Л. І. Булик¹, Т. С. Малий¹,
А. Г. Жишкович¹, Д. М. Дячук²,
В. В. Вістовський¹, А. А. Волошиновський¹

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

² Національний лісотехнічний університет України
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

Досліджено люмінесценцію плівкових композитів на основі полістирольної матриці з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$. З'ясовано, що спектр люмінесценції наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ містить вузьку смугу при 312,2 нм з півшириною 1 нм, яка відповідає випромінювальним переходам ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ у йонах гадолінію, що дає підстави розглядати наночастинки $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ як не випромінюючі в області поглинання сцинтиляційної полістирольної матриці. Спектри люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ містять дві смуги випромінювання з максимумами близько 350 і 420 нм, які відповідають люмінесценції активаторів полістиролу *p*-терфенілу та РОРОР з часами загасання ~ 3 нс. Показано, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій у полістирольному композиті є електронний, тобто збудження люмінесцентної полістирольної матриці відбувається електронами, які утворюються у наночастинках $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ під впливом йонізуючого випромінювання за механізмом фотоэффекту.

Ключові слова: люмінесценція, фотоэффект, полістирольний композит, наночастинки

1 Вступ

Одним із підходів до створення нанокомпозитних сцинтиляційних полімерних матеріалів є використання неорганічних наночастинок як наповнювача люмінесцентної полістирольної матриці [1–5]. Це дозволяє суттєво збільшити поглинаючу здатність композиту завдяки вкрапленим наночастинкам з великим ефективним атомним номером. Нанокомпозитні сцинтиляційні матеріали з вкрапленими неорганічними наночастинками демонструють суттєве (до двох порядків) зростання ефективності реєстрації йонізуючого випромінювання [1, 6]. Ідентифіковано можливі

три механізми перенесення поглинутої наночастинками енергії до полістирольної матриці. Наночастинки можуть передавати поглинуту ними енергію йонізуючого випромінювання до полістиролу чи його активаторів випромінювальним каналом через перепоглинання [6, 7], безвипромінювальним каналом за резонансним механізмом [8, 9] або через збудження полімерної матриці електронами, які емітують наночастинки під дією йонізуючого випромінювання [10]. Особливо цікавий електронний механізм збудження полістирольної люмінесцентної матриці, за якого швидкодія полістирольного нанокompозиту знаходиться в наносекундному діапазоні. Для ефективної рентгенолюмінесценції такого нанокompозиту необхідно використовувати вкраплені у полімерну матрицю наночастинки з великим ефективним атомним номером. LaF_3 з домішкою гадолінію Gd, порядковий атомний номер якого 64 є одним із перспективних матеріалів для виготовлення наночастинок.

2 Методи отримання та дослідження полімерних нанокompозитів

2.1. Синтез наночастинок та визначення їхнього розміру

Наночастинки $\text{LaF}_3\text{:Gd}$ (5 мол.%) синтезувались низькотемпературними хімічними методами за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, в ролі якого використовувалась лимонна кислота. Розчин лимонної кислоти 2,0 ммоль на 25 мл води нейтралізувався з допомогою водного розчину NH_4OH . Після цього до нього додавали водний розчин NH_4OH (3,00 ммоль). Отриману суміш нагрівали до 75–80°C і покрпельно додавали розчин $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2 ммоль) і $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,060 ммоль) в 2 мл води. Після цього розчин прекурсорів витримували за температури 75°C за неперервного помішування за допомогою магнітної мішалки. Для осадження частинок із розчину частково випаровували воду до отримання пастоподібної консистенції і додавали етиловий спирт. Відокремлення наночастинок проводили з допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки ще раз промивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням та сушили. Для отримання наночастинок більшого розміру їх піддавали відпалу на повітрі про 800°C на протязі 2 год.

Середній розмір отриманих наночастинок оцінювали дифракційними методами за формулою Шерера. Оцінений розмір щойно синтезованих наночастинок становив 5 нм, а відпалених — 30 нм.

2.2. Виготовлення полістирольних плівок.

Композитні плівки виготовлялись зі стружки полістирольного сцинтилятора виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків), яка містить у собі органічні люмінесцентні домішки *p*-терфеніл (активатор) та РОРОР (зміщувач спектра) у кількості 2 ваг.% та 0,1 ваг.%, відповідно. Стружку полістирольного сцинтилятора розчиняли в суміші $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_{12}$ + CC_{14} (дихлоретан + тетрачлорметан). Після розчинення полістиролу до неї додавали наночастинки $\text{LaF}_3\text{-Gd}$ (40 ваг.%) і піддавали дії ультразвуку потужністю 150 Вт протягом 15 хв. У підсумку отримували безбарвну повністю прозору суспензію і достатньо рівномірний розподіл наночастинок у суміші. Для формування композитних плівок суспензію наносили краплями на предметне скло. Плівку витримували протягом доби до пов-

ного випаровування розчинника. Для люмінесцентних досліджень використовували зразки плівкових композитів діаметром 10 мм та товщиною 0,3 мм.

2.3. Вимірювання параметрів рентгенолюмінесценції.

Вимірювання спектрів люмінесценції та кінетики загасання люмінесценції за імпульсного збудження рентгенівськими квантами проводилось на установці з використанням світлосильних монохроматорів МДР-12 та МДР-2. Установка дозволяла проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання у спектральному діапазоні 200-800 нм з часовим інтервалом 10^{-9} - 10^{-6} с. Анодна напруга на рентгенівській трубці становила $U = 40$ кВ, середній струм – 10-600 мкА, тривалість імпульсу – 2 нс [11]. Середня енергія рентгенівських квантів становила 23 кеВ.

Дослідження кінетики загасання в наносекундному і мікросекундному діапазоні проводилось з використанням лампи іскрового розряду з тривалістю імпульса близько 2 нс. Реєстрація кінетики здійснювалась статистичним методом ліку одиничних фотонів. Досліджуючи кінетику світіння мілісекундного діапазону. За джерело збудження використовували світлодіоди з різними довжинами хвиль випромінювання. Усі вимірювання проводили за кімнатної температури.

3 Експеримент і обговорення

Спектри люмінесценції невідпалених та відпалених наночастинок показано на рис.1. У спектрі люмінесценції наночастинок із середнім розміром 30 нм (рис.1,а) домінує смуга люмінесценції гадолінію при 312,2 нм, яка відповідає випромінювальним переходам ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ [12]. Також простежується значно менш інтенсивна смуга випромінювання, яка відповідає переходам ${}^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Спектр випромінювання наночастинок розміром 5 нм подібний, однак положення люмінесцентних смуг йонів гадолінію дещо зміщене в область більших енергій, зокрема, максимум смуги люмінесценції ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ знаходиться на 310,3 нм (рис.1,б).

Таким чином наночастинки $LaF_3:Gd$ володіють типовою для випромінювання йонів гадолінію рентгенолюмінесценцією, яка характеризується вузькою смугою з максимумом при 312 нм (рис.1). Оскільки смуга випромінювання йонів гадолінію знаходиться за межами поглинання полістирольної матриці ($\lambda_{em} > 290$ нм), то цим виключається можливість перенесення енергії випромінювальним (через перепоглинання) чи безвипромінювальним (за допомогою резонансного механізму) каналами від наночастинок до полістирольної матриці. Однак випромінювання домішкових йонів гадолінію (~ 312 нм) добре узгоджується із областю поглинання активатора п-терфеніл та володіє тривалим часом післясвітіння мілісекундного діапазону [13]. З огляду на малу концентрацію активатора полістиролу п-терфенілу (2 ваг.%) та малу площу піку люмінесценції йонів гадолінію перенесення енергії через перепоглинання чи за резонансним механізмом від йонів гадолінію на енергетичні стани активатора РОРОР очікується незначним.

Спектр рентгенолюмінесценції люмінесцентного полістиролу без наночастинок (рис.2, крива1) та композиту вкрапленими наночастинками $LaF_3:Gd$ зі середнім розміром 5 нм (крива 2) містить дві широкі смуги з максимумами на 350 нм та 420 нм. Смуга з максимумом на 350 нм зумовлена люмінесценцією активатора полістиролу п-терфеніл, а 420 нм – люмінесценцією змішувача спектру РОРОР. Інтенсивність

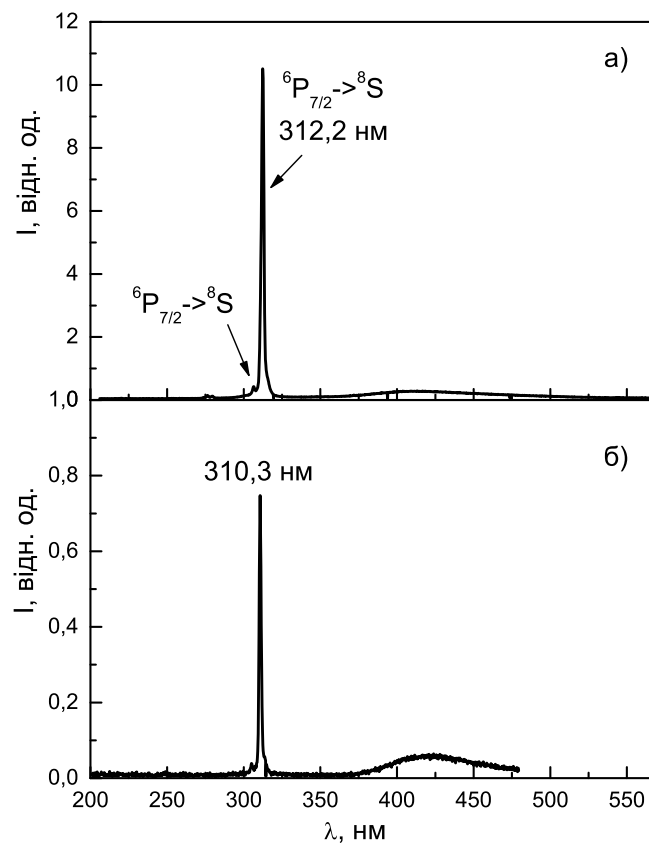


Рис. 1: Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ із середнім розміром 30 нм (а) та 5 нм (б) при збудженні $\lambda = 180 \text{ nm}$ при $T = 300 \text{ K}$.

люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ (40 ваг.%) порівняно з люмінесценцією полістиролу з активаторами *p*-терфеніл та РОРОР зростає більше, ніж в 10 разів.

На відсутність випромінювального чи безвипромінювального перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці вказують часові параметри сцинтиляційних імпульсів полістирольного композиту (рис.3). Полістирольний композит з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ демонструє тільки швидку компоненту загасання із часовою константою 3 нс, притаманну випромінюванню полістирольного сцинтилятора. У випадку перенесення енергії від гадолінію до полістирольного сцинтилятора у сцинтиляційному імпульсі мала би бути присутня інтенсивна складова з часом загасання в околі 5 мкс.

Таким чином механізм свічення полістирольних сцинтиляторів із вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ зумовлений збудженням полістирольної матриці електро-

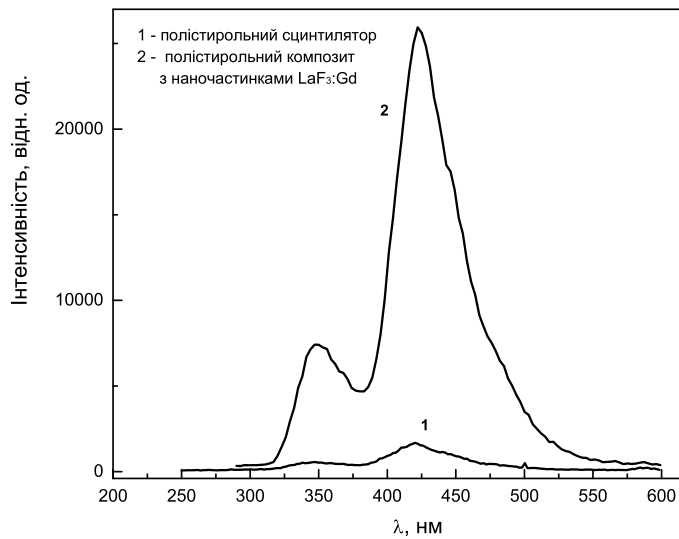


Рис. 2: Спектри рентгенолюмінесценції: 1 – полістирольний сцинтилятор; 2 – полістирольний композит із вкрапленими наночастинками LaF₃:Gd (40 ваг.%). Товщина – 0,3 мм. Розмір наночастинок 5 нм.

нами, що емітують наночастинки під дією рентгенівського випромінювання.

Таким чином механізм свічення полістирольних сцинтиляторів із вкрапленими наночастинками LaF₃:

Gd зумовлений збудженням полістирольної матриці електронами, що емітують наночастинки під дією рентгенівського випромінювання.

Механізм забезпечує наносекундну швидкодію полістирольного сцинтилятора з вкрапленими наночастинками LaF₃:Gd за одночасного зростання інтенсивності випромінювання плівкового композиту з вкрапленими наночастинками LaF₃:Gd порівняно з люмінесцентним полістиролом на порядок. Тому перспективним виглядає створення композитів, наповнених наночастинками LaF₃:Gd.

Висновки

У спектрі люмінесценції наночастинок LaF₃:Gd із середнім розміром 30 нм домінує вузька смуга люмінесценції йонів гадолінію при 312,2 нм з півшириною 1 нм, яка відповідає випромінювальним переходам ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Зі зменшенням розміру наночастинок до 5 нм інтенсивність смуги люмінесценції йонів гадолінію суттєво зменшується, особливо в області зона-зонних переходів. Це дає підстави розглядати наночастинки LaF₃:Gd ($a = 5$ нм) як не випромінюючі в області поглинання сцинтиляційної полістирольної матриці.

Спектри люмінесценції полістирольної матриці з органічними активаторами п-терфеніл та РОРОР та полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками

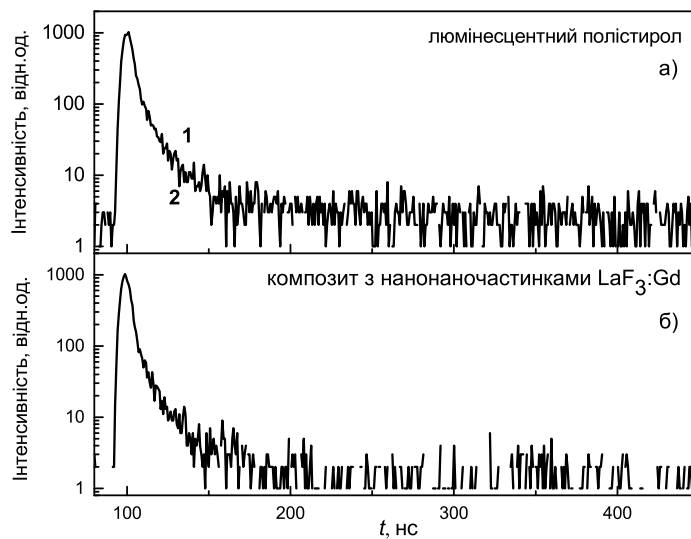


Рис. 3: Криві загасання рентгенолюмінесценції: а) люмінесцентний полістирол, б) полістирольний композит із вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$.

$\text{LaF}_3:\text{Gd}$ містять дві смуги випромінювання з максимумами близько 350 і 420 нм, які відповідають люмінесценції активаторів полістиролу *p*-терфенілу та РОРОР. Введення 40 ваг. % наночастинок $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ у полістирольну матрицю збільшує інтенсивність її люмінесценції порівняно з полістирольним сцинтилятором без наночастинок на порядок. Кінетика загасання люмінесценції композитів характеризується константою загасання 3 нс, яка властива для полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Наявність люмінесцентного відгуку нанокompозитних сцинтиляторів з вкрапленими наночастинками $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій у них є збудження люмінесцентної полістирольної матриці електронами, які утворюються у наночастинках $\text{LaF}_3:\text{Gd}$ під впливом йонізуючого випромінювання за механізмом фотоэффекту і мають достатньо енергії, що б вийти за їх межі і збудити люмінесценцію полістирольної матриці.

1. B.Rupert, N.Cherepy, B.Sturm, R.Sanner, S.Payne. *Europhysics Lett.* **97**, 22002 (2012). doi:10.1209/0295-5075/97/22002.
2. N.Cherepy, R.Sanner, Beck, P.R., Swanberg, E.L., Tillotson, T.M., Payne, S.A., Hurlbut, C.R. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **778**, 126–132 (2015). doi:10.1016/J.NIMA.2015.01.008

3. E.McKigney, R.Del Sesto, L.Jacobsohn, P.Santi, R.Muenchausen, K.Ott, T.McCleskey, B.Bennett, J.Smith, D.Wayne Cooke. *Methods Phys. Res. Sect. A* **15–18**, 579 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.004.
4. T.Hajagos, C.Liu, N.Cherepy, Q.Pei. *A Review. Adv. Mater.* **30**, 1706956 (2018). doi:10.1002/adma.201706956.
5. Y.Sun, M.Koshimizu, N.Yahaba, F.Nishikido, S.Kishimoto, R.Haruki, K.Asai. *Appl. Phys. Lett.* **104** 174104(2014). doi:10.1063/1.4875025.
6. T.Demkiv, M.Chylii, V.Vistovskyu, A.Zhyshkovich, N.Gloskovska, P.Rodnyi, A.Vasil'ev, A.Gektin, A.Voloshinovskii. *J. Lumin.* **190** 10 (2017). doi:10.1016/j.jlumin.2017.05.036.
7. T.Demkiv, O.Halyatkin, V.Vistovskyu, A.Gektin, A.Voloshinovskii. *Nucl. Instruments and Methods in Physics Research. Sec. A* **810** 1 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.11.130.
8. S.Sahi, W.Chen, K.Jiang. *J. Lumin.* **159**, 105–109 (2015). doi:10.1016/j.jlumin.2014.11.004.
9. T.Demkiv, V.Vistovskyu, O.Halyatkin, P.Yakibchuk, A.Gektin, A.Voloshinovskii. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A* **908**, 309–312 (2018). doi:10.1016/j.nima.2018.07.077.
10. Т.Демків, О.Галяткін, М.Чилій, Т.Малий, В.Вістовський, Л.Булик, Л.Демків, А.Волошиновський. *Журн. фіз. досл.* **22**, 4301 (2018). doi:10.30970/jps.22.4301.
11. V.Vistovskyu, A.Zhyshkovich, O.Halyatkin, E.Mitina, A.Zaichenko, P.Rodnyi, A.Vasil'ev, A.Gektin, A.Voloshinovskii. *J. Appl. Phys.* **116**, 054308 (2014). doi:10.1063/1.4892112.
12. M.Kirm, G.Stryganyuk, S.Vielhauer, G.Zimmerer, V.Makhov, B.Malkin, O.Solovyev, R.Abdulsabirov, S.Korableva. *Phys. Rev. B.* **75**, 075111 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.075111.
13. H.Kondo, T.Hirai, S.Hashimoto. *J. Lumin.* **102–103**, 727–732 (2003). doi:10.1016/S0022-2313(02)00633-6.

Luminescence of polymer composites with embedded LaF₃:Gd nanoparticles

T. M. Demkiv¹, L. I. Bulyk¹, T. S. Malyi¹,
A. D. Zhyshkovich¹, I. M. Diachuk², V. V. Vistovsky¹,
A. S. Voloshinovskii¹

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: tmdemkiv@gmail.com*

² *Ukrainian National Forestry University
103, Henerala Chuprynky St., 79057 Lviv, Ukraine*

The luminescence properties of polymeric films based on polystyrene matrix with embedded LaF₃:Gd nanoparticles were studied. In the luminescence spectra of LaF₃:Gd nanoparticles with an average size of 30 nm the domination of narrow emission band of gadolinium ions with maximum at 312.2 nm corresponding to ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} emission transition and half width of ~1 nm was revealed. The intensity of gadolinium luminescence significantly decreases with decreasing nanoparticle size to 5 nm. This gives the reasons to consider the small size LaF₃:Gd nanoparticles as non-radiative particles in the absorption range of the scintillation polystyrene matrix. In the luminescence spectra of polystyrene matrix with organic activators n-terfenyl and POPOP and in polystyrene composites with embedded LaF₃:Gd nanoparticles two emission bands with maximums at 350 and 420 nm, that correspond to luminescence of polystyrene activators n-terfenyl and POPOP are observed. The emission intensity on polymeric composite with 40 wt.% embedded LaF₃:Gd nanoparticles increases by approximately an order compared the emission intensity of polystyrene scintillator without any embedded nanoparticles. The luminescence decay time constant of composites is estimated as 3 ns, which is typical for polystyrene scintillator without inorganic nanoparticles. The presence of luminescence response for nanocomposite scintillators with embedded LaF₃:Gd nanoparticles confirms that the main mechanism of scintillations in them is the excitation of the luminescent polystyrene matrix by electrons. The electrons are emitted from LaF₃:Gd nanoparticles under ionization radiation due to photoelectric effect mechanism and have enough energy to escape the nanoparticle volume with the consequent excitation of luminescence of the polystyrene matrix.

Key words: luminescence, photoelectric effect, polystyrene composite, nanoparticles

Люминесценция полимерных композитов с вкрапленными наночастицами LaF₃:Gd

**Т. М. Демків¹, Л. И. Булык¹, Т. С. Малий¹,
А. Г. Жышкович¹, Д. М. Дячук², В. В. Вистовский¹,
В. А. Волошиновский¹**

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

² Национальный лесотехнический университет Украины
ул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львов, Украина

Исследована люминесценция пленочных композитов на основе полистирольной матрицы с вкрапленными наночастицами LaF₃:Gd. Установлено, что спектр люминесценции наночастиц LaF₃:Gd содержит узкую полосу при 312,2 нм с полушириной ~1 нм, соответствующей излучающим переходам ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} в ионах гадолиния, что дает основания рассматривать наночастицы LaF₃:Gd как неизлучающие в области поглощения сцинтилляционной полистирольной матрицы. Спектры люминесценции полистирольных композитов с вкрапленными наночастицами LaF₃:Gd содержат две полосы излучения с максимумами около 350 и 420 нм, которые соответствуют люминесценции активаторов полистирола п-терфенила и РОРОР с временами затухания ~3 нс. Показано, что основным механизмом возникновения сцинтилляций в полистирольном композите есть электронный, то есть возбуждения люминесцентной полистирольной матрицы происходит с помощью электронов, возникающих в наночастицах LaF₃:Gd под влиянием ионизирующего излучения по механизму фотоэффекта.

Ключевые слова: люминесценция, фотоэффект, полистирольный композит, наночастицы

Статтю отримано: 14.10.2019
Прийнято до друку: 28.10.2019