

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

# РЕКОМБІНАЦІЙНА ДОМІШКОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$

А.В. Жишкович<sup>1</sup>, В.В. Вістовський<sup>1</sup>,  
Л.-І.І. Булик<sup>1</sup>, В.Б. Цюмра<sup>1</sup>, О.В. Гектін<sup>2</sup>,  
А.С. Волошиновський<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: andrew-lviv@i.ua

<sup>2</sup> Інститут сцинтиляційних матеріалів, НАН України,  
просп. Леніна 60, 61001 Харків, Україна

Низькотемпературним хімічним методом було синтезовано наночастинки  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  розміром  $20 \div 80$  нм. Досліджено параметри рекомбінаційної люмінесценції з використанням високоенергетичних квантів синхротронного випромінювання з енергією  $4 \div 40$  еВ. У наночастинках  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  виявлено два типи  $\text{Eu}^{3+}$ -центрів з  $O_h$ - та  $C_{3v}$ -симетрією. Зменшення розміру наночастинок збільшує ефективність збудження в смугах з перенесенням заряду за участю кисню, натомість інтенсивність збудження в смугі з перенесенням заряду від фтору до Європію зменшується. Зменшення розмірів наночастинок також приводить до пониження симетрії  $\text{Eu}^{3+}$ -центрів.

**Ключові слова:** наночастинки  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , рекомбінаційна домішкова люмінесценція, перенесення заряду, симетрія  $\text{Eu}^{3+}$ -центрів.

## 1 Вступ

Нанорозмірні об'єкти – один з пріоритетних напрямів досліджень у галузі матеріалознавства завдяки своїм унікальним властивостям та новим застосуванням. Особливий інтерес викликає розробка люмінесцентних матеріалів на основі використання властивостей нанорозмірних матеріалів. Люмінесцентні наночастинки можуть знайти своє застосування як люмінесцентні мітки для біомедичних досліджень [1], наносцинтилятори для фотодинамічної радіотерапії [2], наповнювачі полімерних плівок для реєстрації рентгенівських променів [3]. Однак, для згаданих цілей потрібно мати наночастинки малих розмірів, які б демонстрували прийнятний світловий вихід. Тому актуальними є дослідження із встановлення закономірностей

взаємодії випромінювання з наночастинками. Одним із аспектів цього дослідження є виявлення залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок та енергії збуджуючих квантів, зокрема аналіз інтенсивності власної та домішкової рекомбінаційної люмінесценції.

Зважаючи на той факт, що кристали фторидів ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ), чисті чи активовані використовуються як сцинтилятори та є модельними об'єктами для вивчення механізмів сцинтиляційного процесу, викликає інтерес дослідження впливу розміру наночастинок на люмінесцентні параметри активованих фторидів. Власна екситонна люмінесценція, досліджувана у випадку наночастинок фторидів ( $\text{CaF}_2$  та  $\text{BaF}_2$ ) [4,5], виявляє суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок. У випадку домішкової рекомбінаційної люмінесценції для  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  [6] було показано, що для наночастинок малих розмірів визначальний внесок у люмінесценцію вносять переходи з перенесенням заряду від нерегулярних атомів фтору чи домішкових іонів кисню до іонів Європію. Щоб додатково підтвердити висновки щодо прояву розмірних ефектів у активаторній люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , у даній роботі проведено дослідження люмінесцентних параметрів  $\text{Eu}^{3+}$  у матриці  $\text{BaF}_2$ , яка є ізоструктурною до  $\text{CaF}_2$ . Крім того, наночастинки  $\text{BaF}_2$ , активовані іонами  $\text{Eu}^{3+}$ , можуть бути використані як наносцинтилятори для фотодинамічної терапії, люмінесцентні біомітки, що ефективно збуджується як оптичними, так і рентгенівськими квантами. Висока проникаюча здатність рентгенівських променів і перекривання свічення наночастинок  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  з областю прозорості біологічної тканини можуть дозволити візуалізацію процесів у глибині тканини.

## 2 Методика експерименту

Наночастинки  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  були синтезовані з водних розчинів  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  солей у присутності етанолу, щоб уповільнити швидкість хімічної реакції з метою зменшення розміру наночастинок [7]. Водний розчин  $\text{BaCl}_2$  додавався малими порціями (з частотою 1 крапля/с) до розчину  $\text{NH}_4\text{F}$  та  $\text{EuCl}_3$ . У результаті інтенсивного перемішування розчину випадав білий дрібнодисперсний осад. Осад відокремлювали центрифугуванням і промивали кілька разів дистильованою водою до нейтрального значення рН. Отримані наночастинки  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  сушили у вакуумній камері. Розмір наночастинок визначали методом рентгенівської дифракції, оцінюючи ширини дифракційних піків з використанням рівняння Шерера. Типовий середній розмір наночастинок – 20 нм. Після відпалу наночастинок протягом двох годин при температурах 400 і 800 °С розмір наночастинок збільшувався в середньому до 50 та 80 нм відповідно.

Дослідження рекомбінаційної люмінесценції наночастинок  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  проводилися з використанням синхротронного випромінювання на станції SUPERLUMI в лабораторії HASYLAB (DESY, Гамбург) [8]. Спектри збудження люмінесценції вимірювалися в енергетичному інтервалі 4 ÷ 40 еВ зі спектральним розділенням 0.3 нм. Спектри збудження коректувались до однакової кількості падаючих квантів на основі порівняння із спектрами збудження натрію саліцилату. Спектри люмінесценції реєструвались в діапазоні 200 ÷ 800 нм з розділенням ~ 2 нм. Всі вимірювання проведено за кімнатної температури.

### 3 Результати та обговорення

Спектр люмінесценції іонів європію в багатьох матрицях виявляє типові смуги випромінювання в червоній області спектру, які відповідають переходам зі збудженого  $^5D_0$  рівня на рівні  $^7F_j$  ( $j = 0, \dots, 6$ )  $4f^6$  конфігурації [9].

Як відомо, у кристалах  $BaF_2$  при введенні іонів  $Eu^{3+}$  виникають в основному два типи центрів з  $O_h$ - та  $C_{3v}$ -симетрією [10, 11]. Компенсація заряду для  $O_h$ -симетрії здійснюється за рахунок просторового розподілу компенсуючих дефектів, а для  $C_{3v}$ -симетрії компенсація виникає за рахунок розміщення міжвузлового  $F^-$  в позиції наступного найближчого сусіда. В рамках таких моделей центрів переходи між міжвузловими  $F^-$  та іонами  $Eu^{3+}$  неможливі через їх значну просторову рознесеність, тому можливі лише переходи з перенесенням заряду від вузлових іонів фтору до іонів європію. При більших концентраціях європію  $C_{3v}$ -центри можуть агрегуватися, утворюючи так звані R- і Q-центри [11].

У випадку наночастинок  $BaF_2:Eu^{3+}$  розміром 50 нм, з огляду на особливості спектрів люмінесценції, можна чітко ідентифікувати смуги, що відповідають переходам  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) (рис. 1). Як відомо, перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (620 нм) є електродипольним та дозволений в центрах без центру інверсії, тобто в низько-симетричних центрах. Тоді як дозволений магніто-дипольний перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (590 нм) не залежить від наявності центру симетрії. З огляду на це в спектрах люмінесценції  $BaF_2:Eu^{3+}$  можна виділити смуги, що відповідають центрам кубічної (590 нм) та тригональної  $C_{3v}$ -симетрії (620 нм).

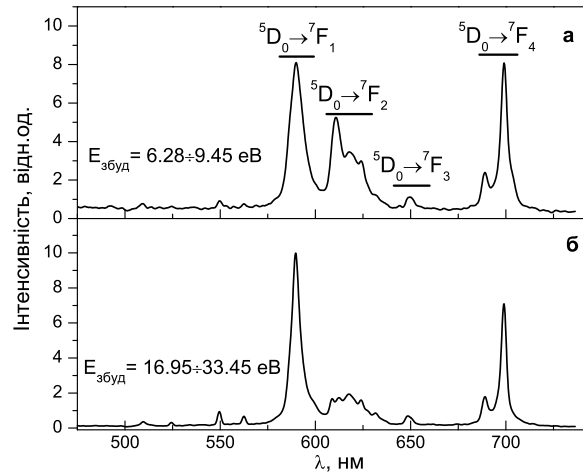


Рис. 1: Спектри люмінесценції наночастинок  $BaF_2:Eu^{3+}$  розміром 50 нм при різних енергіях збудження:  $h\nu < E_g$  (а) та  $h\nu > E_g$  (б).

У випадку високоенергетичного збудження  $h\nu > E_g$  переважаючою за інтенсивністю є смуга випромінювання при 590 нм, яка ототожнюється із випромінюванням високосиметричних центрів кубічної симетрії. Випромінювання цих центрів зумовлено рекомбінацією зонних електронів ( $e^-$ ) та дірок ( $h$ ) з домішковими центрами. Рекомбінаційна люмінесценція за участю іонів європію відноситься до електрон-

діркової люмінесценції. За такого типу збудження люмінесценція виникає за схемою:



Тобто, в першу чергу зонний електрон, а не дірка, рекомбінує із центром випромінювання. Імовірність рекомбінації електрона з європейовими центрами є більшою у випадку  $O_h$ -центрів, для яких не обов'язкове виникнення міжвузлового фтору для компенсації заряду, на відміну від  $C_{3v}$ -центрів, де негативно заряджений міжвузловий фтор знаходиться поблизу центру європія. Отже при високоенергетичному збудженні у спектрах люмінесценції проявляються в основному центри з кубічною симетрією.

Сpektри люмінесценції при енергіях збудження  $h\nu < E_g$  виявляють крім  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ще й  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  переходи, інтенсивність яких значно зростає у порівнянні із випадком рекомбінаційної люмінесценції. Поява смуги  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  переходів свідчить про залучення до люмінесценції центрів нижчої симетрії –  $C_{3v}$ . Оптичне збудження не є вибіркоче до локального заряду домішкового центру. Тому співвідношення інтенсивностей смуг  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  та  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  може відображати концентрацію центрів кубічної та тригональної симетрії. Така структура спектрів підтверджує співіснування центрів випромінювання з симетрією  $O_h$  та  $C_{3v}$  у  $BaF_2$ .

Структура спектрів люмінесценції наночастинок  $BaF_2:Eu^{3+}$  різного розміру при збудженні квантами з енергією  $h\nu = 6.35$  eV (смуга з перенесенням заряду) несуттєво залежать від розміру наночастинок, спостерігається лише перерозподіл між інтенсивностями смуг  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  та  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  переходів (рис. 2).

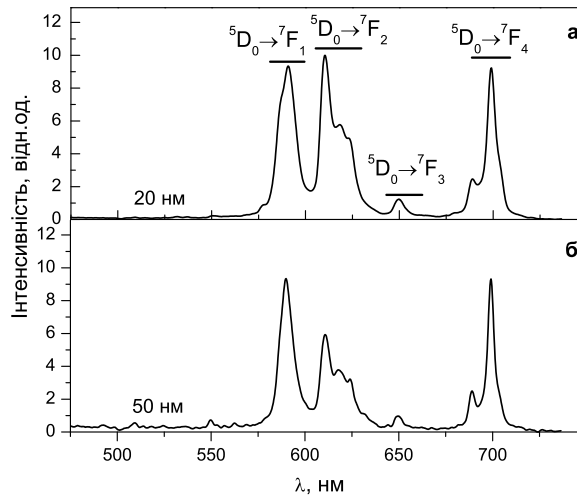


Рис. 2: Сpektри люмінесценції наночастинок  $BaF_2:Eu^{3+}$  двох розмірів (а – 20 нм та б – 50 нм) при збудженні квантами з енергією  $h\nu = 6.35$  eV.

При зростанні розміру наночастинок інтенсивність  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  переходу зменшується по відношенню до  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  переходу. Така тенденція може бути спричинена тим, що локальна симетрія оточення іона  $Eu^{3+}$  зростає при збільшенні розміру наночастинок. Це узгоджується з тим, що інтенсивність магніто-дипольного  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  для  $Eu^{3+}$  переходів не визначається симетрією кристалічного поля, в той час як

інтенсивність електро-дипольного переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  є чутливою до симетрії випромінювального центру [12, 13].

На рисунку 3 наведено спектри збудження люмінесценції іонів європію та спектри збудження люмінесценції автолокалізованого екситона (АЛЕ) для смуги люмінесценції 310 нм. Спектри збудження люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  центрів у наночастинках  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  розміром 50 нм відображають основні механізми збудження домішкової люмінесценції (рис. 3) [5, 6]. Для квантів з  $h\nu < E_g$  можна виділити декілька смуг на ділянці  $4 \div 8.4$  еВ. Смуги при 9.47 та 8.30 еВ можуть бути пов'язані із  $4f-5d$  переходами в іоні європію. Положення смуги при 7.4 еВ добре узгоджується із положенням максимуму поглинання з перенесення заряду від регулярних іонів фтору до іонів європію [10]. Смуги для квантів з  $h\nu = 4 \div 7$  еВ можуть бути зумовлені перенесенням заряду від іонів кисню до європію, оскільки вони розташовані при енергіях менших, ніж це потрібно для перенесення заряду від  $\text{F}^-$  до  $\text{Eu}^{3+}$ . На можливість утворення переходів з перенесенням заряду у цьому енергетичному діапазоні від  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{O}^{2-}$  іонів вказувалося в [14].

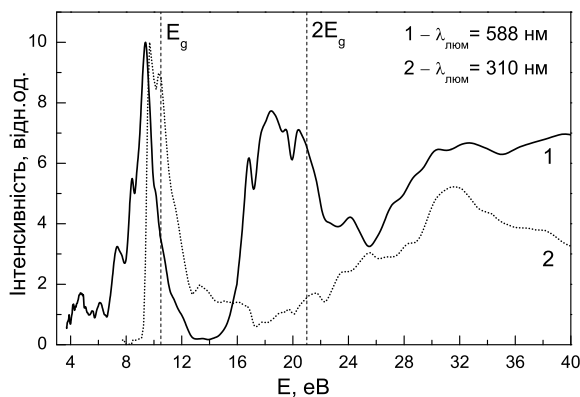


Рис. 3: Спектри збудження люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  центрів (1) та автолокалізованих екситонів (2) у наночастинках  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  розміром 80 нм.

В області екситонного збудження при  $h\nu \sim 10$  еВ ефективність домішкової люмінесценції послаблюється, оскільки для цієї ділянки частина вільних носіїв, які б мали рекомбінувати із  $\text{Eu}^{3+}$ -центрами, рекомбінуює з утворенням АЛЕ.

Суттєве наростання люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$ -центрів спостерігається для квантів з енергією  $h\nu \geq 14.5$  еВ. Поріг збудження при  $E_{thr} \approx 14.5$  еВ можна віднести до початку помноження електронних збуджень за участю переходів із перенесенням зарядів  $E_{thr} = E_{CT} + E_g = 4 + 10.5 = 14.5$  еВ. У цьому випадку фотоелектронні зони провідності при розсіюванні на валентних електронах віддають їм енергію, достатню для перенесення заряду до іона європію. Спектр збудження на ділянці з енергією квантів  $h\nu \geq 14.5$  еВ не повторює структуру збудження люмінесценції АЛЕ за винятком провалів у спектрі збудження на ділянці  $16 \div 22$  еВ. Ці провали збігаються з максимумами піків відбивання основних екситонів у спектрах відбивання  $\text{BaF}_2$  і зумовлені безвипромінювальними втратами на поверхневих дефектах.

Залежність форми спектрів збудження  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  від розміру наночастинок по-

казано на рисунку 4. При зменшенні розмірів наночастинок зростає ефективність збудження в смугах з перенесенням заряду за участю кисню. Натомість інтенсивність збудження в смугі з перенесенням заряду від фтору до Європію зменшується. Така залежність може відображати факт відносного зростання кисню в наночастиках в міру зменшення їх розмірів та, відповідно, зростання ролі поверхні, що ефективно захоплює кисень. Також зі зменшенням розмірів падає інтенсивність люмінесценції в області 4f–5d переходів та в діапазоні енергій квантів  $E_g \div E_{thr}$  (ділянка утворення зонних носіїв заряду). Темп падіння інтенсивності люмінесценції в цих процесах приблизно співмірний.

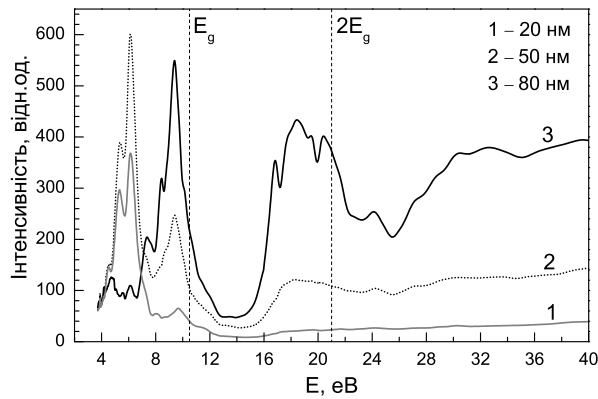


Рис. 4: Спектри збудження люмінесценції  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$ ) для наночастинок розміром 20 (1), 50 (2) та 80 (3) нм.

Відсутність провалів у спектрах збудження (область утворення основних екситонів) для частинок розміром менше 50 нм підтверджує їхні малі розміри та відповідно малі коефіцієнти поглинання. Така поведінка в положеннях смуг збудження в околі інтенсивних піків відбивання є типовою для наночастинок [4, 15, 16].

## 4 Висновки

За особливостями спектрів домішкової рекомбінаційної люмінесценції виявлено співіснування  $\text{Eu}^{3+}$  центрів  $O_h$ - та  $C_{3v}$ -симетрії. У випадку збудження квантами з енергією  $h\nu > E_g$  основними випромінюючими центрами є  $O_h$ -центри Європію, а для  $h\nu < E_g$  випромінюють Європієві центри  $O_h$ - та  $C_{3v}$ -симетрії. Такі особливості визначаються електронним рекомбінаційним механізмом люмінесценції  $\text{Eu}^{3+}$  центрів та особливостями компенсації заряду у випадку  $O_h$ - та  $C_{3v}$ -центрів. У випадку зменшення розмірів наночастинок інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції іонів Європію при  $h\nu > E_g$  зменшується, а домінуючою виявляється люмінесценція, зумовлена перенесенням заряду від іонів кисню до іонів Європію.

## Список використаної літератури

1. Warren C.W Chan, Dustin J Maxwell, Xiaohu Gao et al., Curr. Opin. Biotechnol. **13**, 40 (2002).
2. Nicole Y. Morgan, Gabriela Kramer-Marek, Paul D. Smith et al., Radiat Res. **171**, 236 (2009).
3. S.Z. Shmurak, V.V. Kedrov, N.V. Klassen, and O. A. Shakhrai, Technical Physics Letters **38**, No. 8, 691 (2012).
4. V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovych, N.E. Mitina et al., J. Appl. Phys. **112**, 024325 (2012).
5. V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolsky, J. Appl. Phys. **114**, 194306 (2013).
6. A.V. Zhyshkovych, V.V. Vistovsky, N.E. Mitina, Functional materials. **21**, No. 1, 10 (2014).
7. Yanfei Lv, Xijun Wu, Daxiong Wu et al., Powder Technol. **173**, 174 (2007).
8. G. Zimmerer, Radiat. Meas. **42**, 859 (2007).
9. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1994).
10. E. Radzhabov, A. Nepomnyaschikh, Solid State Communications **146**, 376 (2008).
11. Jon-Paul R. Wells and Roger J. Reeves, Phys. Rev. B **64**, 035102 (2001).
12. Chen D. Q., Yu Y. L., Huang P. and Wang Y. S., CrystEngCommun. **11**, 1686 (2009).
13. D. Q. Chen, Y. L. Yu, P. Huang et al., Appl. Phys. Lett. **94**, 041909 (2009).
14. I. Gerard, J.C Krupa, E. Simoni, P. Martin, Journal of Alloys and Compounds **207/208**, 120 (1994).
15. A. Voloshinovskii, S. Myagkota A. Gloskovsky, S. Zazubovich, Phys. Stat. Sol. B **225**, 257 (2001).
16. C. Dujardin, C. Pedrini, N. Garnier et al., Optical Materials. **16**, 69 (2001).

Стаття надійшла до редакції 31.07.2014  
прийнята до друку 10.09.2014

## IMPURITY RECOMBINATION LUMINESCENCE OF BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> NANOPARTICLES

A.V. Zhyshkovych<sup>1</sup>, V.V. Vistovsky<sup>1</sup>, L.-I.I. Bulyk<sup>1</sup>,  
V.B. Tsiumra<sup>1</sup>, A.V. Gektin<sup>2</sup>, A.S. Voloshinovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
8 Kyryla and Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: andrew-lviv@i.ua*

<sup>2</sup> *Institute for Scintillation Materials, NAS of Ukraine,  
60 Lenin Ave, 61001 Kharkiv, Ukraine*

BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles of the average sizes 20 ÷ 80 nm were synthesized by the chemical sedimentation method. Parameters of the recombination luminescence upon the high-energy quanta of synchrotron radiation with energy of 4 ÷ 40 eV were investigated. In BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles were revealed two types of Eu<sup>3+</sup>-centers with O<sub>h</sub>- and C<sub>3v</sub>-symmetry. Reducing of the nanoparticles size causes the increases of the excitation efficiency in the charge transfer bands involving the oxygen, however, the intensity of the excitation in the charge transfer band from fluorine to europium decreases. Reducing of the nanoparticles size also leads to a symmetry lowering of the Eu<sup>3+</sup>-centers.

**Key words:** BaF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles, impurity recombination luminescence, charge transfer, symmetry of Eu<sup>3+</sup>-centers.



**РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ПРИМЕСНАЯ  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОЧАСТИЦ  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$** **А.В. Жишкович<sup>1</sup>, В.В. Вистовський<sup>1</sup>, Л.-І.І. Булик<sup>1</sup>,  
В.Б. Цюмра<sup>1</sup>, А.В. Гектин<sup>2</sup>, А.С. Волошиновський<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: andrew-lviv@i.ua

<sup>2</sup> Институт сцинтилляционных материалов, НАН Украины,  
пр. Ленина 60, 61001 Харьков, Украина

Низкотемпературным химическим методом были синтезированы наночастицы  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  размером  $20 \div 80$  нм. Исследованы параметры рекомбинационной люминесценции с использованием высокоэнергетических квантов синхротронного излучения с энергией  $4 \div 40$  эВ. В наночастицах  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$  выявлено два типа  $\text{Eu}^{3+}$ -центров с  $O_h$ - и  $C_{3v}$ -симметрией. Уменьшение размера наночастиц увеличивает эффективность возбуждения в полосах с переносом заряда при участии кислорода, в то время как интенсивность возбуждения в полосе с переносом заряда от фтора к европию уменьшается. Уменьшение размеров наночастиц также приводит к понижению симметрии  $\text{Eu}^{3+}$ -центров.

**Ключевые слова:** наночастицы  $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ , рекомбинационная примесная люминесценция, перенос заряда, симметрия  $\text{Eu}^{3+}$ -центров.