

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ ЗА ОПТИЧНОГО ТА РЕНТГЕНІВСЬКОГО ЗБУДЖЕННЯ

Т. М. Демків, О. О. Галяткін, М. О. Чилій, Т. Малий, В. М. Вістовський, Л. І. Булик, Л. С. Демків,
А. С. Волошиновський

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 21 січня 2019 р.; в остаточному вигляді — 08 квітня 2019 р.)

Досліджено параметри фото- та рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$, отриманих методом хімічного осадження. Інтенсивність люмінесценції та часові параметри люмінесценції, особливості спектрів збудження люмінесценції суттєво залежать від розмірів наночастинок. Під час оптичного збудження зменшення інтенсивності люмінесценції йонів церію зумовлено резонансною передачею енергії збудження до поверхневих дефектів. У випадку рекомбінаційної люмінесценції з'являється додатковий канал гасіння, спричинений виходом електронів за межі наночастинок за умови, що довжина термалізації електронних збуджень перевищує розмір наночастинок.

Ключові слова: спектри люмінесценції, спектри збудження, довжина термалізації, довжина вільного пробігу, наночастинка.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.3705>

PACS number(s): 71.15.Mb, 71.20.-b, 78.55.Nx, 78.67.Bf, 78.70.Ps

I. ВСТУП

Модифікація люмінесцентних властивостей об'ємних матеріалів під час переходу до нанорозмірів викликає значне зацікавлення дослідників. Виявилось, що розмірний фактор є ключовим для пояснення залежності параметрів рекомбінаційної люмінесценції від розмірів наночастинок. Для локалізованих екситонів у фторидних наночастинках продемонстровано, що суттєвим є співвідношення довжини термалізації електрона та розмірів наночастинок [1–4]. Зокрема, дослідження екситонної люмінесценції SrF_2 показало, що її інтенсивність суттєво залежить від міграції екситонів до поверхні наночастинок, а також від співвідношення між довжиною термалізації l_{th} електронних збуджень та розмірами a наночастинок. Домішкова рекомбінаційна люмінесценція в окисних сполуках демонструє таку ж тенденцію — гасіння люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок [5–8].

Дослідження впливу просторового обмеження на люмінесцентні параметри стимулюються можливим практичним застосуванням наночастинок. Люмінесцентні неорганічні наночастинок, поміж ними і квантові точки, потрібні як наносцинтилятори, наноліюнофори, лазерні матеріали і т. д. Перспективним є застосування нанорозмірних люмінесцентних матеріалів у біології та медицині. Сьогодні інтенсивно вивчають можливість використання неорганічних люмінесцентних наночастинок для радіотерапії [9] та фотодинамічної терапії [10] патологічних тканин. У всіх випадках практичного застосування нанооб'єктів важливим є оптимальне співвідношення між розмірами наночастинок та потрібними люмінесцентними параметрами. Для вибору розмірів наночастинок із задовільними люмінесцентними параметрами необхідне подальше з'ясування механізмів поглинання енергії, ре-

лаксації та трансформації високоенергетичного електронного збудження за умови просторового обмеження.

У роботі з'ясовано механізми гасіння домішкової рекомбінаційної люмінесценції йонів церію в наночастинках SrF_2 залежно від їхнього розміру. Проаналізовано гасіння люмінесценції, зумовлене втратами на етапі міграції електронних збуджень та резонансною взаємодією між електронними станами домішки та дефектами поверхні.

II. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИНОК

A. Синтез наночастинок

Наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (1 моль.%) синтезували методом хімічного осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, у ролі якого використовували етиловий спирт. У 50% водний розчин спирту додавали водний розчин NH_4F (2.0 моль). До отриманої суміші покравельно додавали розчин $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.2 моль) та $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.012 моль) в 2 мл води. Наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ утворювались у процесі безперервного помішування розчину магнітною мішалкою протягом 0.5 год. Відокремлювали наночастинок центрифугуванням. Отримані в такий спосіб наночастинок промивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням і сушили у вакуумі за кімнатної температури.

Визначали симетрію кристалічної ґратки та середніх розмірів наночастинок методом рентгеновської дифракції за допомогою дифрактометра STOE STADI P. За даними ширини дифракційних максимумів за формулою Шерера знайдено, що середній розмір



отриманих наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (1 моль.%) становив 20 нм.

Для отримання наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різного розміру їх відпалювали протягом двох годин. Відпал за температур 300, 500 та 700°C приводив до зростання середнього розміру наночастинок (40, 62 та 70 нм відповідно).

В. Вимірювання параметрів люмінесценції

Спектри люмінесценції та спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ під дією синхротронного випромінювання вимірювали на обладнанні станції SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (DESY, Гамбург) [11]. Спектри люмінесценції вимірювали в діапазоні 300–600 нм, використовуючи вторинний монохроматор-спектрограф ARC "Spectra Pro 308" з фокусною відстанню 30 см, обладнаний CCD-детектором і фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Спектри збудження люмінесценції вимірювались за допомогою первинного 2 м монохроматора з роздільною здатністю 4.0 Å в діапазоні 3–20 еВ і коректували за інтенсивністю потоку падаючих квантів.

Вимірювали спектри люмінесценції та кінетики загасання люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ за імпульсного збудження рентгенівськими квантами на установці, сконструйованій на базі дифракційного монохроматора МДР-12 з дисперсією 20 нм/мм. Ця 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 становила 23 кеВ.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

А. Люмінесценція наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ за оптичного збудження

Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різного розміру зображено на рис. 1. У спектрі випромінювання наночастинок, відпалених за 800°C (розмір 82 нм, крива 1), спостерігаємо добре розділений дублет випромінювання йонів Ce^{3+} з максимумами за 310 та 329 нм. Смуги з максимумами за 310 та 329 нм відповідають електронним переходам з $5d$ -рівнів на розщеплений спин-орбітальною взаємодією основний $4f$ -стан йона церію (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$) [12]. Переходи є дипольно-дозволеними, тому інтенсивність люмінесценції йонів Ce^{3+} має високий світловихід і коротку тривалість загасання [13]. Зі зменшенням розміру наночастинок до 65 нм (крива 2) інтенсивність люмінесценції наночастинок дещо спадає і спостерігається перерозподіл інтенсивності люмінесценції між смугами випромінювання. Інтенсивність смуги з максимумом за 310 нм стає меншою за інтенсивність смуги за 329 нм.

Такий перерозподіл інтенсивності може бути зумовлений тим, що зі зменшенням розміру наночастинок

усе більша частка йонів Ce^{3+} наявна в приповерхнево-му шарі наночастинок, де кристалічне поле відмінне від об'єму наночастинок. Для невідпалених наночастинок із середнім розміром 20 нм (крива 3) інтенсивність церієвої люмінесценції суттєво менша за інтенсивність люмінесценції наночастинок великих розмірів (65 та 82 нм), а смуги люмінесценції значно ширші. Розширення смуг люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок може бути пов'язане з флуктуаціями кристалічного поля [14].

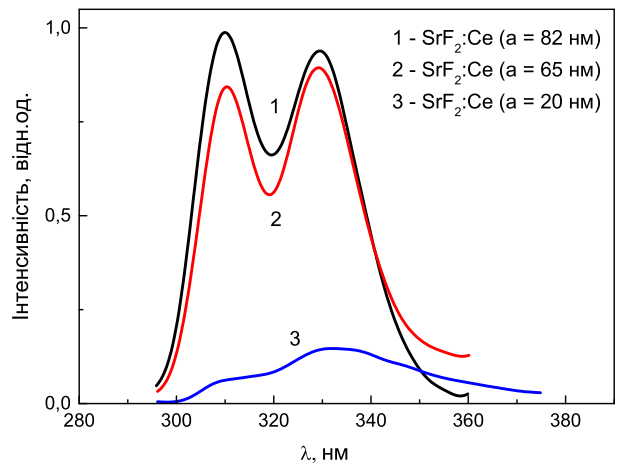


Рис. 1. Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{:Ce}$ розміром 82 (крива 1), 65 (крива 2) та 20 нм (крива 3) за збудження квантами з енергією $h\nu = 4.5$ еВ ($\lambda_{\text{збудж}} = 285$ нм).

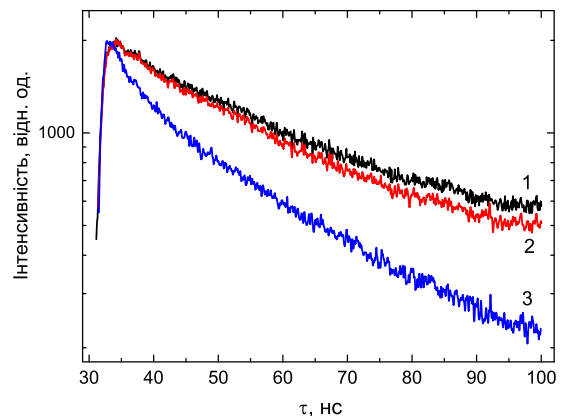


Рис. 2. Кінетика загасання люмінесценції ($\lambda_{\text{люм}} = 390$ нм) наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різного розміру за внутрішньоцентрового збудження ($\lambda_{\text{збудж}} = 285$ нм) за температури 300 К. Криві: 1 — 82 нм, 2 — 65 нм, 3 — 20 нм.

Криві загасання люмінесценції йонів Ce^{3+} у наночастинках $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів за внутрішньоцентрового збудження показані на рис. 2. Форма кривих загасання люмінесценції наночастинок великих розмірів майже моноекспоненційна. Тривалість загасання

люмінесценції τ за внутрішньоцентрового збудження для наночастинок SrF₂-Ce із середнім розміром 82 нм становить близько 29 нс (рис. 2, крива 1), для частинок із середнім розміром 65 нм — 27 нс (крива 2), і для невідпалених наночастинок із середнім розміром 20 нм — 20 нс (крива 3).

Отже, для великих наночастинок зі зменшенням їхнього розміру від 82 до 65 нм тривалість загасання люмінесценції незначно скорочується. Із дальшим зменшенням розмірів до 20 нм скорочення константи загасання люмінесценції суттєве, що вказує на наявність процесів гасіння люмінесценції. Гасіння люмінесценції центрів Ce³⁺ спричинене резонансною передачею енергії збудження йонами Ce³⁺ до дефектів приповерхневого шару наночастинок.

Б. Спектри збудження наночастинок SrF₂-Ce

Спектр збудження свічення йонів Ce³⁺ у наночастинках SrF₂-Ce показано на рис. 3. У ділянці прозорості спостерігаємо смуги в діапазоні 3.9–7.1 еВ, які зумовлені внутрішньоцентровим 4*f*–5*d*-поглинанням йонів Ce³⁺.

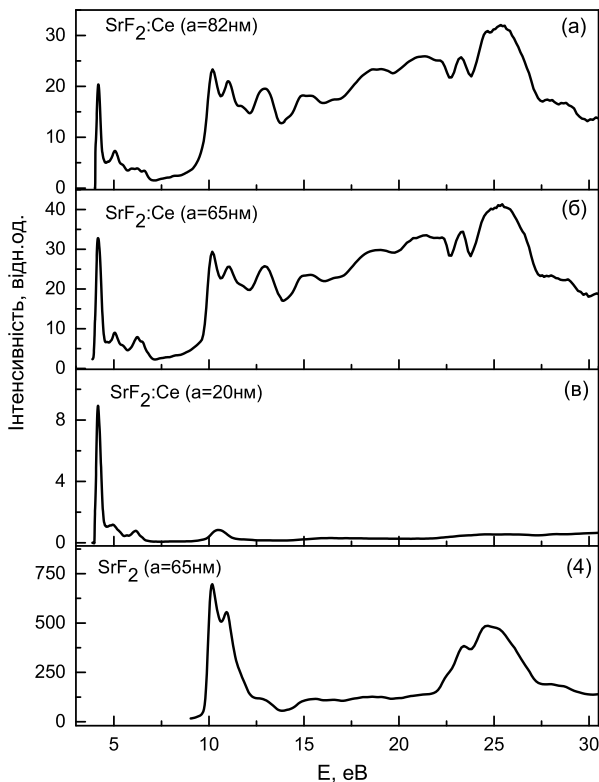


Рис. 3. Спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{\text{люм}} = 330$ нм наночастинок SrF₂-Ce із середніми розмірами 82 нм (а), 65 нм (б), 20 нм (в) та SrF₂ розміром 82 нм (г) при $T = 300$ К.

Ширина забороненої зони кристала SrF₂ становить 11.3 еВ [15], а екситонний пік відбивання спостерігаємо на ділянці 10.6 еВ. Як видно з рис. 3, а та

рис. 3, б, люмінесценція йонів Ce³⁺ у наночастинках SrF₂-Ce ($a = 82$ нм та $a = 65$ нм, відповідно) ефективно збуджується в зоні екситонних та зона-зонних переходів. Зазначимо, що смуга випромінювання автолокалізованого екситону у SrF₂ з максимумом за 300 нм [16, 17] перекривається із смугами внутрішньоцентрового 4*f*–5*d*-поглинання йонів Ce³⁺, що створює сприятливі умови для передачі енергії збудження від екситонів у SrF₂ до домішки Ce³⁺. На ділянці максимуму екситонного відбивання спостерігаємо провал за 10.7 еВ, який пов'язується із приповерхневими безвипромінювальними втратами енергії збудження. Структура спектрів збудження на ділянці зона-зонних переходів 12–20 еВ відповідає комбінованій густині збуджених станів валентної зони та зони провідності.

В області 22 еВ ефективність збудження люмінесценції зростає. Це наростання відповідає порогому помноження електронних збуджень за рахунок непружного розсіяння високоенергетичних електронів на валентних електронах. Цей поріг збудження для наночастинок SrF₂:Ce не чітко виражений. Водночас поріг видно у спектрах збудження власної люмінесценції наночастинок SrF₂ без церію (рис. 3, г). Це зумовлено тим, що ймовірність захоплення електронів та дірок йонами Ce³⁺ більша, ніж ефективність їхньої рекомбінації з утворенням автолокалізованого екситону. Енергетичне положення початку ділянки фотонного помноження відповідає сумі енергій екситонного піка поглинання 10.6 еВ та початку зона-зонних переходів ($E_g = 11.3$ еВ). Тому край фотонного помноження в матриці SrF₂ пов'язаний із помноженням електронних збуджень і, відповідно, створенням вторинних екситонів.

За переходу до наночастинок із розміром 20 нм спектр збудження зазнає суттєвих змін (рис. 3, в). Свічення йонів Ce³⁺ в цих наночастинках збуджується переважно в ділянці внутрішньоцентрового (3.9–7.1 еВ) та екситонного (10.7 еВ) поглинання, а збудження люмінесценції через рекомбінацію носіїв заряду незначне. Отже, найчутливішою до зменшення розмірів наночастинок є люмінесценція йонів Ce³⁺ за збудження в ділянці енергій $h\nu > E_g$. За таких енергій збуджувальних квантів утворюються вільні електрони й дірки з енергією, меншою за E_g . Для успішної рекомбінації ці електрони й дірки зменшують свою енергію до енергії коливань матриці через взаємодію з фононами. Шлях, який при цьому проходять дірки (довжина термалізації $l_{p,th}$), малий (2–4 нм) [18, 19]. Довжина термалізації електронів $l_{e,th}$ на один-два порядки більша і може становити декілька десятків нанометрів [16, 17, 20]. Якщо розмір наночастинок a менший за довжину термалізації електронів $l_{e,th}$ ($a < l_{e,th}$), то вільні електрони можуть безвипромінювально рекомбінувати на поверхневих дефектах або вилітати за межі наночастинок і не брати участі в люмінесцентних процесах усередині наночастинок. За таких умов рекомбінаційна люмінесценція буде істотно гаситися [1, 2, 6, 21], що і спостерігається у випадку SrF₂-Ce ($a = 20$ нм).

С. Люмінесценція наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ за рентгенівського збудження.

Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів показано на рис. 4. Наночастинки з розміром 82 та 65 нм мають спектри люмінесценції, які за структурою подібні до спектрів люмінесценції за оптичного збудження (рис. 1, криві 1 та 2). Інтенсивність люмінесценції наночастинок розміром 20 нм суттєво зменшується. Зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок від 82 до 20 нм (вставка до рис. 4) за рентгенівського збудження не супроводжується суттєвим скороченням тривалості її загасання (рис. 5).

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів показана на рис. 5. Її описує двоекспоненційна крива з короткою та довгою тривалістю загасання. Тривалість загасання люмінесценції для наночастинок розміром 82 нм становить 45 нс (узгоджуються з константами загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристала $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ [12]) та 560 нс, відповідно, а для наночастинок з розміром 20 нм — 20 та 220 нс.

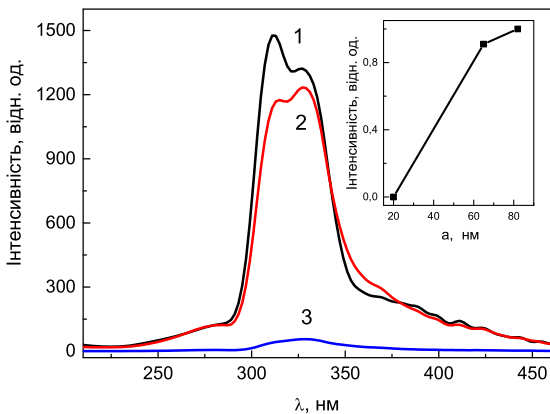


Рис. 4. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів. Криві: 1 — 82 нм, 2 — 65 нм та 3 — 20 нм. На вставці — залежність нормованої інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ від їх розміру a .

Суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції без сумірного йому скорочення кінетики люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок спостерігалось для наночастинок CaF_2 , BaF_2 , $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, $\text{LaPO}_4\text{-Eu}$ [1, 3, 14].

Дані щодо люмінесценції $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ підтверджують висновки, зроблені раніше для екситонної люмінесценції та рекомбінаційної домішкової люмінесценції, де акцентується увага на співвідношенні між довжиною термалізації та розміром наночастинок. Для люмінесценції під дією йонізуючого випромінювання суттєвими є втрати енергії носіями заряду на етапі термалізації. Якщо довжина термалізації носіїв заряду $l_{e,th}$ більша за розміри наночастинок, випромінювальна рекомбінація носіїв заряду із центрами Ce^{3+} не відбуватиметься. Тому люмінесценція зазнавати-

ме суттєвого гасіння для $h\nu > E_g$, зокрема, за рентгенівського збудження. Значне зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції зі зменшенням розміру спостерігаємо для наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (вставка до рис. 4). За різким спадом інтенсивності люмінесценції можна оцінити довжину термалізації електронів. Для наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ вона становить приблизно 60 нм і близька до довжини термалізації електронів, визначеної раніше в наночастинках SrF_2 [22].

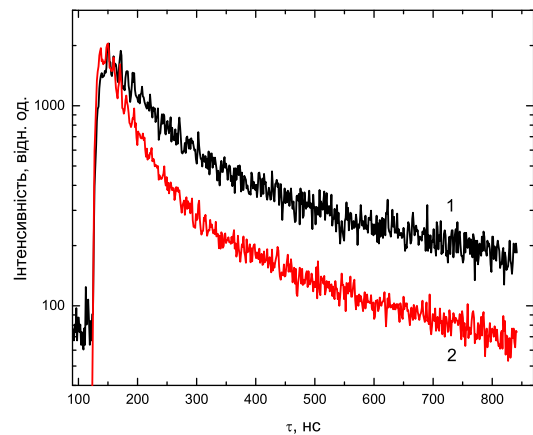


Рис. 5. Кінетика загасання інтенсивності люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ різних розмірів за збудження рентгенівськими квантами. Криві: 1 — 82 нм та 2 — 20 нм.

IV. ВИСНОВКИ

З'ясовано параметри фото- та рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$, отриманих методом хімічного осадження. Основні особливості спектрів рентгено- та фотолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ з розміром 82 нм та 65 нм добре узгоджуються з параметрами люмінесценції об'ємних матеріалів та виявляють характерну дублетну смугу випромінювання йонів Ce^{3+} з максимумами на 310 та 329 нм, які відповідають електронним переходам з $5d$ -рівнів на розщеплений спін-орбітальною взаємодією основний $4f$ -стан йона церію (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$).

Інтенсивність, часові параметри та особливості спектрів збудження люмінесценції суттєво залежать від розмірів наночастинок. За оптичного збудження зменшення інтенсивності люмінесценції йонів церію зумовлене резонансною передачею енергії збудження до поверхневих дефектів. Із переходом до наночастинок із розміром 20 нм скорочення константи загасання люмінесценції суттєво, що вказує на домінують роль поверхневих дефектів у цьому процесі.

За рекомбінаційної люмінесценції з'являється додатковий канал гасіння, зумовлений виходом електронів за межі наночастинок за умови, що довжина термалізації електронних збуджень перевищує розмір наночастинок.

- [1] V. V. Vistovskyy *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 024325 (2012); <https://doi.org/10.1063/1.4739488>.
- [2] V. V. Vistovskyy *et al.*, J. Appl. Phys. **114**, 194306 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4831953>.
- [3] V. V. Vistovskyy *et al.*, J. Appl. Phys. **116**, 054308 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4892112>.
- [4] A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin, IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**, 235 (2014); <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2282117>.
- [5] V. Vistovskyy *et al.*, Opt. Mater. **34**, 2066 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.04.010>.
- [6] T. S. Malyy *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 224305 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4808797>.
- [7] V. Vistovskyy *et al.*, J. Lumin. **179**, 527 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.064>.
- [8] A. V. Zhyshkovych *et al.*, Funct. Mater. **21**, 10 (2014); <https://doi.org/10.15407/fm21.01.010>.
- [9] T. Jüstel, C. Feldmann, Patent US 20070274909 A1 (2004).
- [10] N. Y. Morgan, G. Kramer-Marek, P. D. Smith, C. Kamphausen, J. Capala, Radiat. Res. **171**, 236 (2009); <https://doi.org/10.1667/RR1470.1>.
- [11] G. Zimmerer, Radiat. Meas. **42**, 859 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.050>.
- [12] R. Shendrik, E. A. Radzhabov, A. I. Nepomnyashchikh, Radiat. Meas. **56**, 58 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.054>.
- [13] T. Kobayasi, S. Mroczkowski, J. F. Owen, L. H. Brixner, J. Lumin. **21**, 247 (1980); [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(80\)90004-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(80)90004-6).
- [14] V. Vistovskyy, T. Malyy, A. Voloshinovskii, O. Shapoval, A. Zaichenko, N. Mitina, HASYLAB Annu. Rep. (2011).
- [15] V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii, HASYLAB Annu. Rep. (2011).
- [16] M. Chylii *et al.*, J. Appl. Phys. **123**, (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5005621>.
- [17] T. Demkiv *et al.*, J. Lumin. **190**, 10 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.036>.
- [18] M. Itoh, N. Ohno, S. Hashimoto, Phys. Rev. Lett. **69**, 1133 (1992); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1133>.
- [19] M. Terekhin, A. Vasil'ev, M. Kamada, E. Nakamura, S. Kubota, Phys. Rev. B **52**, 3117 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.3117>.
- [20] R. Kirkin, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, IEEE Trans. Nucl. Sci. **59**, 2057 (2012); <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2194306>.
- [21] V. Pankratov, A. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, C. Feldmann, J. Appl. Phys. **110**, 053522 (2011).
- [22] В. В. Вістовський *ma in.*, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **50**, 48 (2015).

LUMINESCENCE OF SrF₂-Ce NANOPARTICLES UNDER OPTICAL AND X-RAY EXCITATION

T. Demkiv, O. Halyatkin, M. Chylii, T. Malyi, V. Vistovsky, L. Bulyk, L. Demkiv, A. Voloshinovskii
Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyryla i Mefodiya St., Lviv, Ukraine
e-mail: tmdemkiv@gmail.com

In order to identify the mechanisms of the scintillation process under the size confinement, the study of luminescence parameters under the optical and X-ray excitation of SrF₂:Ce nanoparticles obtained by the chemical precipitation method has been performed.

The main features of the X-ray-excited and photoluminescence spectra of SrF₂-Ce nanoparticles of 82 nm and 65 nm sizes well match with the luminescence parameters of bulk materials and reveal the characteristic doublet emission band of Ce³⁺ ions with maximums at 310 and 329 nm, which correspond to the electronic transitions from 5*d*-levels to the 4*f* ground state of cerium ion (²F_{5/2} and ²F_{7/2}) split by spin-orbital interaction. In the luminescence excitation spectra in the matrix transparency range between 3.9 and 7.1 eV, the excitation bands corresponding to intracenter 4*f*-5*d*-absorption transitions of cerium ions are observed. The observed drop at 10.7 eV in the range of exciton reflection maximum is associated with the near-surface radiation-free loss of excitation energy. The structure of luminescence excitation spectra in the band-to-band region (12–20 eV) corresponds to the combined density of states of valence band and conduction band. The excitation threshold at 21.9 eV is related to the multiplication of electronic excitations in particular with the creation of secondary electrons.

The intensity and time parameters of the luminescence, the features of the luminescence excitation spectra essentially depend on the nanoparticle sizes. The decrease of the luminescence intensity of cerium ions in the case of intracenter excitation is due to the resonant transfer of excitation energy to surface defects. The decrease of the luminescence decay time constant becomes significant for nanoparticles of sizes smaller than 20 nm, which indicates the dominant role of surface defects in this process. In the case of recombination luminescence ($h\nu > E_g$), an additional quenching channel appears caused by the escape of electrons from the nanoparticle volume when the thermalization length exceeds the nanoparticle size.