

УДК 538.9; 535.376

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

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ РІЗНОГО РОЗМІРУ

М.О. Чилій¹, А.В. Жишкович¹, А.П. Васьків¹,
В.В. Вістовський¹, Т.М. Демків¹,
А.С. Волошиновський¹

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

Досліджено люмінесцентно-кінетичні властивості наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру за умови фото- та рентгенівського збудження. Домішкові іони церію у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ вже в процесі синтезу зазнають часткової агрегатизації. Температурний відпал, який використовувався для отримання ряду наночастинок за розмірами, сприяє утворенню нанофази CeF_3 , свічення якої стає домінуючим у наночастинках відпалених при 800°C . Свічення іонів церію локалізованих у нанофазах CeF_3 ефективно збуджується у смугах поглинання одиничних церієвих центрів. Обговорюється можливий механізм передачі енергії між різними типами церієвих центрів. Інтенсивність рентгенолюмінесценції різко зменшується при зменшенні розмірів наночастинок, мінімальний розмір наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ при якому вони ще володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією становить 65 нм.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, нанокристали, рекомбінаційна домішкова люмінесценція

Вступ

В останнє десятиліття значну увагу вчених засереджено на дослідженні люмінесцентних властивостей нанорозмірних матеріалів. Це зумовлено як новими фізичними явищами, які виявляють наночастинок так і перспективами їх практичного використання. Цілий ряд можливих практичних застосувань люмінесцентних наночастинок вимагає знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах. Зокрема, в даний час інтенсивно вивчається можливість застосування неорганічних люмінесцентних наночастинок для фотодінамічної терапії патологічних тканин [1]. У цьому підході пропонується використовувати для знищення патологічних клітин рентгенівське випромінювання, яке поглинатимуть люмінесцентні наночастинок, які, в свою чергу, передаватимуть енергію

збудження фотосенсибілізаторам для генерації синглетного кисню, що є пагубним для клітин. Реалізація такого підходу, зокрема, для оптимального вибору розміру наночастинок, вимагає знань про вплив розмірів наночастинок на інтенсивність люмінесценції та механізми трансформації енергії збудження в них.

В даній роботі вивчаються особливості домішкової люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру. Вибір матеріалу зумовлено такими факторами. Кристали SrF_2 є негігроскопічними, що дозволяє легко отримувати їх у вигляді наночастинок методом осадження з водного розчину вихідних компонент. З іншого боку монокристали $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ виявляють значний світловихід при збудженні іонізуючим випромінюванням. У роботі [2] для кристала $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ (0,3 моль.%) його оцінюють як 26 000 фот./МеВ, що становить 60 % від найбільш поширеного сцинтилятора NaI-Tl. Це робить наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ перспективними кандидатами на використання у якості наносцинтиляторів різного призначення.

1 Експеримент

Наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ було синтезовано методом хімічного осадження. Для синтезу наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ використовували водно-спиртові (75% етилового спирту) розчини $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 моль.%) та NH_4F у еквімолярному відношенні. Розчин солей металів додавали до розчину NH_4F по капелю при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Приготовлену суміш витримували протягом 30 хвилин для повного завершення хімічної реакції. У результаті утворювався білий дрібнодисперсний осад. Осад від залишків реакції відокремлювали багаторазовим центрифугуванням і відмиванням з використанням дистильованої води. Отримані наночастинок поміщали у вакуумну камеру для подальшого висушування до постійної маси. В результаті синтезу було отримано наночастинок мінімального розміру. Для того, щоб отримати ряд наночастинок різного розміру, їх відпалювали протягом 2 годин при температурах 200°C, 400°C, 600°C та 800°C у відновній атмосфері (суміш аргону і водню) з метою запобігання окислення іонів Ce^{3+} до Ce^{4+} , яке має місце при відпалі у звичайній атмосфері. Розміри наночастинок визначали з допомогою рентгеноструктурних досліджень за шириною дифракційних піків. Середні розміри невідпалених наночастинок становлять близько 20 нм, розміри відпалених при різних температурах становлять 30, 45, 65 та 85 нм.

При вимірюванні спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ в якості джерела збудження використовувалась воднева лампа ДДС-400 із неперервним спектром випромінювання в області 200-400 нм. Окремі довжини хвиль збуджуючого світла виділялись з допомогою монохроматора МДР-2. Світло зі зразка попадало на монохроматор МДР-12. Реєстрація світла здійснювалась з допомогою фотопомножувача ФЕП-100. Вимірювання кінетик післясвічення люмінесценції було проведено на установці описаній вище, але в якості джерела збудження використовувалась іскрова лампа (тривалість спалаху близько 1 нс). Вимірювання спектрально-кінетичних характеристик рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ проводилися на лабораторному обладнанні змонтованого на основі монохроматора МДР-12 із використанням імпульсного рентгенівського джерела (рентгенівська трьохелектродна трубка РТИ-0,05, тривалість імпульсу 1,5 нс,

анодна напруга на трубці $U=35$ кВ, середній струм $I=10$ мкА). Усі дослідження проводилися за кімнатної температури.

2 Результати та обговорення

Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру представлено на рис. 1а. Для наночастинок малого розміру (20-45 нм) у спектрах домінує свічення одиничних Ce^{3+} -центрів, яке проявляється у вигляді двох смуг випромінювання із максимумами при 310 та 329 нм. Дані смуги випромінювання відповідають електронним переходам із найнижчого збудженого 5d-стану на основний стан, розщеплений внаслідок спин-орбітальної взаємодії на підрівні ${}^7\text{F}_{5/2}$ і ${}^7\text{F}_{7/2}$. Поряд з даними смугами випромінювання вже для найменших наночастинок (20 нм), які не піддавались температурному відпалу, спостерігається свічення в області близько 348 нм. При зростанні розміру наночастинок дана смуга свічення зміщується у довгохвильову область і у найбільших із досліджуваного ряду наночастинок (85 нм) вона спостерігається в області 375 нм. Слід також відзначити, що для найбільших наночастинок свічення одиничних церієвих центрів майже відсутнє. Така поведінка довгохвильової смуги випромінювання дозволяє припустити, що дане свічення відповідає випромінюванню фази CeF_3 . Дійсно, оскільки наночастинок різних розмірів отримано внаслідок відпалу при різних температурах, то зростання температури відпалу сприяє міграції церієвих центрів і, відповідно, утворенню нанофази CeF_3 . Таке припущення узгоджується із дослідженням монокристалів $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ із різними концентраціями домішки [3]. Так при концентрації іонів церію менше 0,3 моль.% в спектрах люмінесценції монокристалів $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ спостерігається лише випромінювання одиничних церієвих центрів, а при зростанні концентрації вище 1 моль.% з'являється смуга випромінювання з довгохвильового боку, яка стає домінуючою у спектрі при концентрації домішкових іонів церію вище 3 моль.%.

Якщо порівнювати спектральне положення смуги випромінювання 375 нм наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ зі смугами люмінесценції наночастинок CeF_3 , то дане випромінювання є спектрально близьким до смуги випромінювання (360 нм) іонів Ce^{3+} , які розміщені поблизу дефектів кристалічної ґратки [4]. Зазначимо, що саме це випромінювання є домінуючим для наночастинок CeF_3 малого розміру [4].

Таким чином, слід констатувати, що у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ вже після низькотемпературного синтезу спостерігається сегрегація домішкових іонів церію. В наночастинках малого розміру можуть бути присутні, окрім одиничних, парні церієві центри чи церієві агрегати із більшою кількістю іонів, які формують смугу випромінювання в області 348 нм. У наночастинках великого розміру, які отримували з допомогою температурного відпалу при 600 та 800°C, внаслідок міграції іонів церію, утворюються нанофази CeF_3 .

Слід також відзначити зменшення інтегральної інтенсивності свічення наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ при збільшенні їх розміру (рис. 1а). Така ситуація є доволі незвичною. Зазвичай інтенсивність люмінесценції зменшується при зменшенні розмірів наночастинок внаслідок зростання відношення поверхня/об'єм наночастинок, оскільки збільшення вкладу приповерхневої області багатой на структурні дефекти призводить до гасіння люмінесценції наночастинок [5]. Протилежна поведінка зале-

жності інтенсивності люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ від їх розміру, найбільш імовірно, пов'язана із тим, що наночастинок більших розмірів отримано із допомогою температурного відпалу. Відомо, що при температурному відпалі у звичайній атмосфері іони Ce^{3+} окислюються до стану Ce^{4+} , особливо інтенсивно даний процес відбувається при температурах відпалу більше 600°C . Хоча, для запобігання зміни валентності домішкових іонів церію, наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ відпалювались в відновній атмосфері (суміш аргону і водню), найбільш імовірно, що часткове окислення іонів церію мало місце. Зокрема воно може відбутись за участі іонів кисню, які можуть входити у кристалічну ґратку в процесі синтезу наночастинок.

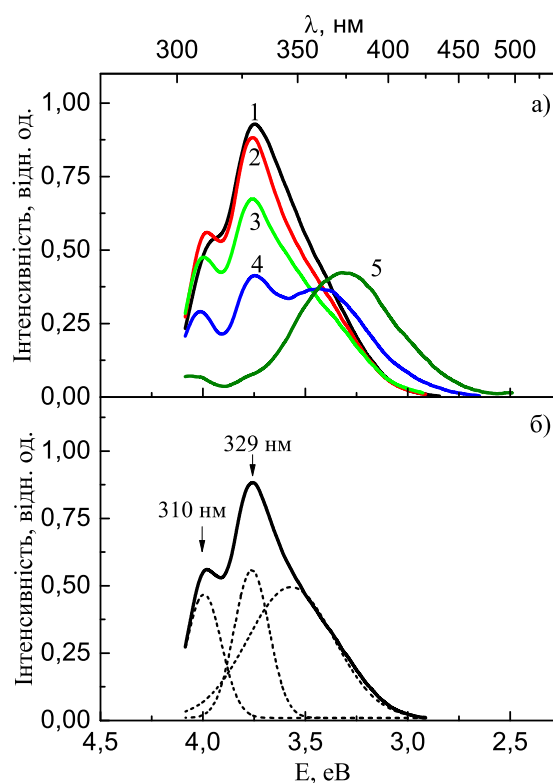


Рис. 1: Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм;) за умови фотозбудження квантами із $\lambda_{\text{зб}} = 290$ нм (а) та розклад спектра люмінесценції наночастинок із середнім розміром зерна 30 нм на гаусові компоненти (б). $T = 300\text{K}$

Спектри збудження люмінесценції церієвих центрів у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру, виміряні при реєстрації випромінювання із довжиною хвилі $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм, представлено на рис. 2а. Структура спектрів збудження практично не залежить від розмірів наночастинок. В спектрі можна виділити дві основні смуги збудження люмінесценції із максимумами при 295 та 246 нм, які відповідають поглинальним електронним переходам з основного 4f-стану на 5d-рівні іонів церію.

Спектральне положення смуг збудження люмінесценції церієвих центрів у $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ узгоджується із даними інших авторів [6, 7].

Спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів, утворених в наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, виміряні при реєстрації випромінювання із довжиною хвилі 380 нм, представлено на рис. 2б. Практично єдиною відмінністю даних спектрів від спектрів збудження одиничних церієвих центрів (рис. 2а) є наявність смуги збудження люмінесценції в області 319 нм. Спектральне положення даної смуги є спектрально близьким до найбільш довгохвильової смуги збудження люмінесценції наночастинок CeF_3 [8], що є додатковим доказом на користь утворення у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ окремої нанофази CeF_3 .

При енергіях збуджуючих квантів більше 4 еВ спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів (рис. 2б) практично відтворюють спектри збудження одиничних церієвих центрів. Таке співпадіння вказує на те, що при збудженні наночастинок квантами з енергією 4 еВ поглинають головним чином одиничні церієві центри, які передають енергію збудження до CeF_3 -агрегатів. Передача енергії збудження є можливою внаслідок спектрального узгодження смуг люмінесценції одиничних церієвих центрів (310 і 329 нм) із смугою поглинання CeF_3 -агрегатів із максимумом 319 нм.

Розкрити особливості передачі енергії між різними люмінесцентними центрами дозволяють дослідження кінетики загасання люмінесценції. За умови внутріцентрального збудження і одиничні церієві центри в $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ і такі, що знаходяться в агрегатах CeF_3 виявляють практично одноекспоненційну кінетику загасання люмінесценції (рис. 3, криві 1 і 2), яка практично не залежить від розмірів наночастинок. Оцінена константа загасання одиничних церієвих центрів у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ становить 24 нс. Цю величину складно порівняти із літературними даними, оскільки вони сильно різняться. Різні автори приводять константи загасання внутріцентральної люмінесценції іонів церію в $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ у діапазоні від 10 до 77 нс [3, 6, 9]. Імовірно такий розкид виміряних констант загасання спричинений різними концентраціями домішки церію.

Свічення іонів церію зосереджених у CeF_3 -агрегатах виявляє константу загасання близько 46 нс, що є більше із аналогічною постійною (28,8 нс), отриманою для наночастинок CeF_3 у роботі [4]. Така відмінність може бути спричинена тим, що у випадку наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ утворені в них агрегати CeF_3 знаходяться під впливом кристалічного поля матриці SrF_2 .

Особливий інтерес представляє кінетика загасання люмінесценції церієвих центрів, що знаходяться в CeF_3 -агрегатах при збудженні в області поглинання одиничних центрів (рис. 3, крива 3), оскільки вона містить інформацію про механізм передачі між ними енергії збудження. Як видно з рисунка 3, крива 3 володіє чітко вираженим етапом розгорання люмінесценції (у часовому діапазоні 0-25 нс). Така форма кінетики часто притаманна випадковій випромінювальній передачі енергії збудження, тобто шляхом перепоглинання випромінювання одних центрів іншими. У такому випадку крива 3 повинна представляти математичну згортку кривих кінетики люмінесценції центрів між якими відбувається передача енергії. Для перевірки гіпотези про випромінювальний механізм передачі енергії збудження було розрахо-

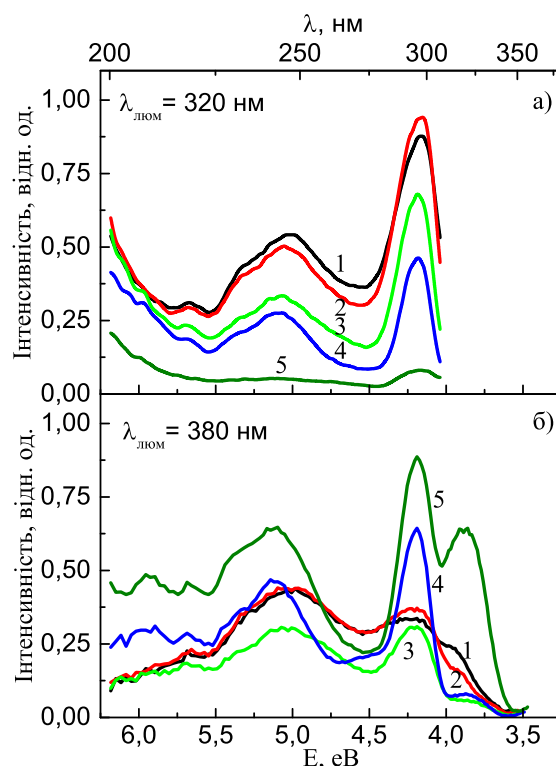


Рис. 2: Спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм) за умови реєстрації світіння із $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм (а) та $\lambda_{\text{люм}} = 380$ нм (б). $T = 300\text{K}$

вано згортку кривих 1 і 2 (рис. 3) використовуючи співвідношення:

$$y(t) = \int_0^t f(t - \tau)g(\tau)d\tau$$

Результат розрахунку представлено на рис. 3, крива 4. Однак як видно з рисунка співпадіння між кривими 3 і 4 не спостерігається, це чітко видно як по етапові розгорання люмінесценції, який у розрахованій кривій є більш затянутим в часі, так і по етапу загасання: розрахована крива має помітно менший нахил за експериментальну. Тому можна констатувати, що передача енергії збудження від одиничних церієвих центрів до таких у CeF_3 агрегатах відбувається, швидше за все, не випромінювальним шляхом. Можна висловити припущення, що передача енергії відбувається безвипромінювально, внаслідок мультипольної взаємодії, якій передують міграція по одиничних церієвих центрах у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, остання спричинює наявність етапу розгорання люмінесценції (рис. 3, крива 3). На наявність міграції енергії збудження по одиничних церієвих центрах також може вказувати

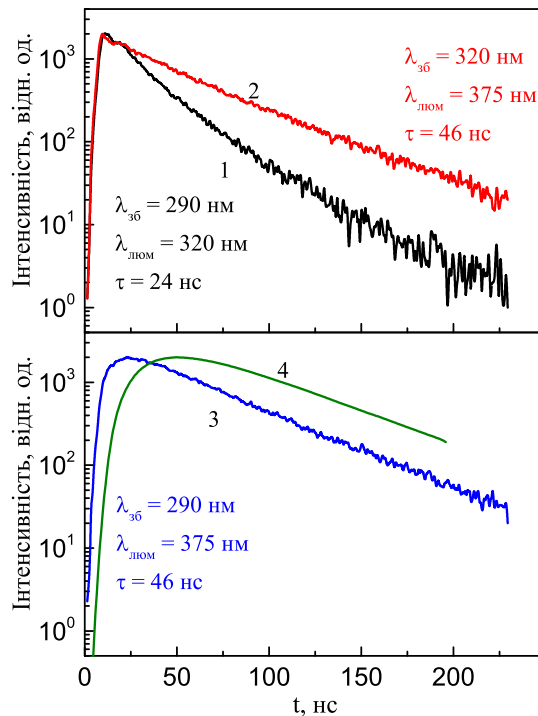


Рис. 3: Кінетика загасання фотолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ із середнім розміром зерна 65 нм за умови збудження квантами із $\lambda_{\text{зб}} = 290$ нм для свічення із $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм (1) і $\lambda_{\text{люм}} = 375$ нм (3) та свічення $\lambda_{\text{люм}} = 375$ нм при збудженні в області $\lambda_{\text{зб}} = 320$ нм (2). Крива 4 – згортка кривих 1 і 2. $T = 300\text{K}$

присутність незначного етапу розгорання і на кривій власної кінетики загасання одиничних церієвих центрів (крива 1).

Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ за умови рентгенівського збудження (рис. 4а) виявляють таку ж спектральну структуру як і спектри фотолюмінесценції (рис. 1). В той же час, як видно з рисунка, інтенсивною рентгенолюмінесценцією володіють лише наночастинок великого розміру (65 і 85 нм). На рис. 4б приведено порівняння залежностей інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок для випадку фото- (крива 1) та рентгенівського збудження (крива 2). Ці залежності є протилежними. Як вже обговорювалось вище, інтенсивність фотолюмінесценції наночастинок зменшується зі зростанням їх розміру, що, найбільш імовірно, пов'язано зі зменшенням вмісту домішкових іонів Ce^{3+} у наночастинках внаслідок температурного відпалу, який використовувався для отримання ряду наночастинок за розмірами. Однак, не дивлячись на нижчу концентрацію люмінесцентних центрів найбільшу інтенсивність рентгенолюмінесценції виявляють великі наночастинок, а зі зменшенням їх розміру інтенсивність рентгенолюмінесценції різко спадає. Така закономірність спостерігалась і для інших типів наночастинок, які володіють як екситонною так і домішковою люмінесценцією [10–12]. Її пояснюють втратами

енергії на етапі міграції електронних збуджень: утворені в результаті поглинання рентгенівського випромінювання вторинні електрони у малих наночастинках в процесі термалізації досягають поверхні наночастинок не утворюючи люмінесцентних центрів у збудженому стані. Чим менший розмір наночастинок тим більша імовірність того, що вторинні електрони термалізуються в об'ємі наночастинок. Це зумовлює різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при зменшенні розміру наночастинок. У випадку $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ найменший розмір наночастинок при якому ще спостерігається інтенсивна рентгенолюмінесценція становить 65 нм.

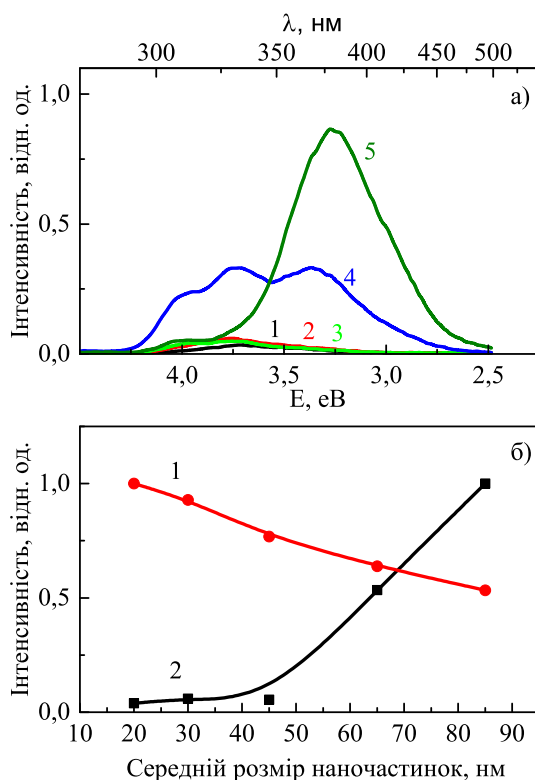


Рис. 4: Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм;) за умови збудження рентгенівським випромінюванням (а) та залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок (б) для випадку фото- (1) та рентгенівського збудження. $T = 300\text{K}$

У випадку якщо втрати енергії мають місце на етапі міграції електронних збуджень, тобто до утворення люмінесцентних центрів у збудженому стані, кінетика загасання люмінесценції практично не зазнає змін під впливом процесів гасіння. Дійсно кінетика загасання люмінесценції є практично однаковою для наночастинок різного розміру. На рис. 5 приведено кінетику загасання рентгенолюмінесценції наночастинок із середнім розміром зерна 65 нм для смуг випромінювання одиничних церієвих центрів (крива 1) та іонів церію локалізованих у нанофазах CeF_3

(крива 2). Підгонка кривих сумою двох експоненційних компонент загасання дає наступні оцінки констант загасання: швидкі компоненти становлять 45 та 69 нс для випромінювання із $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм та $\lambda_{\text{люм}} = 375$ нм, відповідно. Однак основна частина випромінювання зосереджена в обидвох випадках у тривалій компоненті післясвічення, час загасання якої становить >5 мкс. Наявність довготривалої компоненти післясвічення вказує на наявність глибоких пасток для носіїв заряду, у які вони потрапляють в процесі міграції до моменту рекомбінації із церієвими центрами [13]. Присутність тривалої компоненти загасання люмінесценції у випадку збудження рентгенівським випромінюванням спостерігали також у монокристалах $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ [6].

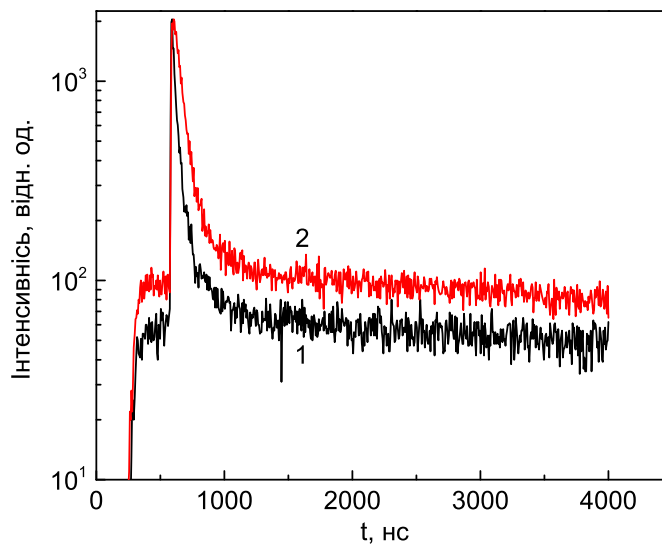


Рис. 5: Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ із середнім розміром 65 нм для свічення із $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм (1) і $\lambda_{\text{люм}} = 375$ нм (2). $T = 300\text{K}$

Підсумок

Наночастинки $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ (1 моль.%) виявляють смуги люмінесценції притаманні як одиничним домішковим церієвим центрам (смуги випромінювання 310 і 319 нм) так і кластерів типу CeF_3 , що вказує на часткову агрегатизацію домішкових іонів Ce^{3+} вже в процесі синтезу методом осадження наночастинок з розчину. Температурний відпал, який використовувався для отримання ряду наночастинок за розмірами, стимулює процес міграції іонів церію, що призводить до збільшення розмірів нанофази CeF_3 . Це проявляється у спектрах люмінесценції у зміщенні смуги випромінювання нанокластерів CeF_3 від 348 нм у щойно синтезованих наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ до

375 нм у наночастинках відпалених при 800°C. В останніх смуга випромінювання 375 нм є домінуючою у спектрі люмінесценції, люмінесценція одиничних центрів Ce^{3+} практично не спостерігається, що вказує на те, що переважна більшість іонів церію у отриманих наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ із середнім розміром 85 нм є локалізована в нанофазі CeF_3 .

Структура спектрів рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру співпадає зі структурою спектрів фотолюмінесценції. Однак у випадку рентгеновського збудження залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок суттєво відрізняється від випадку фотозбудження: інтенсивність рентгенолюмінесценції різко спадає при зменшенні розмірів наночастинок. Останнє зумовлено втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, які ще володіють відносно інтенсивною рентгенолюмінесценцією, становить 65 нм. У кінетиці загасання рентгенолюмінесценції домінуючою є повільна компоненти із константою мікросекундного діапазону. Останнє обмежує можливе використання наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ для створення швидкісних композиційних сцинтиляційних матеріалів.

Список використаної літератури

1. Nanoscintillator conjugates as photodynamic therapy-based radiosensitizers: calculation of required physical parameters / N.Y. Morgan, G. Kramer-Marek, P.D. Smith [et al.] // *Radiat. Res.* – 2009. – № 2. – P. 236–44.
2. Scintillation properties of pure and Ce^{3+} -doped SrF_2 crystals / R. Shendrik, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh [et al.] // *Radiat. Meas.* – 2013. – P. 58–61.
3. Comparison of Ce^{3+} and Pr^{3+} activators in alkaline-earth fluoride crystals / E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh [et al.] // *Cond-mat.mtrl-sci.* – 2012. – P. 11–14.
4. Luminescence of $\text{LaF}_3:\text{Ce}$ nanoparticles / G.B. Stryganyuk, V.V. Vistovsky, V. Zakordonskiy [et al.] // *HASYLAB Annu. Rep.* – 2009.
5. Luminescence and scintillation properties at the nanoscale / C. Dujardin, D. Amans, A. Belsky [et al.] // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2010. – Vol. 3. – P. 1348–1354.
6. Slow components of decay in Ce-doped fluoride crystals / E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh [et al.] // *Proc. Fifth Int. Conf. Inorg. Scintill. Their Appl. (SCINT 1999).* – 1999. – P. 357–362.
7. Mesoporous SrF_2 and $\text{SrF}_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Er}$) Hierarchical Microspheres: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties / C. Zhang et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 15. – P. 6928–6936.
8. Luminescence and Energy Transfer in Water Soluble CeF_3 and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanoparticles / Z. Sun, Y. Li, X. Zhang [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 11. – P. 6283–6291.
9. Surface Characterization and Photoluminescence Properties of $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}$ Co-Doped SrF_2 Nanophosphor / M. Yagoub, H. Swart, L. Noto [et al.] // *Materials (Basel).* – 2015. – Vol. 5. – P. 2361–2375.
10. The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovsky et al. // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 5. – P. 54308.

11. Relaxation of electronic excitations in CaF₂ nanoparticles / V. V. Vistovsky et al. // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 2. – P. 24325.
12. Luminescence and scintillation properties of LuPO₄:Ce nanoparticles / V. Vistovsky, T. Malyy, A. Pushak [et al.] // J. Lumin. – 2014. – P. 232–236.
13. Electron traps and scintillation mechanism in YAlO₃:Ce and LuAlO₃:Ce scintillators / J. Wojtowicz, J. Glodo, W. Drozdowski [et al.] // J. Lumin. – 1998. – P. 275–291.

Стаття надійшла до редакції 19.10.2016
прийнята до друку 27.06.2017

LUMINESCENT PROPERTIES OF SrF₂:Ce NANOPARTICLES OF DIFFERENT SIZE

M.O. Chyliv¹, A.V. Zhyshkovych¹, A.P. Vaskiv¹,
V.V. Vistovsky¹, T.M. Demkiv¹, A.S. Voloshinovskii¹

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

Luminescent and kinetic properties of SrF₂:Ce nanoparticles of different size under photo and X-ray excitation were studied. The impurity ions of cerium in SrF₂:Ce nanoparticles undergo partial aggregation during the synthesis. Temperature annealing used to obtain the nanoparticles of different size promotes the formation of CeF₃ nanophases whose luminescence becomes dominant in nanoparticles annealed at 800°C. The luminescence of cerium ions localized in the CeF₃ nanophases is efficiently excited in absorption bands of the single cerium centers. The possible mechanism of energy transfer between various types of the cerium centers is discussed. The X-ray luminescence intensity significantly decreases with reduction of nanoparticle sizes. The minimum size of SrF₂:Ce nanoparticles at which they still possess the intensive X-ray excited luminescence is 65 nm.

Key words: X-ray excited luminescence, nanocrystals, impurity recombination luminescence

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $\text{SrF}_2:\text{Ce}$
РАЗНОГО РАЗМЕРА****М.О. Чылий¹, А.В. Жишкович¹, А.П. Васьків¹,
В.В. Вистовський¹, Т.М. Демків¹, А.С. Волошиновський¹**

¹ Львовський національний університет імені Івана Франко
ул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львов, Україна
e-mail: vistvv@gmail.com

Исследовано люминесцентно-кінетическіє властивості наночастиць $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру при фото- і рентгеновському збудженні. Примісні іони церія в наночастицях $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ уже в процесі синтезу испытують частичну агрегацію. Температурний отжиг, який використовувався для отримання ряду наночастиць за розмірами, сприяє утворенню наночастиць фази CeF_3 , світіння якої стає домінуючим в наночастицях отожжених при 800°C . Світіння іонів церія локалізованих в наночастицях фази CeF_3 ефективно збуджується в смугах поглинання одиничних церієвих центрів. Обсуджується можливий механізм передачі енергії між різними типами церієвих центрів. Інтенсивність рентгенолюмінесценції різко зменшується при зменшенні розмірів наночастиць, мінімальний розмір наночастиць $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ при якому вони ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію становить 65 нм.

Ключевые слова: рентгенолюмінесценція, нанокристалли, рекомбінаційна примісна люмінесценція