

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ  
В НАНОЧАСТИЦАХ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$** 

А. С. Низамутдинов\*, Э. И. Мадиров, Е. В. Лукинова, А. Г. Киямов,  
Д. Д. Андреева, М. С. Пудовкин, С. Л. КорABLEVA, В. В. Семашко

УДК 620.3:548.0

Институт физики, Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Россия; e-mail: anizamutdinov@mail.ru

(Поступила 16 января 2019)

Кристаллические наночастицы  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$ , активированные ионами  $Tb^{3+}$  с различными концентрациями ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ), синтезированы методом соосаждения. Кристаллическая структура и химический состав наночастиц исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Получены наночастицы твердых растворов эллиптической формы размером 10–15 нм по длинной оси и хорошей кристаллическости со структурой кристалла  $CeF_3$ . Исследованы спектрально-кинетические свойства кристаллических наночастиц  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$ , а также влияние концентрации ионов активатора  $Tb^{3+}$  на передачу энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$ . Передача энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  в нанокристаллах твердых растворов  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  происходит преимущественно через диполь-дипольное взаимодействие. Результаты оценок эффективности передачи энергии от ионов  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  показывают ее возрастание с увеличением концентрации ионов  $Tb^{3+}$ .

**Ключевые слова:** наночастица, редкоземельный элемент, тербий, церий.

The crystalline nanoparticles of  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$ , doped with  $Tb^{3+}$  ions with various concentrations ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) were synthesized via co-precipitation method. The crystal structure and chemical composition of the nanoparticles were studied using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and x-ray diffractometry. The obtained nanoparticles of solid solutions had an elliptical shape with a size of 10–15 nm along the long axis and good crystallinity with the structure of a  $CeF_3$  crystal. The spectral-kinetic properties of the obtained nanoparticles, as well as the effect of the concentration of  $Tb^{3+}$  activator ions on the energy transfer from  $Ce^{3+}$  to  $Tb^{3+}$  ions were investigated. Energy transfer from  $Ce^{3+}$  to  $Tb^{3+}$  ions in nanocrystals of the  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  solid solutions occurs mainly through the dipole-dipole interaction. The results of evaluating the efficiency of energy transfer from  $Ce^{3+}$  to  $Tb^{3+}$  ions show its increase with increasing the concentration of  $Tb^{3+}$  ions.

**Keywords:** nanoparticle, rare-earth element, terbium, cerium.

**Введение.** Фотодинамическая терапия (ФДТ) — развивающийся метод лечения онкологических заболеваний, включающий в себя селективную активацию молекул фотосенсибилизатора (ФС), способных генерировать активные формы кислорода (АФК) при поглощении света. ФДТ обладает некоторыми преимуществами по сравнению с обычными методами лечения онкологии, такими как лучевая терапия или химиотерапия, например, наносит меньший вред здоровым органам. Однако ФДТ может применяться только к поверхностным раковым образованиям, так как для возбуждения красителей, используемых в ФДТ, требуется свет видимого диапазона спектра. Чтобы преодолеть данное ограничение, в последние годы ведутся активные исследования “гибридных” методик ФДТ, в которых используется свойство некоторых соединений, например, в форме наночастиц (НЧ) люминесци-

**SPECTRAL-KINETIC PROPERTIES AND ENERGY TRANSFER IN NANOPARTICLES  
OF  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  SOLID SOLUTION**

A. S. Nizamutdinov\*, E. I. Madirov, E. V. Lukinova, A. G. Kiyamov, D. D. Andreeva, M. S. Pudovkin,  
S. L. Korableva, V. V. Semashko (Institute of Physics, Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia;  
e-mail: anizamutdinov@mail.ru)

ровать в ответ на возбуждение ионизирующим излучением [1]. В работе [2] предложено конъюгировать НЧ-сцинтиллятор к красителю, используемому в ФДТ. Идея заключается в том, что спектр поглощения фотосенсибилизатора должен перекрываться со спектром излучения НЧ-сцинтиллятора, осуществляя эффективное преобразование энергии ионизирующего излучения в генерацию АФК. В этом случае можно заставить краситель генерировать АФК, как и в ФДТ, используя НЧ как сенсибилизатор к ионизирующему излучению [3, 4]. В работе [5] продемонстрирована генерация синглетного кислорода комплексами НЧ  $\text{CeF}_3$  и бензопорфирина (препарат VP) при возбуждении гамма-лучами. Квантовый выход генерации  $^1\text{O}_2$  оценен на уровне  $0.79 \pm 0.05$ , что свидетельствует о высокой эффективности и перспективности подхода.

Для того чтобы быть пригодными для использования в ФДТ, материалы должны соответствовать нескольким требованиям: НЧ должны быть относительно небольшого размера (десятки нанометров), обладать низкой токсичностью, стабильным химическим составом, а также высокой эффективностью преобразования энергии в видимый диапазон при возбуждении ионизирующим излучением и спектром люминесценции, локализованным в диапазоне длин волн, подходящем для возбуждения ФС. Фторидные материалы характеризуются относительно узким фонным спектром, что уменьшает вероятность безызлучательных потерь и соответствует большинству названных требований. В случае активации ионами редкоземельных металлов данные материалы могут предоставить большой набор длин волн излучения в УФ и видимом диапазоне спектра [6–9]. Также редкоземельные элементы характеризуются большим атомным номером, что необходимо для высокого квантового выхода сцинтилляции. Кроме того, существует значительный список составов, пригодных для апробирования подхода гибридной ФДТ [2, 10]. Соединение  $\text{YF}_3$  — пример фторида металла, который уже использовался как кристаллическая матрица для фосфоров, активированных ионами редкоземельных металлов. Ранее была доказана его низкая токсичность [11].

Ион  $\text{Ce}^{3+}$  — хорошо известный радиосенсибилизатор, так как обладает значительным атомным номером и простой системой энергетических уровней: основной уровень —  $4f$ -конфигурация, первое возбужденное состояние принадлежит конфигурации  $5d$ , которые разделены энергетическим зазором  $\sim 35000 \text{ см}^{-1}$ . Это приводит к низкой вероятности безызлучательной релаксации и высокой эффективности передачи энергии. Для иона  $\text{Ce}^{3+}$  хорошим акцептором является ион  $\text{Tb}^{3+}$ , который излучает в видимом диапазоне спектра при температуре человеческого тела [12]. В [13] показано, что передача энергии между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  при низких концентрациях активаторных ионов происходит преимущественно через диполь-дипольное взаимодействие. В работе [4] продемонстрирована как передача энергии от НЧ  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  (1 мол.%) к красителю (протопорфирина IX), так и генерация синглетного кислорода после возбуждения НЧ. Время жизни люминесценции НЧ уменьшается на 10 % после добавления протопорфирина IX, что свидетельствует о наличии передачи энергии. Для оценки эффективности передачи энергии использована интегральная интенсивность люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . В работе [14] сделан вывод, что передача энергии растет с увеличением концентрации ионов  $\text{Tb}^{3+}$  в НЧ  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  и достигает максимального значения 93 % при концентрации  $\text{Tb}^{3+}$  25 ат.%. В [15] показано, что эффективность передачи энергии в нанопластинках  $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  достигает 74 % при концентрации ионов  $\text{Tb}^{3+}$  5 ат.%. Однако до сих пор концентрационные эффекты недостаточно изучены. Соединение  $\text{CeF}_3$  может проявлять эффект концентрационного тушения, что в свою очередь приводит к потерям возбуждения  $\text{Ce}^{3+}$  и уменьшению эффективности передачи энергии [13].

В настоящей работе исследованы процессы передачи энергии в НЧ  $\text{YF}_3\text{-CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$  с учетом влияния концентрационных эффектов на них.

**Подготовка образцов и техника эксперимента.** Кристаллические НЧ  $\text{CeF}_3\text{-YF}_3:\text{Tb}^{3+}$  синтезированы методом соосаждения, который описан ранее [16, 17]. Подготовлено семь образцов. Первый образец — твердый раствор  $\text{CeF}_3\text{-YF}_3$  с соотношением 1:1, что близко к оптимальному из-за низкого концентрационного тушения доноров-ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и высокой эффективности передачи энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  [13, 18]. Остальные образцы — НЧ  $\text{Ce}_{0.5}\text{Y}_{0.5-x}\text{Tb}_x\text{F}_3$  с концентрациями ионов  $\text{Tb}^{3+}$   $x = 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ . Образцы исследованы методами рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD7000S, морфология и размер НЧ — просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Hitachi HT7700 Exalens. С помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Merlin зарегистрированы рентгеновские спектрограммы для оценки элементного состава НЧ. Для изучения оптических свойств НЧ исследованы спектры люминесценции образцов в УФ-видимом диапазонах спектра с помощью спектрометра SellarNet ERP2000, кинетики затухания люминесценции — монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умно-

жителя ФЭУ-100 с постоянной времени  $\leq 6$  нс. Люминесценция возбуждалась излучением четвертой гармоники лазера с модуляцией добротности на кристалле YAG:Nd ( $\lambda = 266$  нм, длительность импульса 7 нс, частота повторения импульсов 10 Гц).

**Результаты и их обсуждение.** Дифрактограммы образцов представлены на рис. 1, а. Распределение рефлексов одинаковое для всех образцов и соответствует пространственной группе  $P63/mcm$ , что характерно для кристаллической структуры  $\text{CeF}_3$ . Рентгеновская дифрактометрия позволяет оценить параметры кристаллической решетки нанокристаллов. Результаты расчетов (табл. 1) соответствуют значениям, известным для НЧ  $\text{CeF}_3$  ( $a = 0.7163$  нм,  $c = 0.7336$  нм) [19].

ПЭМ-изображения НЧ представлены на рис. 1, в, г. Видно, что НЧ имеют эллиптическую форму (10—15 нм по большой оси). На рис. 1, г в НЧ видны хорошо разрешенные атомарные слои с расстоянием 0.31 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию для плоскостей  $(1 \times 1 \times 1)$  гексагональной структуры (пространственная группа  $P63/mcm$ ) кристалла  $\text{CeF}_3$  (JCPDS card No.08-0045). Это доказывает хорошую кристаллическую структуру образцов. Для исследования элементного состава образцов с помощью СЭМ зарегистрированы рентгеновские спектрограммы (табл. 2). Видно, что при добавлении  $\text{Tb}^{3+}$  относительная концентрация  $\text{Y}^{3+}$  уменьшается, а концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  остается практически неизменной, что соответствует соотношениям компонентов, используемым в процессе синтеза. Предполагаем, что замещение ионов  $\text{Y}^{3+}$  ионами  $\text{Tb}^{3+}$  более предпочтительно:  $\text{TbF}_3$  и  $\text{YF}_3$  обладают одинаковой орторомбической кристаллической симметрией, близкими параметрами кристаллической решетки, и ионный радиус  $\text{Tb}^{3+}$  ближе к радиусу  $\text{Y}^{3+}$ , чем  $\text{Ce}^{3+}$  [19], при этом кристаллическая симметрия  $\text{CeF}_3$  гексагональная [20].

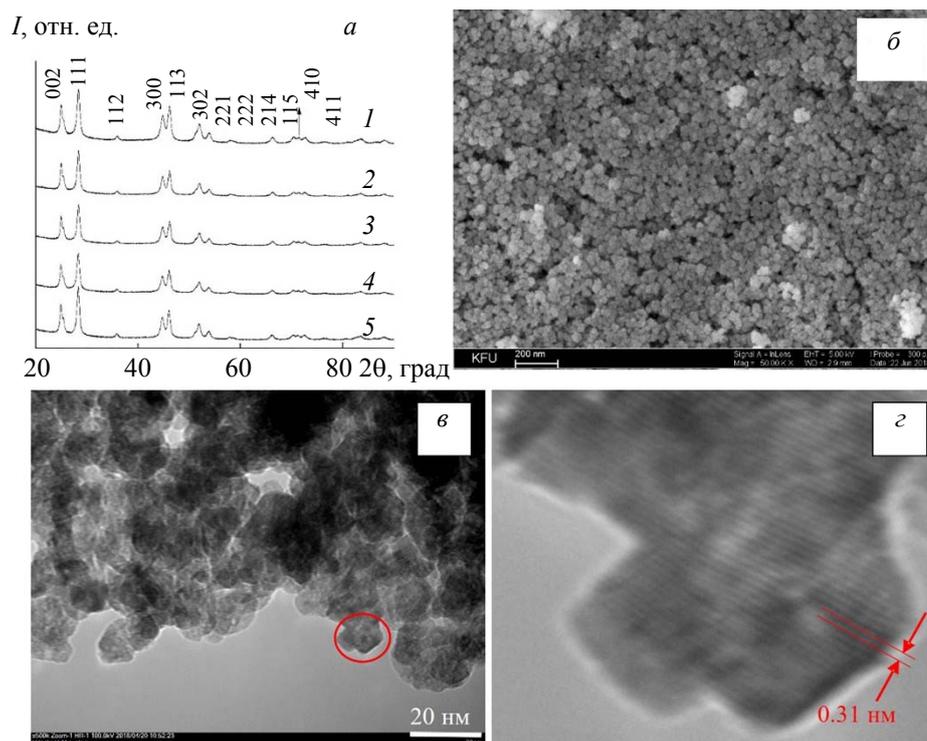


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы НЧ  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$  ( $x = 0$  (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.05 (4) и 0.20 (5)) (а); б — СЭМ-изображение НЧ  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$  ( $x = 0.2$ ); в — ПЭМ-изображения НЧ  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$  ( $x = 0.05$ ), г — увеличенное изображение выделенной области ПЭМ-изображения  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$  ( $x = 0.05$ )

**Т а б л и ц а 1.** Рассчитанные по результатам рентгеновской дифрактометрии параметры элементарной ячейки кристаллической решетки наночастиц  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$

$x$	0	0.005	0.01	0.05	0.20
$a$ , Å	$7.01 \pm 0.16$	$7.01 \pm 0.14$	$7.01 \pm 0.13$	$7.02 \pm 0.15$	$7.02 \pm 0.16$
$c$ , Å	$7.17 \pm 0.12$	$7.18 \pm 0.13$	$7.20 \pm 0.14$	$7.20 \pm 0.14$	$7.19 \pm 0.10$

Т а б л и ц а 2. Элементный анализ наночастиц  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  (доля ионов в соединении)

$x$	0	0.005	0.01	0.05	0.20
F	0.748	0.771	0.768	0.784	0.755
Y	0.127	0.119	0.109	0.096	0.076
Ce	0.125	0.107	0.111	0.101	0.123
Tb		0.003	0.012	0.019	0.046

Зарегистрированы спектры и кинетики затухания люминесценции образцов при возбуждении в области 266 нм, что соответствует межконфигурационным переходам  $4f-5d$  как ионов  $Ce^{3+}$ , так и ионов  $Tb^{3+}$ . Спектры люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  аналогичны спектрам люминесценции соответствующих кристаллов [21, 22], при этом кинетики затухания люминесценции существенно отличаются, проявляя немоноэкспоненциальный характер.

На рис. 2 в нормированных спектрах люминесценции НЧ присутствует широкая линия с максимумом  $\sim 325$  нм, которая соответствует  $5d-4f$ -переходам ионов  $Ce^{3+}$  в НЧ  $CeF_3$  [23]. Характерное излучение за счет  ${}^5D_4-{}^7F_J$ -переходов ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) ионов  $Tb^{3+}$  присутствует во всех образцах, активированных ионами  $Tb^{3+}$  [14]. Положение максимумов постоянно для всех образцов. Это свидетельствует о том, что локальное окружение излучающих ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  одинаковое во всех образцах и кристаллическая структура НЧ не изменяется с повышением концентрации  $Tb^{3+}$ . В то же время при увеличении концентрации ионов  $Tb^{3+}$  интенсивность  $5d-4f$  люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  значительно уменьшается.

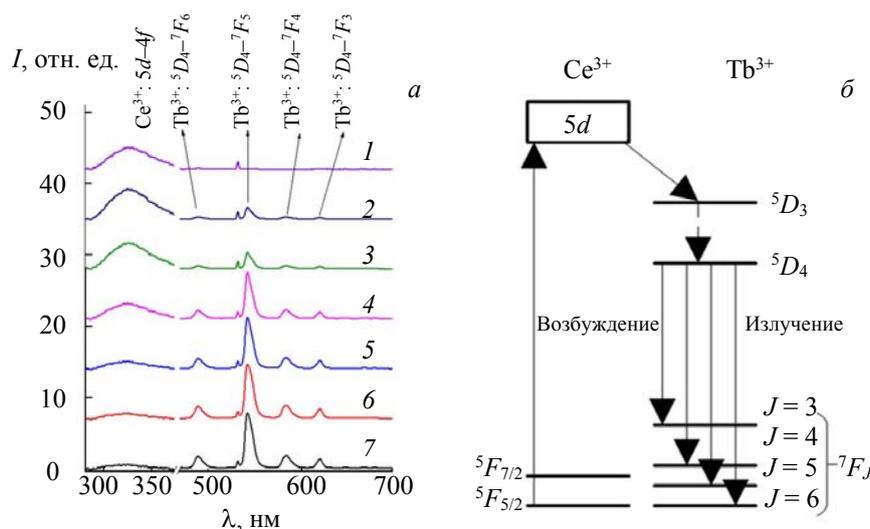


Рис. 2. Спектры люминесценции НЧ  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  ( $x = 0$  (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.05 (4), 0.1 (5), 0.15 (6) и 0.2 (7)) при  $\lambda_{\text{возб}} = 266$  нм (а); схема энергетических уровней ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  (б)

На рис. 3, а представлена кинетика затухания люминесценции в переходе  ${}^5D_4-{}^7F_5$  иона  $Tb^{3+}$ . Кинетики демонстрируют зависимость, близкую к моноэкспоненциальной, однако содержат быструю компоненту в начале затухания. Быстрая компонента в кинетике затухания люминесценции обусловлена вкладом примесных центров, локализованных вблизи поверхности нанокристаллов, что характерно для НЧ из-за роста отношения их площади поверхности к объему при уменьшении их размеров [24].

Для оценки эффекта концентрационного тушения ионов  $Tb^{3+}$  рассчитано среднее время жизни люминесценции уровня  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  для различных концентраций  $Tb^{3+}$  [25]:

$$t_{\text{avg}} = \frac{\int t * I(t) dt}{\int I(t) dt}. \quad (1)$$

Среднее время жизни уровня  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  в НЧ  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  представлено в табл. 3. Полученные времена жизни существенно не отличаются от известных ранее [15, 23]. Как видно

из рис. 3, *a* и табл. 3, увеличение концентрации ионов  $Tb^{3+}$  существенно не влияет на поведение кинетики затухания люминесценции, вплоть до концентрации 20 ат.%. Это свидетельствует о том, что ионы  $Tb^{3+}$  обладают относительно низким концентрационным тушением. На рис. 3, *б* приведены кинетики затухания  $5d-4f$ -люминесценции иона  $Ce^{3+}$  в исследуемых НЧ. Кинетики проявляют немоноэкспоненциальный характер и имеют быструю компоненту в начале затухания. Согласно [26], за быстрый участок спада ответственно тушение за счет передачи энергии экситонам, которые образуются в кристалле  $CeF_3$  при возбуждении светом УФ диапазона, резонансным  $4f-5d$ -переходам ионов  $Ce^{3+}$ . В результате кинетики не могут быть аппроксимированы с помощью затухающей экспоненты. Средние времена жизни люминесценции рассчитаны по формуле (1), результаты представлены в табл. 3.

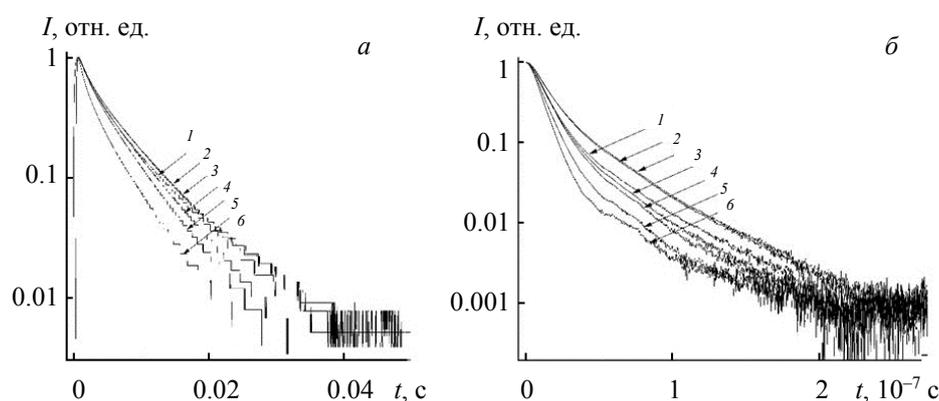


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции в переходах  ${}^5D_4-{}^7F_5$  иона  $Tb^{3+}$  (*a*) и  $5d-4f$  иона  $Ce^{3+}$  (*б*) в НЧ  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  при комнатной температуре;  $x = 0.005$  (1), 0.010 (2), 0.050 (3), 0.100 (4), 0.150 (5), 0.200 (6)

Т а б л и ц а 3. Среднее время жизни люминесценции уровней  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  и нижнего  ${}^2D_{3/2}$  ( $5d$ ) иона  $Ce^{3+}$  в наночастицах  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  при комнатной температуре

$x$	0	0.005	0.01	0.05	0.10	0.15	0.20
${}^5D_4$ иона $Tb^{3+}$							
$t$ , мс	—	$6.0 \pm 1.0$	$6.0 \pm 1.0$	$6.0 \pm 1.0$	$5.5 \pm 0.5$	$5.0 \pm 0.5$	$4.0 \pm 0.5$
${}^2D_{3/2}$ ( $5d$ ) иона $Ce^{3+}$							
$t$ , нс	$21.0 \pm 2.0$	$26.0 \pm 2.0$	$26.0 \pm 2.0$	$19 \pm 2.0$	$18 \pm 2.0$	$15 \pm 2.0$	$13.0 \pm 2.0$

Как видно из табл. 3, среднее время жизни люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в образцах, содержащих 0.5 и 1.0 % ионов  $Tb^{3+}$ , больше, чем в образце  $YF_3-CeF_3$ . Такое поведение времени жизни можно объяснить уменьшением влияния экситонов на распад возбужденного состояния ионов  $Ce^{3+}$ . Ион  $Tb^{3+}$  является ловушкой для дырки со значительной вероятностью связывания [27]. Этот процесс подобен известному ингибирующему образованию центров окраски действию ионов  $Yb^{3+}$  [28, 29] по отношению к зарядам противоположного знака. Далее двухвалентный ион  $Tb$  с высокой вероятностью захватит свободную дырку, так как он обуславливает нескомпенсированный избыточный заряд для кристаллической решетки. Таким образом, экситон либо не будет образован, либо будет разрушен. При этом время жизни люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  уменьшается за счет безызлучательной передачи энергии ионам  $Tb^{3+}$  только при концентрации  $Tb^{3+} > 5$  ат.%. Данные спектров люминесценции позволяют оценить эффективность передачи энергии от  $Ce^{3+}$  к  $Tb^{3+}$  с помощью соотношения интенсивностей люминесценции:

$$k_{ET} = 1 - I^{Ce,Tb} / I^{Ce}, \quad (2)$$

где  $I^{Ce,Tb}$  — интегральная интенсивность люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в образце, соактивированном ионами  $Tb^{3+}$ ;  $I^{Ce}$  — интегральная интенсивность люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в образце, активированном только ионами  $Ce^{3+}$ . В результате расчетов получена эффективность передачи энергии от  $Ce^{3+}$

к  $Tb^{3+}$  в НЧ  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$   $k_{ET}$  ниже порога детектирования, 0.17, 0.20, 0.63, 0.75 и 0.86 при  $x = 0.005, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15$  и  $0.20$  соответственно. Видно, что эффективность передачи значительно возрастает при увеличении концентрации  $Tb^{3+}$  от 0.5 до 10 %, затем изменяется незначительно вплоть до концентрации  $Tb^{3+}$   $x = 0.20$ , при которой составляет 0.86. Для определения механизма передачи энергии в НЧ использовано выражение передачи энергии Декстера для мультипольного взаимодействия и приближения Рейсфельда [30]:

$$I^{Ce} / I^{Ce,Tb} \sim C^{n/3}, \quad (3)$$

где  $C$  — концентрация ионов  $Tb^{3+}$ ;  $n = 6, 8, 10$  соответствует диполь-дипольному, диполь-квадрупольному и квадруполь-квадрупольному взаимодействиям. Экспериментальная зависимость по формуле (3) аппроксимирована методом наименьших квадратов (рис. 4). Лучше всего экспериментальные результаты удастся аппроксимировать при  $n = 6$ , коэффициенте детерминации  $R^2 = 0.988$  [31], т. е. можно утверждать, что основным механизмом передачи энергии в НЧ  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  является диполь-дипольное взаимодействие.

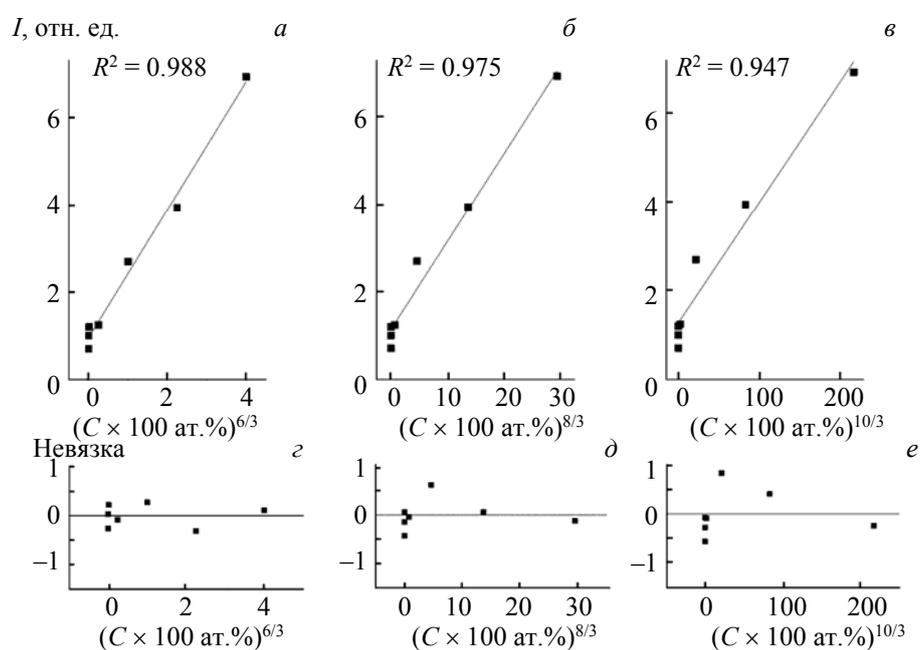


Рис. 4. Зависимость  $I^{Ce} dt / I^{Ce,Tb}$  от  $C^{n/3}$  (а—в) и невязка линейной аппроксимации (г—е),  $n = 6$  (а, г), 8 (б, д), 10 (в, е)

**Заключение.** Ряд кристаллических наночастиц  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$ , содержащих 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 и 20 % ионов  $Tb^{3+}$ , синтезирован методом соосаждения. Размер и морфология полученных наночастиц контролировались с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, что подтвердило кристалличность образцов. Образцы имели эллиптическую форму с размером по большой оси 10—15 нм и демонстрировали постоянный состав и структуру  $CeF_3$ . Химический состав исследован с помощью рентгеновской флуоресценции. Показано, что элементный состав синтезированных образцов соответствует соотношениям компонентов, используемым в процессе синтеза.

Для исследования оптических свойств наночастиц зарегистрированы спектры и кинетики затухания люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  при возбуждении на  $\lambda = 266$  нм. Показано, что передача энергии между ионами  $Ce^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  в наноразмерных кристаллах  $Y_{0.5-x}Ce_{0.5}Tb_xF_3$  при возбуждении в область переходов  $4f-5d$  ионов  $Ce^{3+}$  имеет сложный характер. В кинетиках затухания люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  значительную роль играет передача энергии экситонам, которые образуются в результате УФ возбуждения и появления которых следует ожидать при возбуждении рентгеновским излучением. Появление ионов  $Tb^{3+}$  в составе уменьшает это влияние, и время жизни люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  увеличивается. Показано, что при увеличении концентрации ионов  $Tb^{3+}$  передача энергии от

ионов  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Tb}^{3+}$  становится доминирующим фактором в кинетике затухания люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , причем эффективность этой передачи возрастает. Доказано, что передача энергии между ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в наночастицах твердого раствора  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$  осуществляется по диполь-дипольному механизму. Максимальная эффективность передачи энергии соответствует твердому раствору  $\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.2}\text{F}_3$ . Таким образом, простой метод соосаждения наночастиц из водного раствора позволяет получать перспективные люминофоры или радиосенсибилизаторы  $\text{Y}_{0.5-x}\text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_x\text{F}_3$ , которые могут способствовать активации органических генераторов активных форм кислорода при облучении ионизирующим излучением.

Работа выполнена за счет средств, выделенных Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

- [1] **Raymond B. King, Stephen J. McMahon, Wendy B. Hyland, Suneil Jain, Karl T. Butterworth, Kevin M. Prise, Alan R. Hounsell, Conor K. McGarry.** *Cancer Nanotechnol.*, **8**, N 1 (2017) 3
- [2] **Wei Chen, Jun Zhang.** *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, N 4 (2006) 1159—1166
- [3] **Daniel R. Cooper, John A. Capobianco, Jan Seuntjens.** *Nanoscale*, **10**, N 16 (2018) 7821—7832
- [4] **K. Popovich, L. Procházková, I. T. Pelikánová, M. Vlk, M. Palkovský, V. Jarý, M. Nikl, V. Múčka, E. Mihoková, V. Čuba.** *Radiat. Measur.*, **90** (2016) 325—328
- [5] **Sandhya Clement, Wei Deng, Elizabeth Camilleri, Brian C. Wilson, Ewa M. Goldys.** *Sci. Rep.*, **6** (2016) 19954
- [6] **Miao Wang, Yujun Shi, Guoqing Jiang, Yanfeng Tang.** *Mater. Lett.*, **65**, N 12 (2011) 1945—1948
- [7] **Anees A. Ansari, M. Aslam Manthrammel.** *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.*, **27**, N 1 (2017) 194—200
- [8] **Laércio Gomes, Horácio Marconi da Silva MD Linhares, Rodrigo Uchida Ichikawa, Luis Gallego Martinez, Sonia Licia Baldochi.** *Opt. Mater.*, **54** (2016) 57—66
- [9] **Wenjuan Huang, Mingye Ding, Hengming Huang, Chenfei Jiang, Yan Song, Yaru Ni, Chunhua Lu, Zhongzi Xu.** *Mater. Res. Bull.*, **48**, N 2 (2013) 300—304
- [10] **Anyanee Kamkaew, Feng Chen, Yonghua Zhan, Rebecca L. Majewski, Weibo Cai.** *Acs. Nano*, **10**, N 4 (2016) 3918—3935
- [11] **Alexander B. Shcherbakov, Nadezhda M. Zholobak, Alexander E. Baranchikov, Anastasia V. Ryabova, Vladimir K. Ivanov.** *Mater. Sci. Eng. C*, **50** (2015) 151—159
- [12] **Mykhaylo Yu. Losytskyy, Liliia V. Kuzmenko, Oleksandr B. Shcherbakov, Nikolai F. Gamaleia, Andrii I. Marynin, Valeriy M. Yashchuk.** *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, N 1 (2017) 294
- [13] **Xiaojie Wang, Tianqi Sheng, Zuoling Fu, Wenhao Li, Jung Hyun Jeong.** *Mater. Res. Bull.*, **48**, N 6 (2013) 2143—2148
- [14] **Zhong Sun, Yuebin Li, Xing Zhang, Mingzhen Yao, Lun Ma, Wei Chen.** *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, N 11 (2009) 6283—6291
- [15] **H. Guo.** *Appl. Phys. B*, **84**, N 1-2 (2006) 365
- [16] **M. S. Pudovkin, P. V. Zelenikhin, V. Shtyryeva, O. A. Morozov, D. A. Koryakovtseva, V. V. Pavlov, Y. N. Osin, V. G. Evtugyn, A. A. Akhmadeev, A. S. Nizamutdinov, V. V. Semashko.** *J. Nanotechnology* (2018) 8516498
- [17] **E. M. Alakshin, A. V. Klochkov, E. I. Kondratyeva, S. L. Korableva, A. G. Kiiamov, D. S. Nuzhina, A. A. Stanislavovas, M. S. Tagirov, M. Yu Zakharov, S. Kodjikian.** *J. Nanomaterials* (2016) 7148307
- [18] **Devesh Bekah, Daniel Cooper, Konstantin Kudinov, Colin Hill, Jan Seuntjens, Stephen Bradforth, Jay Nadeau.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **329** (2016) 26—34
- [19] **Chunxia Li, Xiaoming Liu, Piaoping Yang, Cuimiao Zhang, Hongzhou Lian, Jun Lin.** *J. Phys. Chem. C*, **112**, N 8 (2008) 2904—2910
- [20] **Allan Zalkin, D. H. Templeton.** *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, N 10 (1953) 2453—2458
- [21] **A. J. Wojtowicz, M. Balcerzyk, E. Berman, A. Lempicki.** *Phys. Rev. B*, **49**, N 21 (1994) 14880—14895
- [22] **Metz, Philip Werner, Daniel-Timo Marzahl, Ahmad Majid, Christian Kränkel, Günter Huber.** *Laser Photon. Rev.*, **10**, N 2 (2016) 335—344
- [23] **Z. L. Wang, Z. W. Quan, P. Y. Jia, C. K. Lin, Y. Luo, Y. Chen, J. Fang, W. Zhou, C. J. O'Connor, J. Lin.** *Chem. Mater.*, **18** (2006) 2030—2037
- [24] **Marcin Runowski, Stefan Lis.** *J. Alloy. Compound.*, **661** (2016) 182—189

- 
- [25] **Б. Я. Свешников, В. В. Широков.** *Опт. и спектр.*, **12**, № 5 (1962) 576—581
- [26] **C. Pedrini, B. Moine, D. Bouttet, A. N. Belsky, V. V. Mikhailin, A. N. Vasil'ev.** *Chem. Phys. Lett.*, **206**, N 5-6 (1993) 470—474
- [27] **P. Dorenbos, A. J. J. Bos.** *Radiat. Measur.*, **43** (2008) 139—145
- [28] **V. V. Semashko, M. A. Dubinskii, R. Yu. Abdulsabirov, S. L. Korableva, A. K. Naumov, A. S. Nizamutdinov, M. S. Zhuchkv.** *Proc. SPIE*, **4766** (2002) 119—126; doi: 10.1117/12
- [29] **V. V. Semashko, M. A. Dubinskii, R. Yu. Abdulsabirov, A. K. Naumov, S. L. Korableva.** *Conf. Lasers and Electro-Optics Europe-Technical Digest* (2001) № CPD6
- [30] **Guo Bin, Zhi-Wei Zhang, Da-Guo Jiang, Yu-Nong Li, Xin-Yuan Sun.** *J. Lumin.*, **206** (2019) 244—249
- [31] **Э. Б. Ершов.** *Прикл. эконометрика*, № 4 (2008)