

УДК 538.9; 535.376

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

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РЕКОМБІНАЦІЙНУ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЮ НАНОЧАСТИНОК $\text{CaF}_2$

Т.М. Демків<sup>1</sup>, М.О. Чилій<sup>1</sup>, М.П. Дендебера<sup>1</sup>,  
А.С. Пушак<sup>2</sup>, А.П. Васьків<sup>1</sup>, В.В. Вістовський<sup>1</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: [tax.chyliij@gmail.com](mailto:tax.chyliij@gmail.com)

<sup>2</sup> Українська академія друкарства  
вул. Під Голоском 19, 79020 Львів, Україна

Приведено результати досліджень впливу розмірів наночастинок  $\text{CaF}_2$  на інтенсивність їхньої рекомбінаційної люмінесценції при температурах 10 і 300 К. Показано, що за умови зона-зонного збудження втрати енергії збудження на етапі термалізації вільних носіїв заряду залежать від температури. Так інтенсивність свічення автолокалізованих екситонів за кімнатної температури при переході від найбільших до найменших із досліджуваних наночастинок зменшується в приблизно 3,7 раз, в той час як за температури 10 К лише в 1,4 рази. Висунуто припущення, що така відмінність зумовлена зменшенням довжини термалізації носіїв заряду при зменшенні температури.

**Ключові слова:** Автолокалізовані екситони, нанокристали, довжина термалізації електронів

### Вступ

З'ясування особливостей процесів міграції, трансформації енергії, що відбуваються у неорганічних нанокристалах за умови просторового обмеження та збудження їх оптичними та X-квантами є важливим для багатьох задач як фундаментального так і прикладного характеру. Важливість таких досліджень визначається проблемами таких областей науки та техніки як фізика високих енергій, радіаційна фізика, біологія та медицина. Розуміння фізичних процесів, що протікають у нанокристалах як на етапі релаксації високоенергетичних електронних збуджень так і на етапі

випромінювальної релаксації люмінесцентних центрів дає можливість не тільки прогнозувати люмінесцентно-кінетичні властивості наносистем, але і визначати параметри перебігу таких процесів в їх об'ємних аналогах. В останні роки проведено ряд досліджень по впливу розміру наночастинок на їхню рекомбінаційну люмінесценцію [1–4], яка виникає за умови збудження оптичними квантами із енергією більшою ширини забороненої зони кристала або X-променями. Показано, що при зменшенні розмірів наночастинок спостережуване у більшості випадків зменшення інтенсивності їхньої рекомбінаційної люмінесценції зумовлено не тільки гасінням люмінесцентних центрів із поверхневими дефектами, але і втратами енергії збудження на етапі міграції електронів та дірок. Одним із параметрів, що характеризує міграційні втрати є довжина термалізації електронів – відстань, яку долають електрони зони провідності в процесі термалізації. Відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок є одним із визначальних параметрів інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції. Тому вивчення залежностей інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок дозволяє проводити експериментальні оцінки довжини термалізації носіїв заряду. Однак, на сьогодні такі дослідження проводились лише за кімнатної температури. Дослідження таких залежностей при різних температурах дасть інформацію про температурну зміну довжини термалізації вільних носіїв заряду, яка є важливою, зокрема, при розробці криогенних сцинтиляторів. Вивчення впливу температури на особливості рекомбінаційної люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2$  є метою даної роботи.

## 1 Експеримент

Наночастинки  $\text{CaF}_2$  були синтезовані методом хімічного осадження з розчину. Для синтезу наночастинок використовували водно-спиртові (75% етилового спирту) розчини  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{F}$  у еквімолярному відношенні. Етиловий спирт використовується для сповільнення реакції, що обмежує ріст наночастинок. Розчин  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  додавали до розчину  $\text{NH}_4\text{F}$  по крапельно при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Отриману суміш витримували протягом 30 хвилин для повного завершення хімічної реакції. У результаті утворювався білий осад. Для відокремлення осаду від залишків реакції отриману суміш багаторазово центрифугували і відмивали дистильованою водою. Для подальшого висушування отримані наночастинки поміщали у вакуумну камеру. В результаті такого синтезу було отримано наночастинки найменшого розміру. Для отримання ряду наночастинок різного розміру їх відпалювали протягом 2 годин за температури 200°C, 400°C, 600°C та 800°C.

Параметри кристалічної структури наночастинок різного розміру вивчали за допомогою методів рентгенівської дифракції. Середні розміри наночастинок визначали за допомогою оцінки ширини дифракційних піків та використання співвідношення Шеррера (Scherrer). У результаті синтезу та температурного відпалу було отримано порошкові зразки наночастинок із середніми розмірами 25, 36, 60, 106 та 124 нм.

Вимірювання спектрів збудження люмінесценції, спектрів люмінесценції та кінетики загасання наночастинок при збудженні синхротронним випромінюванням про-

водили на станції SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина). Детальний опис установки приведено в роботі [5].

## 2 Результати та обговорення

При збудженні квантами світла в ділянці оптичного створення екситона ( $h\nu_{36} = 11,25$  еВ,  $\lambda_{36} = 110$  нм) в наночастинках  $\text{CaF}_2$  різного розміру проявляється смуга люмінесценції із максимумом в області  $\lambda_{\text{люм}} = 300$  нм ( $E_{\text{люм}} = 4,13$  еВ). На рис.1. представлено спектри люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2$  різного розміру при збудженні в області прямого оптичного створення екситонів за температур 300 К (а) та 10 К (б). Положення цієї смуги люмінесценції збігається із положенням смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалі  $\text{CaF}_2$  [6]. Смуга люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2$  містить дві  $\sigma$ - і  $\pi$ -компоненти випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ). За кімнатної температури спостерігається лише випромінювання  $\pi$ -компоненти АЛЕ. При пониженні температури проявляється випромінювання  $\sigma$ -компоненти АЛЕ. Інтенсивність люмінесценції за температури 10 К є в декілька разів більшою ніж інтенсивність випромінювання АЛЕ за температури 300 К. Це пов'язано з тим що при пониженні температури енергія коливань ґратки також зменшується, що зменшує імовірність безвипромінювальної релаксації АЛЕ.

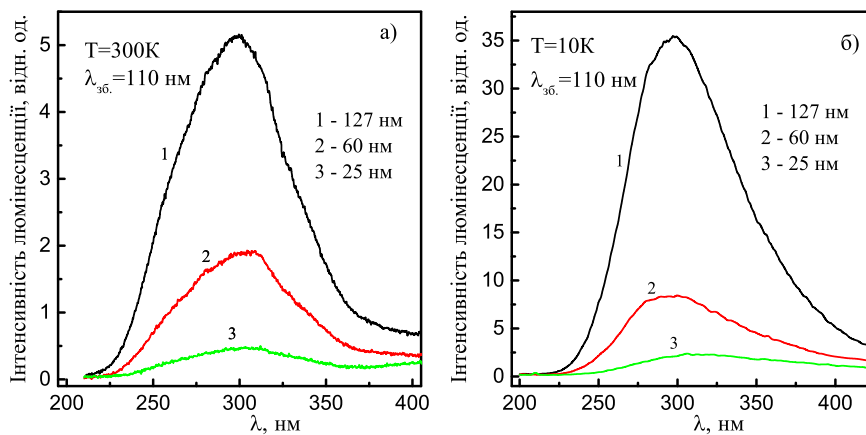


Рис. 1: Спектри люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2$  різних розмірів за збудження квантами синхротронного випромінювання енергією  $h\nu_{36} = 11,25$  еВ: а –  $T=300$  К, б –  $T=10$  К.

Спектри збудження наночастинок  $\text{CaF}_2$  різного розміру за температур 300 К та 10 К представлено на рис.2. Структура спектрів збудження люмінесценції АЛЕ для наночастинок  $\text{CaF}_2$  є подібною до структури спектрів збудження монокристалічних зразків  $\text{CaF}_2$  [7]. В спектрі збудження доцільно виділити ділянку оптичного створення екситонів (частина спектра в діапазоні  $h\nu < E_g$ ) та ділянку зона-зонного поглинання, де має місце утворення електрон-діркових пар ( $E_g < h\nu < 2E_g$ ). Детальніше структура спектрів збудження люмінесценції наночастинок  $\text{CaF}_2$  описана в роботі [1].

Як можна побачити зі спектрів збудження при зменшенні розмірів наночастинок темпи падіння інтенсивності люмінесценції є різні для різних енергій – області прямого оптичного ( $\sim 11$  eV) та області рекомбінаційного створення екситонів ( $> 12$  eV). Це пов'язано з тим, що при прямому оптичному створенні екситона ( $h\nu \leq E_g$ ) втрачає енергію збудження можливі лише завдяки внутрішньоцентровому гасінні. При збільшенні енергії збудження до внутрішньоцентрового гасіння додається гасіння на етапі міграції електронних збуджень. Електрони і дірки утворені в результаті зона-зонного поглинання отримують надлишкову кінетичну енергію і зазнають термалізації на фонах ґратки до досягнення дна зони провідності (або вершини валентної зони для дірок). Після етапу термалізації вони можуть утворювати екситони. У випадку коли довжина термалізації є співмірною з розмірами наночастинок електрони можуть досягати поверхні наночастинок і релаксувати там не утворюючи екситони. Це відповідно призводить до зниження інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції [1].

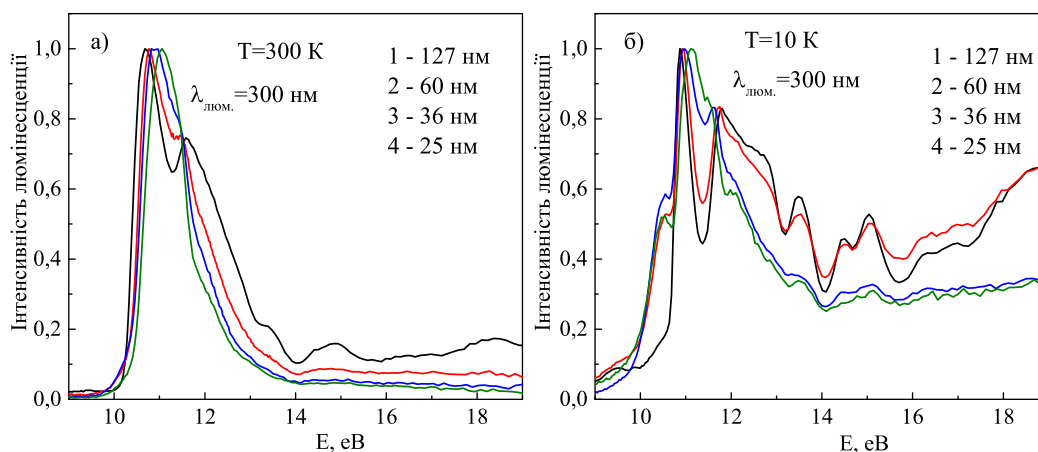


Рис. 2: Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ в наночастинках  $\text{CaF}_2$  різного розміру за температур  $T = 300$  К (а) та  $T = 10$  К (б)

Важливо є те, що зменшення інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок при зменшенні їхніх розмірів є різним для різних температур. На рис.2 спектри збудження люмінесценції АЛЕ пронормовано на інтенсивність люмінесценції за умови поглинання світла в екситонній смужі. Таке представлення дозволяє вилучити з розгляду процесу гасіння люмінесценції за рахунок безвипромінювального розпаду АЛЕ і отримувати із порівняння кривих в області зона-зонного поглинання, інформацію щодо втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Як видно з рис.2, за температури 300 К гасіння в ділянці утворення електрон-діркових пар ( $E_g \leq h\nu \leq 2E_g$ ) є більшим ніж при температурі 10 К. Інтенсивність свічення АЛЕ за кімнатної температури при переході від найбільших до найменших наночастинок в досліджуваному ряді зменшується приблизно в 3,7 разів, в той час як за температури 10 К лише в 1,4 рази. Ми пов'язуємо це зі зменшенням довжини термалізації електронів при понижених температурах. Зменшення довжини термалізації при

пониженні температури зменшує втрати енергії збудження у наночастинках малого розміру.

Скорочення довжини термалізації при понижених температурах зумовлено наступним фактором. При зменшенні температури кількість фононів ґратки зменшується і електрон за температури 10 К, в процесі електрон-фононного розсіювання, може лише віддати свою енергію ґратці, створюючи фонон. У той час за кімнатної температури кількість фононів в кристалі значна і є ймовірність, що електрон в процесі розсіювання не віддасть енергію ґратці, створивши новий фонон, а поглине його, тим самим збільшивши свою кінетичну енергію. Внаслідок цього довжина термалізації електронів за високих температур є більшою за довжину термалізації при низьких температурах.

## Підсумок

З'ясовано особливості гасіння рекомбінаційної люмінесценції автолокалізованих екситонів наночастинок  $\text{CaF}_2$  за різних температур. Показано, що за умови зонного збудження квантами синхротронного випромінювання зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок  $\text{CaF}_2$  за низьких температур є слабшим, ніж за кімнатної температури, що зумовлено скороченням довжини термалізації вільних носіїв заряду при зниженні температури. Експериментальні результати щодо залежностей інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок за низьких температур дають інформацію про температурну зміну довжини термалізації електронів, яка є важливою, зокрема, для розробки криогенних сцинтиляційних матеріалів.

## Список використаної літератури

1. *Vistovsky V.V.* Relaxation of electronic excitations in  $\text{CaF}_2$  nanoparticles / V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovich, N.E. Mitina [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2012. — Vol. 112, 024325. doi:10.1063/1.4739488
2. *Vistovsky V.V.* Self-trapped exciton and core-valence luminescence in  $\text{BaF}_2$  nanoparticles / V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovich, Y.M. Chornodolsky [et al.] // *J. Appl. Phys.* — 2013. — Vol. 114, 194306. doi:10.1063/1.4831953
3. *Vistovsky V.* Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size / V. Vistovsky, Y. Chornodolsky, A. Gloskovskii [et al.] // *Radiat. Meas.* - 2016. — Vol. 90. — P. 174–177. doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.010
4. *Vistovsky V.* Luminescent properties of  $\text{LuPO}_4\text{-Pr}$  and  $\text{LuPO}_4\text{-Eu}$  nanoparticles / V. Vistovsky, T. Malyi, A. Vas'kiv [et al.] // *J. Lumin.* — 2016. — Vol. 179. — P. 527–532. doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.064
5. *Zimmerer G.* SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // *Radiat. Meas.* — 2007. — Vol. 42. — P. 859–864. doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.050

6. *Becker J.* Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals / J. Becker, M. Kirm, V. Kolobanov, V. Makhov // *Electrochem. Soc. Proc.* — 1998. — Vol. 98. — P. 415–420.
7. *Aleksandrov Y.M.* Exciton and electron-hole mechanisms for electronic excitation multiplication in alkaline earth fluoride crystals / Y.M. Aleksandrov, V.N. Makhov, T.I. Syrejschchikova, M.N. Yakimenko // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* — 1987. — Vol. 251. — P. 158–160. doi:10.1016/0168-9002(87)90588-2

Стаття надійшла до редакції 22.03.2017  
прийнята до друку 15.06.2017

### Influence of temperature on the recombination luminescence of CaF<sub>2</sub> nanoparticles

T. Demkiv<sup>1</sup>, M. Chylii<sup>1</sup>, M. Dendebera<sup>1</sup>, A. Pushak<sup>2</sup>,  
A. Vas'kiv<sup>1</sup>, V. Vistovskyi<sup>1</sup>, A. Voloshinovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv,  
8 Kyryla i Mefodiya St., 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: max.chyliij@gmail.com*

<sup>2</sup> *Ukraine Academy of Printing,  
19 Pid Goloskom Str., 79020 Lviv, Ukraine*

The results of studies on the influence of sizes of CaF<sub>2</sub> nanoparticles on their recombination luminescence intensity at temperatures of 10 and 300 K are presented. The dependence of energy loss of free charge carriers under band-to-band excitation at the stage of thermalization on the temperature is shown. Therefore, the intensity of the self-trapped excitons luminescence at room temperature decreases in 3.7 times with decreasing nanoparticle size from 127 to 25 nm, while at the temperature of 10 K the intensity of luminescence decreases only in 1.4 times. We assume that such difference is caused by the decrease of thermalization length of charge carriers with decreasing temperature.

**Key words:** Self-trapped excitons, nanocrystals, electron thermalization length

**Влияние температуры на рекомбинационную люминесценцию наночастиц  $\text{CaF}_2$**

**Т.М. Демків<sup>1</sup>, М.О. Чилий<sup>1</sup>, М.П. Дендебера<sup>1</sup>,  
А.С. Пушак<sup>2</sup>, А.П. Васьків<sup>1</sup>, В.В. Вистовский<sup>1</sup>,  
А.С. Волошиновский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: [tax.chylij@gmail.com](mailto:tax.chylij@gmail.com)

<sup>2</sup> Украинская академия печати,  
ул. Под Голоском 19, 79020 Львов, Украина

Приведены результаты исследований влияния размеров наночастиц  $\text{CaF}_2$  на интенсивность их рекомбинационной люминесценции при температурах 10 и 300 К. Показано, что при зона-зонном возбуждении потери энергии возбуждения на этапе термализации свободных носителей заряда зависят от температуры. Так интенсивность свечения автолокализованных экситонов при комнатной температуре при переходе от крупнейших до мельчайших изучаемых наночастиц уменьшается в примерно 3,7 раза, в то время как при температуре 10 К только в 1,4 раза. Выдвинуто предположение, что такое различие обусловлено уменьшением длины термализации носителей заряда при уменьшении температуры.

**Ключевые слова:** Автолокализованные экситоны, нанокристаллы, длина термализации электронов