

УДК 538.9; 535.376

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

МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ВІД РОЗМІРУ НАНОЧАСТИНОК MeF_2 (Me=Ba, Ca, Sr)

В.В. Вістовський¹, Я.М. Чорнодольський¹,
М.О. Чилій¹, В.Б. Гевик², С.В. Сиротюк³,
А.П. Васьків¹, А.В. Жишків¹,
А.С. Волошиновський¹

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

² Івано-Франківський національний технічний університет нафти
і газу, вул. Карпатська, 15, 76019 Івано-Франківськ, Україна

³ Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери 12, 79013 Львів, Україна

Запропоновано метод моделювання залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок, який базується на припущенні, що вклад у рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок дають лише ті носії заряду, які в процесі термалізації не досягнули приповерхневого шару наночастинок. На основі даної моделі розраховано теоретичні залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок MeF_2 (Me=Sr, Ba, Ca). Виявлено якісну кореляцію отриманих кривих із експериментальними дослідженнями розмірної залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції відповідних наночастинок. Це підтверджує, що основною причиною різкого зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок є співмірність довжини термалізації електронів із розмірами наночастинок. Оцінено середні довжини термалізації електронів, які становлять 48, 68 та 84 нм для CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 , відповідно.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, довжина термалізації електрона, нанокристали

Вступ

Дослідження залежності люмінесцентних параметрів наночастинок від їх розміру викликані можливістю використання наночастинок у якості люмінесцентних біоміток, наносцинтиляторів для радіотерапії, композитних наноструктурованих сцинтиляторів. На сьогодні встановлено загальну тенденцію зменшення інтенсивності власної та домішкової люмінесценції наночастинок при зменшенні їх розмірів [1–4]. Цей ефект пояснюють безвипромінювальною релаксацією люмінесцентних центрів внаслідок взаємодії із поверхневими дефектами. Однак, падіння інтенсивності люмінесценції наночастинок при зменшенні їх розміру, за умови внутріцентрального збудження, не є таким відчутним як у випадку зона-зонного чи рентгенівського збудження. Коли енергія збудження передається до центрів люмінесценції за допомогою вільних носіїв заряду, тоді з'являється новий канал безвипромінювальної релаксації: утворені вільні носії заряду можуть досягати поверхні наночастинок, де в них є можливість передати енергію збудження дефектам поверхні або покинути наночастинку. Це призводить до різкої залежності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок. Експериментальні залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) показано на рис. 1. На рисунку видно, що для наночастинок розміром менше 40 нм рентгенолюмінесценція практично відсутня. В той же час при оптичному збудженні в екситонних смугах поглинання наночастинок MeF_2 навіть найменших розмірів володіють досить інтенсивною люмінесценцією автолокалізованих екситонів [1, 2].

Імовірність досягнення поверхні вільними носіями заряду визначається відношенням довжини термалізації (відстані, яку проходить електрон чи дірка в процесі термалізації) до розміру наночастинок. Оскільки, довжина термалізації дірок є досить малою (порядку 3 нм [5]), то визначальною для проходження сцинтиляційного процесу у наночастинках вважають довжину термалізації електронів. Тобто припускається, що вільні електрони, утворені в результаті поглинання рентгенівського кванта, можуть створити люмінесцентні центри у збудженому стані тільки у випадку, якщо їх процес термалізації завершиться в об'ємі наночастинок. Коли ж електрон досягне поверхні наночастинок, тоді він не призведе до появи кванта люмінесценції.

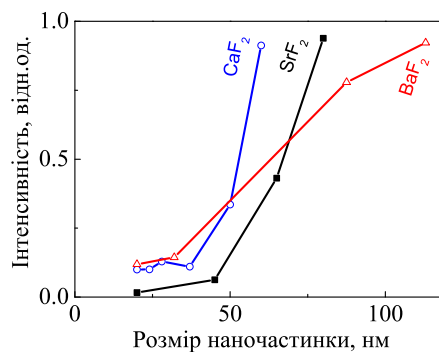


Рис. 1: Залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів від розмірів для наночастинок CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 . $T = 300 \text{ K}$

Для перевірки такої гіпотези в роботі зроблено спробу промоделювати залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру для наночастинок MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Процес моделювання містить три етапи: а) моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями; б) розрахунок розподілу електронів за довжинами термалізації; в) розрахунок теоретичних залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок.

1 Розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями

Поглинання рентгенівського кванта чи гама-кванта іонізуючого випромінювання твердими тілами відбувається за механізмом фотоэффекту, тобто в результаті утворюється високоенергетичний електрон, кінетична енергія якого є різницею енергій поглинутого кванта та енергії іонізації іона, яка залежить від оболонки з якої був вибитий первинний фотоелектрон. Якщо фотоелектрон походить із остовних оболонок, то утворена в остовній зоні дірка зазнає релаксації, зазвичай, за Оже-механізмом або через випромінювання вторинного високоенергетичного фотона, поглинання якого також призводить до появи високоенергетичного електрона. Тобто, на першому етапі сцинтиляційного процесу, внаслідок поглинання рентгенівського чи гама-кванта, в зоні провідності матеріалу з'являються один або декілька електронів із сумарною кінетичною енергією близькою до енергії поглинутого кванта. Різниця між енергією поглинутого кванта та сумарною кінетичною енергією первинних електронів визначається втратами на іонізацію атомів. Вона складає величину порядку одного-декількох значень ширини забороненої зони кристала (E_g), залежно від кількості утворених первинних електронів. На другому етапі сцинтиляційного процесу первинні фотоелектрони розмінюють кінетичну енергію внаслідок електрон-електронного розсіювання, утворюючи в зоні провідності вторинні електрони (електрон-діркові пари) або плаزمони, які в свою чергу розпадаються із утворенням електрон-діркових пар. Такий процес помноження електронних збуджень відбуватиметься доки кінетична енергія усіх електронів, які опинились в зоні провідності, не буде меншою за E_g . Електрони з кінетичною енергією $E_k < E_g$ (вторинні електрони) не здатні утворювати нові електронні збудження і їх подальша релаксація відбувається внаслідок процесу електрон-фононного розсіювання – термалізації.

Оскільки, довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії вторинного електрона, то для розрахунку розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації необхідно отримати розподіл вторинних електронів за їх кінетичними енергіями. Як вже згадувалось, кінетична енергія вторинних електронів лежить в діапазоні $[0, E_g]$. Однак, розподіл електронів за енергіями в межах даного діапазону не є рівномірним. Частка електронів із малими кінетичними енергіями є більшою. Нерівномірність розподілу є спричинена особливостями електрон-електронного розсіювання на кінцевому етапі процесу, коли розсіювання зазнають електрони, кінетична енергія яких дещо перевищує ширину забороненої зони матеріалу E_g . Розглянемо цей випадок детальніше. Внаслідок кожного елементарного процесу електрон-електронного розсіювання частина кінетичної енергії налітаючого

електрона витрачається на іонізацію вторинного електрона, решта – на кінетичну енергію розсіяного електрона та електрона на якому відбулось розсіювання. Втрати на іонізацію становлять величину щонайменше E_g і набувають цієї граничної величини за умови, що електрон, на якому відбулось розсіювання, знаходився на вершині валентної зони. Тому максимальне значення сумарної кінетичної енергії розсіяного і вторинного електрона (який попадає в результаті розсіювання в зону провідності) є мінімум на E_g меншим кінетичної енергії налітаючого електрона до процесу розсіювання. Припустимо, що сумарна кінетична енергія розподіляється між цими електронами випадково. Тоді, при розсіюванні електрона із кінетичною енергією $2E_g$, утворений вторинний електрон може володіти кінетичною енергією в діапазоні $[0; E_g]$. Якщо ж кінетична енергія первинного електрона становить, наприклад, $1,5E_g$, то кінетична енергія розсіяного електрона може бути лише в діапазоні $[0; 0,5E_g]$. У результаті в розподілі вторинних електронів переважають електрони з малими кінетичними енергіями. Аналітичну оцінку даного розподілу, отриману для випадку вузької валентної зони та рівномірної густини електронних станів в зоні провідності [6, 7], виражає співвідношення:

$$n(E_{e0}) = e^{-2C} \left[1 + \left(1 - \frac{E_{e0}}{E_g}\right) \int_0^{\infty} e^{\left(1 - \frac{E_{e0}}{E_g}\right)z} (1 - e^{2Ei(-z)}) dz \right], \quad (1)$$

де постійна $C = 0,5772$, а $Ei(z)$ – інтегральна показникова функція. Приклад розрахунку функції $n(E_{e0})$ для кристалу з $E_g = 8,5$ еВ представлено на рис. 2.

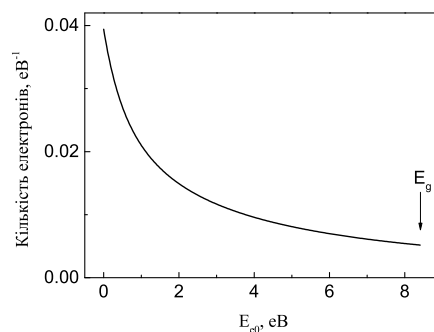


Рис. 2: Вигляд нормованої функції розподілу вторинних електронів у зоні провідності за кінетичними енергіями.

Однак, така функція добре описує розподіл електронів за кінетичними енергіями лише для кристалів із вузькою валентною зоною, тобто вона враховує тільки розсіювання первинних електронів на електронах, що знаходяться у вершині валентної зони. Також ця залежність не враховує вплив густини електронних станів зони провідності та валентної зони. На нашу думку саме густина станів у зоні провідності повинна мати значний вплив на даний розподіл. Тому ми промодельовали розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями методом Монте-Карло із врахуванням густини електронних станів. Метод Монте-Карло широко використовується у моделюванні сцинтиляційного процесу, зокрема для симуляції нелінійності

світлового сцинтилятора від енергії реєстрованих квантів іонізуючого випромінювання [8–12].

Оскільки, головний вплив на форму розподілу електронів за кінетичними енергіями має кінцевий етап помноження електронів, де кінетична енергія електрона який зазнає розсіювання є в діапазоні $[E_g, 3E_g]$, то нами брались до уваги лише процеси розсіювання на електронах валентної зони. Неврахування процесів іонізації гарячими електронами остовних станів вносить незначну похибку в кінцевий розподіл вторинних електронів за енергіями, крім того, переріз розсіювання на остовних електронах є на порядок менший за такий для розсіювання на валентних. Він відіграє роль лише на перших етапах помноження електронних збуджень, коли первинні фотоелектрони володіють кінетичною енергією достатньою для іонізації остовних станів [8].

Згідно описаного вище, моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями проводилось в такий спосіб. Нехай в результаті поглинання рентгеновського кванта утворився первинний фотоелектрон із кінетичною енергією близькою до енергії поглинутого кванта (наприклад 20 кеВ). Далі розглядається розмін енергії даного електрона. Вважається, що він зазнає розсіювання на електроні валентної зони. Енергетична глибина з якої вибивається електрон валентної зони вибирається випадково, але із врахуванням густини електронних станів валентної зони. Тобто, функція густини енергетичних станів валентної зони відіграє роль функції розподілу імовірності для енергетичного положення електрона на якому відбувається розсіювання. Кінетичні енергії первинного електрона та електрона, який в результаті розсіювання переходить в зону провідності, повинні задовільняти енергетичний баланс процесу розсіювання:

$$E_0 = E_{ion} + E_1 + E_2, \quad (2)$$

де E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіювання (первинний електрон); E_{ion} – енергія, що затрачається на іонізацію вторинного електрона ($E_{ion} = E_g + E_{v1}$, де E_{v1} – енергетична глибина з якої вибито електрон); E_1 та E_2 – кінетичні енергії первинного та вторинного електронів після розсіювання (рис. 3).

Розподіл кінетичної енергії між електронами після розсіювання (величини E_1 та E_2) в процесі моделювання визначався в два етапи. На першому етапі генерувалась для кінетичної енергії електрона, який зазнає розсіювання, (E_1) випадкова енергія із діапазону $[0, E_0 - E_{ion}]$. Якщо згенерована випадкова величина кінетичної енергії була більша за E_g , то вона вибиралась за величину E_1 . Якщо ж згенерована величина енергії попадала в діапазон кінетичних енергій $[0, E_g]$, для якого є розрахована густина станів зони провідності, то для E_1 генерувалась нова величина, із врахуванням густини електронних станів як функції розподілу густини імовірності. У такому підході вважається, що густина електронних станів зони для великих енергій є рівномірною. Кінетична енергія електрона, який виникає в зоні провідності в результаті розсіювання, розраховувалась із співвідношення (2).

Описаний алгоритм дозволяє змоделювати одиничний акт електрон-електронного розсіювання. В залежності від того чи отримані значення кінетичних енергій вторинних електронів E_1 та E_2 є більшими або меншими за ширину забороненої зони кристала E_g , вторинні електрони є здатні чи не здатні для подальшого помноження електронних збуджень. Для електронів, у яких кінетична енергія

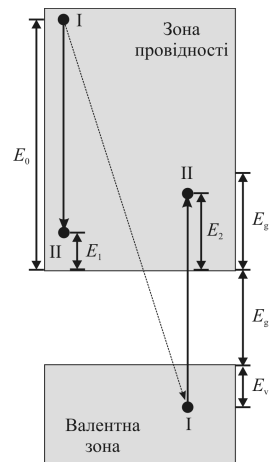


Рис. 3: Схема процесу електрон-електронного розсіювання. Позначення: I – енергетичні положення первинного і вторинного електронів до розсіювання; II – їх положення після процесу розсіювання; E_g – ширина забороненої зони кристала; E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіювання (первинний електрон); E_{v1} – енергетична глибина з якої вибито електрон; E_1 та E_2 – кінетичні енергії первинного та вторинного електронів після розсіювання

є достатньою для іонізації, знову розглядається процес електрон-електронного розсіювання. Алгоритм працює до тих пір доки кінетична енергія усіх вторинних електронів не стане меншою за E_g . В результаті ми отримуємо набір кінетичних енергій вторинних електронів у діапазоні $[0, E_g]$, який визначає їх розподіл за кінетичними енергіями. Для отримання плавної кривої розподілу моделювання проводиться багато раз. Наприклад, для фотоелектронів із початковою кінетичною енергією 20 кеВ, для отримання плавної кривої розподілу програма повторює моделювання процесу помноження електронів 200 раз, накопичуючи розподіл електронів за енергіями. Про коректність процесу моделювання свідчить узгодження розподілу, отриманого для випадку рівномірної густини електронних станів і нульової ширини валентної зони (рис. 4, крива 1) із розподілом, який отримують із співвідношення (1) (рис. 4). Рисунок 4 також демонструє вплив ширини валентної зони на розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями. Як видно з рисунка врахування енергетичної ширини валентної зони збільшує у розподілі вклад низькоенергетичних електронів (рис. 4, криві 2-5). Така корекція розподілу за кінетичними енергіями призведе до зменшення середньої довжини термалізації вторинних електронів. Тому врахування ширини валентної зони є важливим.

Враховуючи в процесі моделювання густини електронних станів валентної зони та зони провідності (рис. 5, криві 2) отримуємо структуру розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями (рис. 5, криві 1). Дані криві отримано за таких параметрів: енергія поглинутих рентгенівських квантів – 20 кеВ (середня енергія рентгенівських квантів для джерела, яке використовувалось у експериментах представлених на рис. 1). Ширина забороненої та валентної зон кристалів BaF_2 , SrF_2 та CaF_2 бралася з експериментальних даних [14] (табл. 1). У розрахунках використо-

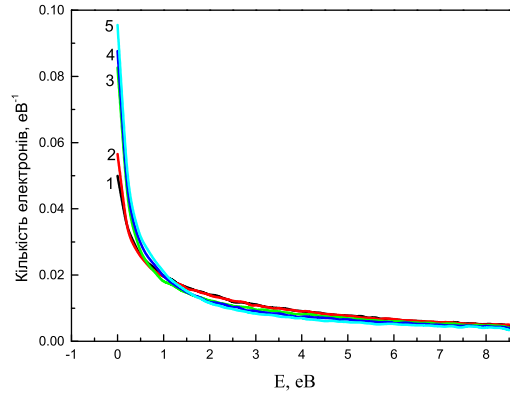


Рис. 4: Результати моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями у випадку рівномірної густини електронних станів у валентній зоні і зоні провідності. Криві отримано для різних значень ширини валентної зони кристала: 1 – 0 eV; 2 – 0,5 eV; 3 – 3,0 eV; 4 – 6,0 eV; 5 – 7,5 eV.

увались густини електронних станів для кристалів MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) отримані із відповідних зонних енергетичних структур, які було представлено в роботі [20]. Порівнюючи отримані розподіли (рис. 5, криві 1) із такими для випадку рівномірної густини електронних станів (рис. 4) видно, що структура піків розподілу зумовлена впливом густини електронних станів зони провідності, а вплив густини станів валентної зони носить опосередкований характер.

2 Розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації

На даний час досить добре розроблена теорія, необхідна для оцінки довжини термалізації електронів. Так для розрахунку середньої довжини термалізації електронів із кінетичною енергією E_{e0} при розсіюванні на поздовжніх оптичних фонах, використовують співвідношення:

$$l_{e,LO}^2(E_{e0}) = \frac{8}{9} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^*/m_0} \right)^2 \tanh \left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T} \right) \cdot \left(\frac{E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}} \right)^3 / \ln \left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}} \right), \quad (3)$$

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність ($\tilde{\varepsilon}^{-1} \equiv \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}^{-1}$, ε_∞ – оптична діелектрична проникність, ε_{st} – статична діелектрична проникність), m_e^* – ефективна маса електрона, m_0 – маса електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фонових [7].

Слід відзначити, що формула (3) враховує лише наявність у матеріалі однієї вітки оптичних фонових. У випадку декількох частот оптичних фонових розрахунок середньої довжини термалізації електронів суттєво ускладнюється. Однак, як показує симуляція формування довжини термалізації для випадку наявності декількох фонових частот визначальну роль відіграють фони найбільшої енергії [13].

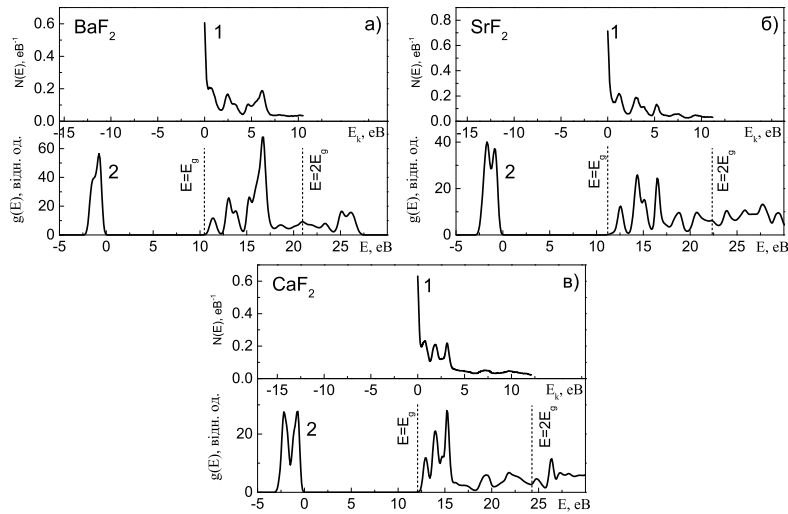


Рис. 5: Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями (криві 1) для кристалів BaF_2 (а), SrF_2 (б), та CaF_2 (в) із врахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (криві 2)

Формула (3) дозволяє оцінити лише середню довжину термалізації електронів зони провідності із певною кінетичною енергією. Для отримання розподілу електронів за довжинами термалізації використовують гаусівську функцію (у сферичних координатах) дисперсією якої є середня довжина термалізації електронів $l_{e,LO}$ [13]:

$$f(r, l_{e,LO}^2(E_{e0})) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{e,LO}^3(E_{e0})} \exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{e,LO}^2(E_{e0})}\right) \quad (4)$$

Використовуючи отримані вище розподіли за кінетичними енергіями в діапазоні $[0, E_g]$ (функції $n(E_{e0})$) отримаємо для кристалів MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) розподіли вторинних електронів за довжинами термалізації проінтегрувавши функцію $f(r, l_{e,LO}^2(E_{e0}))$ помножену на функцію $n(E_{e0})$:

$$F(r) = \int_0^{E_g} f(r, l_{e,LO}^2(E_{e0})) n(E_{e0}) dE_{e0}. \quad (5)$$

Для розрахунку інтеграла (5) необхідно розраховувати середню довжину термалізації для електронів певної кінетичної енергії $l_{e,LO}(E_{e0})$ за співвідношенням (3), яке вимагає значення фізичних параметрів матеріалів, що наведені в таблиці 1. Результати моделювання показано на рис. 6. На рисунку видно, що довжина термалізації електронів зростає у ряді $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 \rightarrow \text{BaF}_2$. Середня довжина термалізації вторинних електронів, отримана як математичне очікування із даних розподілів, складає 48, 68 та 84 нм для CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 , відповідно.

Табл. 1: Оптичні та сцинтиляційні параметри кристалів MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$): E_g – ширина забороненої зони; ΔE_v – ширина валентної зони; m^*/m_0 – відношення ефективної маси до маси електрона, n – показник заломлення, $\varepsilon_\infty = n^2$ – оптична діелектрична проникність, ε_{st} – статична діелектрична проникність, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність ($\tilde{\varepsilon}^{-1} \equiv \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}^{-1}$), $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія поздовжніх оптичних фононів

	E_g , eV	ΔE_v , eV	m^*/m_0	n	ε_∞	ε_{st}	$\hbar\Omega_{LO}$, eV
CaF_2	12,1	3,2 [14]	0,6655 [20]	1,436 [15]	2,063	6,81 [16]	0,0574 [17]
SrF_2	11,2	2,8 [14]	0,6029 [20]	1,440 [18]	2,076	6,51 [19]	0,0464 [17]
BaF_2	10,5	2,5 [14]	0,5823 [20]	1,477 [18]	2,184	7,33 [19]	0,0404 [17]

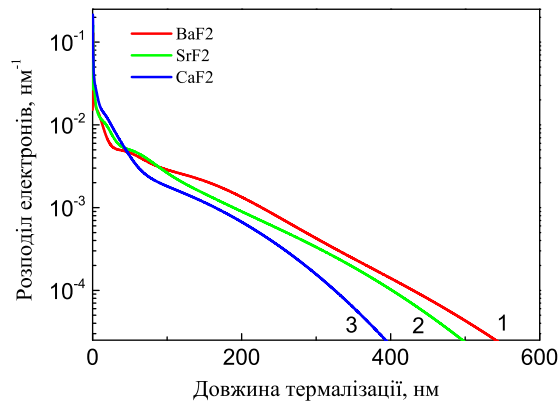


Рис. 6: Розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації. Криві: 1 – BaF_2 ; 2 – SrF_2 ; 3 – CaF_2 .

3 Розрахунок залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок

Змодельємо залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок вважаючи, що основною причиною гасіння їх рентгенолюмінесценції є співмірність довжини термалізації вторинних електронів в зоні провідності, які володіють кінетичною енергією в діапазоні $[0, E_g]$ та розміру наночастинок. Термалізація таких електронів відбувається внаслідок електрон-фононного розсіювання. Вважатимемо, що утворення екситонів чи рекомбінація із домішковими центрами відбувається лише для повністю термалізованих електронів (із кінетичною енергією рівною енергії коливальних ґратки). Далі зробимо припущення, якщо в процесі термалізації електрон досягне поверхні наночастинок, тоді його релаксація відбудеться безвипромінювально, наприклад, за участю поверхневих дефектів. Відстань, яку проходить електрон в процесі термалізації називатимемо довжиною термалізації.

Для розрахунку залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їх розміру знайдемо імовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона утвореного на відстані d від центра наночастинок радіуса R ($R > d$). Нехай функція $l(r)$ задає розподіл довжин термалізації для вторинних електронів

в зоні провідності, що володіють кінетичною енергією в діапазоні $[0, E_g]$, а l_m – максимальне значення довжини термалізації. Сферу радіуса l_m побудовану із центром в точці утворення вторинного електрона називатимемо “сферою термалізації”. Вважатимемо форму наночастинок сферичною. Тоді імовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона визначатиметься областю перетину сфери термалізації та сферичної наночастинок. Іншими словами, нам необхідно знайти яка частина сфери термалізації знаходиться всередині наночастинок із врахуванням “неоднорідності” сфери термалізації, яка визначається функцією $l(r)$. Якщо проводити аналогію між розподілом $l(r)$ та густиною матеріалу, то шукатимемо імовірність випромінювальної релаксації вторинного електрона $P(R, d)$ як відношення “маси” частини сфери термалізації m , що знаходиться всередині наночастинок до “маси” всієї сфери термалізації m_0 .

Різні випадки взаємного розміщення сферичної наночастинок та сфери термалізації показано на рис. 7.

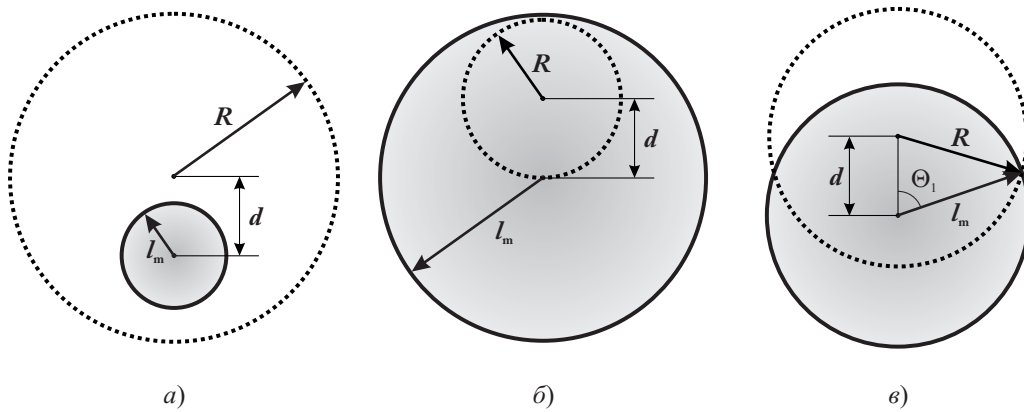


Рис. 7: Можливі випадки взаємного розміщення сферичної наночастинок та сфери термалізації в залежності від значень параметрів d , l_m , та R : а) сфера термалізації знаходиться в межах наночастинок; б) наночастинок повністю у сфері термалізації; в) проміжний випадок

Виходячи із вищесказаного, імовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона утвореного на відстані d від центра наночастинок радіуса R можна отримати за співвідношеннями приведеними нижче. Інтегрування проводиться у сферичних координатах, початок яких суміщено із центром сфери термалізації:

а) $d + l_m < R$ – сфера термалізації знаходиться повністю в наночастинок $\Rightarrow P(R, d) \equiv 1$;

б) $R + d < l_m$ – наночастинок знаходиться повністю в сфері термалізації

$$P(R, d) = \frac{\int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{d \cos(\theta) + \sqrt{d^2 \cos^2(\theta) + R^2 - d^2}} l(r) r^2 dr}{\int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{l_m} l(r) r^2 dr}$$

в) сфера термалізації містить лише частину наночастинки

$$P(R, d) = \frac{\int_0^{\theta_1} \sin(\theta) d\theta \int_0^{l_m} l(r) r^2 dr}{\int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{l_m} l(r) r^2 dr} +$$

$$+ \frac{\int_{\theta_1}^{\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{d \cos(\theta) + \sqrt{d^2 \cos^2(\theta) + R^2 - d^2}} l(r) r^2 dr}{\int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{l_m} l(r) r^2 dr}$$

де $\theta_1 = \arccos\left(\frac{d^2 + l_m^2 - R^2}{2dl_m}\right)$.

Знаючи імовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R , розраховуємо імовірність випромінювання цілої наночастинки $P(R)$ проінтегрувавши $P(R, d)$ по її об'єму та розділивши на її об'єм. В сферичній системі координат, із початком відліку в центрі наночастинки отримуємо:

$$P(R) = \frac{4\pi \int_0^R d^2 P(R, d) dd}{\frac{4}{3}\pi R^3}$$

У нашій моделі випромінювальної релаксації зазнають лише ті вторинні електрони, які після процесу термалізації не залишаються в об'ємі наночастинки. Функція $P(R)$ визначатиме залежність інтенсивності випромінювання наночастинки від її радіуса для рекомбінаційної люмінесценції.

Результати моделювання для наночастинок LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}$) показано на рис. 8. Як бачимо інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції, починаючи з певного розміру наночастинок, починає різко падати як це і спостерігається експериментально (рис. 1). Тобто криві залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинки розміщені в порядку $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{SrF}_2 \rightarrow \text{BaF}_2$, що також узгоджується з експериментальними кривими.

Обговорення і висновки

Розраховані залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 ($\text{Me}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) від їх розміру (рис. 8) якісно відтворюють експериментальні залежності (рис. 1). Однак як видно із результатів моделювання найбільш суттєве падіння інтенсивності очікується в області розмірів наночастинок 200-400 нм. Цей діапазон знаходиться за межами розмірів наночастинок, для яких проводились експериментальні дослідження залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їх розміру. Тому для кількісного співставлення розрахованих та експериментальних даних потрібно дослідити рентгенолюмінесценцію частинок розміром 100-1000 нм. Співставлення стане можливим коли на кривих залежності інтенсивності від розміру буде видно область розмірів наночастинок, для

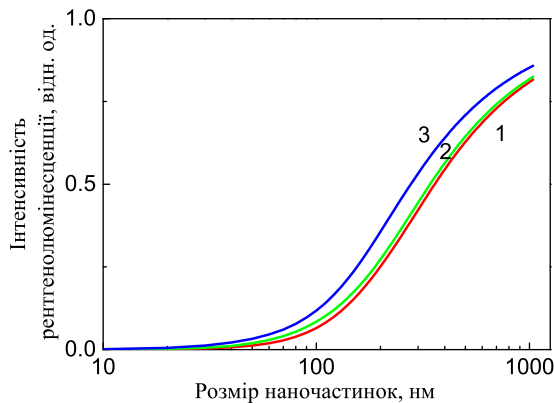


Рис. 8: Модельована залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок BaF_2 (1); SrF_2 (2); CaF_2 (3) від їх розміру

яких зростання розмірів частинок майже не призводить до зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції.

Розрахунок розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації дозволяє оцінити середні значення відстаней, які долають вторинні електрони в процесі термалізації. Середня довжина термалізації вторинних електронів отримана як математичне очікування із даних розподілів складає 48, 68 та 84 нм для CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 , відповідно.

Якісна кореляція експериментальних і розрахункових залежностей інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок підтверджує гіпотезу про основний механізм гасіння рекомбінаційної люмінесценції зумовлений захопленням вторинних електронів дефектами поверхні наночастинок в процесі термалізації або їх вильотом за межі наночастинок. Тому для того щоби малі наночастинки (порядку десятків нанометрів) мали інтенсивну рентгенолюмінесценцію необхідно використовувати матеріали із як можна меншими довжинами термалізації. Основними параметрами матеріалу, що впливають на довжину термалізації, згідно співвідношення (3) є ефективна маса електронів та енергія оптичних фононів. Для того щоби довжина термалізації була малою, значення цих параметрів повинні бути як найбільшими. З огляду на це перспективними матеріалами можуть бути киснево-вмісні наночастинки на основі алюмініатів, силікатів, ванадатів.

Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок у випадку, якщо розраховані залежності можна кількісно співставити із експериментальними даними, може бути також використане для непрямої оцінки параметрів матеріалу, наприклад для визначення середньої ефективної маси електрона у зоні провідності.

Список використаної літератури

1. *Vistovsky V.* The luminescence of BaF₂ nanoparticles upon high-energy excitation / V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovich, O.O. Halyatkin, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, P.A. Rodnyi, A.N. Vasil'ev, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovskii, // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116. – P. 054308(5).
2. *Vistovsky V.* Relaxation of electronic excitations in CaF₂ nanoparticles / V.V. Vistovsky, A.V. Zhyshkovich, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, A.V. Gektin, A.N. Vasil'ev, A.S. Voloshinovskii // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 122. – P. 024325-024332.
3. *Malyy T.* Recombination luminescence of LaPO₄-Eu and LaPO₄-Pr nanoparticles / T. S. Malyy, V. V. Vistovsky, Z. A. Khapko, A. S. Pushak, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, and A. S. Voloshinovskii // Journal of Applied Physics. – 2013. – V.113. – P. 224305.
4. *Vistovsky V.* Luminescence and scintillation properties of LuPO₄-Ce nanoparticles / V. Vistovsky, T. Malyy, A. Pushak, A. Vas'kiv, A. Shapoval, N. Mitina, A. Gektin, A. Zaichenko, A. Voloshinovskii // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 145. – P. 232–236.
5. *Bizarri G.* An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates / G. Bizarri, W. W. Moses, J. Singh, A. N. Vasil'ev, R. T. Williams // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 044507.
6. *Vasil'ev A.* The role of relaxation through phonon emission in cascade process of multiplication of electronic excitations generated by X-ray quantum / A. N. Vasil'ev and V. V. Mikhailin // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series. – 1986. – Vol. 50. – P. 113-116, .
7. *Vasil'ev A.* Multiscale Approach to Estimation of Scintillation Characteristics / A.N. Vasil'ev, A. Gektin // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 235-245.
8. *Gao F.* Monte Carlo method for simulating γ -ray interaction with materials: A case study on Si // F. Gao, , L.W. Campbell, R. Devanathan, Y. Xie, L. R. Corrales, A.J. Peurrung, W.J. Weber // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. – 2007.– Vol. 579. – P. 292–296.
9. *Wang Z.* Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators / Zh. Wang, YuLong Xie, L.W. Campbell, F. Gao, and S. Kerisit // J. Appl. Phys. – 2012.– Vol. 112. – P. 014906.
10. *Wang Z.* Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl) / Z. Wang, Y. Xie, B. D. Cannon, L. W. Campbell, F. Gao, and S. Kerisit // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – P. 064903.
11. *Kerisit S.* Computer simulation of the light yield nonlinearity of inorganic scintillators / S. Kerisit, K. M. Rosso, B. D. Cannon, F. Gao, and Y. Xie // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 114915.

12. *Wang Z.* Kinetic Monte Carlo simulations of excitation density dependent scintillation in CsI and CsI(Tl) / Z. Wang, R. T. Williams, J. Q. Grim, F. Gao, and S. Kerisit // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2013. – Vol. 250. – P. 1532-1540.
13. *Kirkin R.* Recombination of correlated electron-hole pairs with account of hot capture with emission of optical phonons / R. Kirkin, V. V. Mikhailin, and A. N. Vasil'ev // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2012. Vol. 59. – P. 2057–2064.
14. *Cadelano E.* Electronic structure of fluorides: general trends for ground and excited state properties / E. Cadelano, G. Cappellini // *Phys. of Cond. Matt.* – 2011. – Vol. 81(1). – P. 115-120.
15. *Malitson I.H.* A Redetermination of Some Optical Properties of Calcium Fluoride / I.H. Malitson // *Applied Optics.* – 1963. – Vol. 2, Issue 11. – P. 1103-1107.
16. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 2006-2007 CRC Press; 87 edition David R. Lide. – 2006. – P.2388.
17. *Richan I.* Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂ / I. Richman // *J. Chem. Phys.* – 1964. – Vol.41. – P. 2836-2837.
18. Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set) / M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch et al. Orlando Florida. – 2009. – P. 1152.
19. *Young K.F.* Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids / K.F. Young, H.P.R. Frederikse // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1973. – Vol.2, No.2. – P. 313-410.
20. *Чорнодольський Я.* Визначення довжини термалізації електронів у кристалах CaF₂, SrF₂ та BaF₂ / Я. Чорнодольський, В. Вістовський, А. Жишківич, С. Сиротюк, О. Гектін, А. Васільєв, А. Волошиновський // *Вісник ЛНУ: Сер. фіз.* – 2013. – Вип. 48. – С. 120-129.

Стаття надійшла до редакції 30.03.2015
прийнята до друку 15.09.2015

**SIMULATION OF X-RAY EXCITED LUMINESCENCE
DEPENDENCE ON THE SIZE OF MeF₂ (Me=Ba, Ca, Sr)
NANOPARTICLES**

**V. Vistovsky¹, Ya. Chornodolsky¹, M. Chyliy,¹ V. Hevyk,²
S.Syrotyuk³, A. Vas'kiv¹, A. Zhyshkovych¹,
A. Voloshinovskii¹**

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

² *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,
15 Karpatska St., 76019 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

³ *Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

The method of simulation of recombination luminescence intensity dependence on the size of nanoparticles, which is based on the assumption that contribution to the recombination luminescence of nanoparticles gives only those electrons that don't reach the surface layer of nanoparticles during thermalization. Based on this model the theoretical recombination luminescence intensity dependence on the size of MeF₂ (Me = Sr, Ba, Ca) nanoparticles is calculated. The qualitative correlation of simulated and experimental curves of X-ray excited luminescence intensity dependence on the size of nanoparticles is observed. This confirms that the main reason for the sharp decrease of the X-ray luminescence intensity at decrease of the nanoparticle size is the commensurability of the electron thermalization length and the size of nanoparticles. The average thermalization length of electrons are estimated as 48, 68 and 84 nm for CaF₂, SrF₂ and BaF₂, respectively.

Key words: X-ray excited luminescence, electron thermalization length, nanocrystals

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ
РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОТ РАЗМЕРА
НАНОЧАСТИЦ MeF_2 (Me=Ba, Ca, Sr)**

**В.В. Вистовський¹, Я.М. Чорнодольський¹, М.О. Чылий¹,
В.Б. Гевик², С.В. Сыротюк³, А.П. Васькив¹,
А.В. Жышкович¹, А.С. Волошиновский¹**

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: vistvv@gmail.com

² Ивано-Франковский национальный технический университет
нафты и газа, ул. Карпатская 15, 79019 Ивано-Франковск,
Украина

³ Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры 12, 79013 Львов, Украина

Предложен метод моделирования зависимости интенсивности рекомбинационной люминесценции от размера наночастиц, основанный на предположении, что вклад в рекомбинационную люминесценцию наночастиц дают только те носители заряда, которые в процессе термализации не достигли приповерхностного слоя наночастиц. На основе данной модели рассчитаны теоретические зависимости интенсивности рекомбинационной люминесценции от размера для наночастиц MeF_2 (Me = Sr, Ba, Ca). Выявлено качественную корреляцию полученных кривых с экспериментальными исследованиями размерной зависимости интенсивности рентгенолюминесценции соответствующих наночастиц. Это подтверждает, что основной причиной резкого уменьшения интенсивности рентгенолюминесценции при уменьшении размеров наночастиц является соразмерность длины термализации электронов с размерами наночастиц. Оценены средние длины термализации электронов, которые составляют 48, 68 и 84 нм для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , соответственно.

Ключевые слова: рентгенолюминесценция, длина термализации электрона, нанокристаллы