

УДК 538.9; 535.376

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

Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF₂ при рентгенівському збудженні

М.О. Чилій¹, В.В. Вістовський¹,
А.В. Жишкович¹, В. Нестеркіна², 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

² Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України,
пр. Науки, 60, 61001 Харків, Україна

В роботі проводиться порівняння люмінесцентних параметрів монокристалів і наночастинок SrF₂ при рентгенівському збудженні. Окрім вже відомого факту різкого зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при переході від об'ємного до нанорозмірного матеріалу, який пов'язують із співмірністю характерних довжин релаксації електронних збуджень та розміром наночастинок, в роботі виявлено відмінності у формі кінетики післязвічення рентгенолюмінесценції, що дає змогу порівняти особливості утворення корельованих пар випромінюючих центрів та короткоживучих гасників, за умови великої густини збуджень, у монокристалах та наночастинках.

Ключові слова: рентгенолюмінесценція, нанокристали

Вступ

Чисті та активовані домішками кристали фторидів (такі як BaF₂, CaF₂, SrF₂ є традиційними об'єктами дослідження при вивченні механізмів релаксації енергії збудження, у яких кінцевим етапом є випромінювальний розпад екситонів. Оскільки останнім часом досить активно обговорюється можливість застосування нанокристалів для створення новітніх сцинтиляційних матеріалів [1], то одним із об'єктів, який може представляти інтерес для даної мети є SrF₂, для якого повідомляють про відносно високий сцинтиляційний світловихід –18.000 фотонів/MeV [2]. Використання наночастинок як наносцинтиляторів, або компонент об'ємних сцинтиляторів [3] в перспективі може дозволити частково замінити у певних галузях застосування традиційні кристалічні сцинтиляційні матеріали, технологія виробництва яких є досить затратною. Для такого використання наночастинок важливим є встановлення

закономірностей взаємодії з ними високоенергетичного випромінювання. Одним із аспектів цього дослідження є виявлення зміни спектрального складу люмінесценції, її інтенсивності та кінетики післясвічення при переході від об'ємного зразка до наночастинок.

1 Експеримент

Наночастинки SrF_2 були синтезовані методом хімічного осадження. Для отримання наночастинок SrF_2 , було змішано водний розчин SrCl_2 та водний розчин NH_4F . Водний розчин NH_4F покрпельно додавали до водного розчину SrCl_2 який постійно помішувався за допомогою магнітної мішалки для рівномірного проходження реакції. Для сповільнення перебігу реакції додавали етанол задля отримання мінімального розміру частинок.

Отриману суміш центрифугували для відокремлення осаду і декілька разів промивали з використанням дистильованої води. Отримані наночастинки поміщали у вакуумну камеру для подальшого висушування. В результаті такого методу синтезу було отримано наночастинки із середнім розміром 20 ± 5 нм. Кристалічна структура та розмір наночастинок визначали з допомогою рентгеноструктурних досліджень. Дифрактограма наночастинок SrF_2 показані на рис. 1. Розміри наночастинок визначалися, використовуючи співвідношення Шерера (Scherrer):

$$a = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де a – середній розмір кристалічного домену наночастинки, який може бути меншим або рівним розміру частинки; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут брегівської дифракції, β – півширина дифракційного максимуму в радіанах, K – параметр залежний від форми частинки із типовим значенням порядку 0,9.

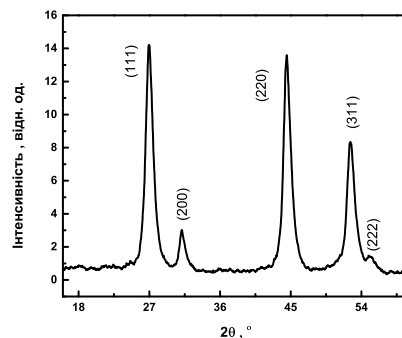


Рис. 1: Дифрактограма нанокристалів SrF_2

Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції та кінетики післясвічення наночастинок SrF_2 проводилися на лабораторному обладнанні із використанням імпульсно-

го рентгенівського джерела (тривалість імпульсу $\sim 1,5$ нс) та монохроматора МДР - 6. Реєстрація квантів люмінесценції проводилась із використання фотоелектричного помножувача ФЕП-100 методом ліку одиничних фотонів. Усі дослідження проводилися за кімнатної температури.

2 Результати

На рисунку 2 приведено спектри рентгенолюмінесценції монокристалу і наночастинок SrF_2 . Максимум смуги люмінесценції спостерігається в околі 300 нм, що відповідає випромінюванню АЛЕ [4].

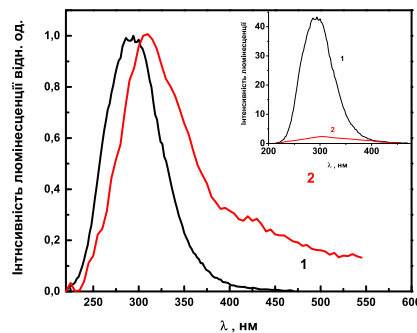


Рис. 2: Нормовані спектри рентгенолюмінесценції монокристала (крива 1) і наночастинок SrF_2 (крива 2) при $T = 300$ К. На вставці ці спектри представлено в реальних інтенсивностях.

Як видно з рис.2 інтенсивність монокристала на порядки перевищує інтенсивність наночастинок. Разом з тим, на сьогодні для ряду наночастинок показано, що залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру є набагато сильнішою ніж у випадку безпосереднього оптичного створення центрів люмінесценції у збудженому стані [5, 6, 12, 13]. Таку поведінку інтенсивності рентгенолюмінесценції АЛЕ пояснюють виходячи з того, що вплив на рекомбінаційну люмінесценцію мають не тільки процеси, як відбуваються після моменту утворення люмінесцентних центрів у збудженому стані, але і процеси міграції вільних носіїв заряду, які передують рекомбінації із утворенням збуджених центрів люмінесценції. Характеристичними параметрами процесів міграції є довжина вільного пробігу електронів (l_{ee}) [7] та довжина їх термалізації (l_{therm}) [8]. Якщо ці параметри перевищуватимуть розмір наночастинок то інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції різко зменшується, що ми і спостерігаємо при порівнянні рентгенолюмінесценції монокристала та наночастинок SrF_2 .

Слід відзначити також спектральні відмінності рентгенолюмінесценції. Максимум смуги випромінювання АЛЕ в наночастинках є дещо зміщений в довгохвильову область. Крім того, у спектрі люмінесценції наночастинок спостерігається свічення в області 350 – 500 нм. Такі зміни спектра при переході до наночастинок можуть

бути пов'язані як із впливом поверхні наночастинок на екситонні стани так і з наявністю у наночастинках різного роду дефектів як поверхневих так і радіаційно утворених [9].

Важливу інформацію про механізм збудження рекомбінаційної люмінесценції у наночастинках SrF₂ можна отримати, аналізуючи криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ (рис.3). Для того щоби зрозуміти її особливості спершу опишемо характеристики кінетики рентгенолюмінесценції об'ємних кристалів SrF₂. В люмінесценції АЛЕ монокристалів SrF₂ при кімнатній температурі у попередніх дослідженнях виявляли тільки одну компоненту післясвічення із константою загасання із мікросекундного діапазону [10]. Однак, як видно з рисунку 3 (крива 1) за умови рентгенівського збудження кінетика люмінесценції є неекспоненційною. Причиною неекспоненційності кінетики загасання може бути як наявність дефектів у матеріалі, які слугують пастками для носіїв заряду на етапі міграції, так і процеси гасіння люмінесценції пов'язані із взаємодією центрів люмінесценції (в даному випадку автолокалізованих екситонів) із корельованими (в часі) короткоживучими дефектами (екситонами, дірками, радіаційно створеними дефектами). У випадку взаємодії автолокалізованих екситонів із короткоживучими дефектами кінетика післясвічення міститиме початковий етап швидкого спаду, після якого вона набуває одноекспоненційної форми, що характеризується радіаційним часом життя автолокалізованих екситонів τ_r [11]. Саме таку форму кінетики виявляє монокристал SrF₂ за умови рентгенівського збудження при кімнатній температурі (рис.3, крива 1). Слід зазначити, що в ролі корельованих короткоживучих дефектів можуть бути самі випромінюючі центри, подібно до того як це є для концентраційного гасіння люмінесценції. У такому випадку час життя даних дефектів τ_c вибирають рівним радіаційному часу життя центрів люмінесценції $\tau_c = \tau_r$ [11].

Умовою утворення корельованих пар “люмінесцентний центр”-“короткоживучий дефект” є великі густини збудження. Рентгенівське випромінювання відповідає такій умові, оскільки в результаті поглинання одного рентгенівського кванта у кристалі утворюється порядку 10^2 - 10^3 електрон-діркових пар, які можуть бути близькорозміщеними. Додатковим фактором, що сприяє цьому є те, що електронні збудження можуть виникати в ізольованих просторових областях внаслідок особливостей механізму виникнення вторинних електронних збуджень [8].

У випадку гасіння люмінесценції зумовленого великою густиною корельованих електронних збуджень криву кінетики описують співвідношенням:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_r}} e^{-\alpha \Phi(\sqrt{\frac{t}{\tau_r}})}, \quad (1)$$

де Φ – функція помилок (функція Лапласа або ще називають інтеграл імовірності), а параметр α :

$$\alpha = \frac{2\sqrt{\pi}}{3} \beta_c \left(\frac{R_0}{r_0}\right)^3 \sqrt{\frac{\tau_c}{\tau_r}} \quad (2)$$

де β_c – кількість корельованих гасників люмінесценції, R_0 – відстань між центром люмінесценції і гасником, на якій імовірності випромінювання та взаємодії з гасником є однаковими, r_0 – середня відстань центрами люмінесценції і гасниками утвореними в результаті поглинання рентгенівського кванта [11].

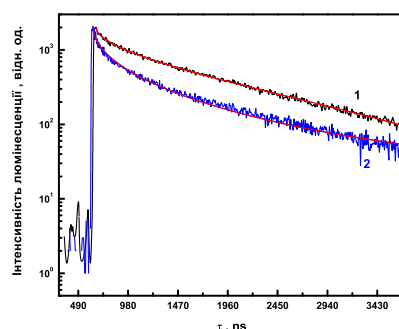


Рис. 3: Криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ під час рентгенівського збудження монокристалу (крива 1) та наночастинок SrF₂ (крива 2) при $T = 300$ К.

Результати підгонки кінетики післясвічення кристала та наночастинок приведені в таблиці 1. Як випливає із підгонки, люмінесценція АЛЕ для монокристалічного зразка володіє радіаційним часом загасання $\tau_r = 2,2$ мкс тоді як для наночастинок розміром 20 нм радіаційний час життя автолокалізованих екситонів становить $\tau_r = 1,8$ мкс. Зміну середнього часу життя екситонів при переході від об'ємного матеріалу до наночастинок пов'язують із гасінням люмінесценції АЛЕ внаслідок взаємодії їх із поверхневими дефектами [12, 13]. Як бачимо зміна радіаційного часу є незначною і не корелює із зменшенням інтенсивності рентгенолюмінесценції більш ніж на порядок (рис.2, вставка) при переході від монокристала до наночастинок. Цей факт є підтвердженням, що різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції для наночастинок зумовлене втратами енергії збудження на етапі міграції носіїв заряду.

Табл. 1: Результати підгонки кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ монокристалу та наночастинок SrF₂.

	монокристал	наночастинки
τ , мкс	2,2	1,8
α	1,3	2,4

Із порівняння параметра α , що описує етап гасіння кінетики внаслідок взаємодії центрів люмінесценції та короткоживучих корельованих гасників, бачимо, що вплив цього процесу на кінетику рентгенолюмінесценції у наночастинках є більшим, ніж в монокристалі (табл.1). Параметр α (див. співвідношення 2) залежить від середніх часів життя люмінесцентного центра τ_r та гасника τ_c , характеристичної відстані для взаємодії корельованої пари "центр-гасник" R_0 , середньої відстані, на якій утворено люмінесцентний центр та корельований гасник люмінесценції r_0 та кількості корельованих гасників β_c . Як і в роботі [11] припустимо, що природа гасників і центрів

люмінесценції є однаковою, тоді $\tau_c = \tau_r$. Далі вважаючи, що характеристична відстань для взаємодії корельованої пари “центр-гасник” залежить лише від механізму взаємодії та матеріалу і не залежить від розміру об’єкту, а середня відстань, на якій утворюються люмінесцентний центр та корельований гасник залежить лише від типу збудження (зокрема, наприклад, від енергії рентгенівських квантів), припустимо, що параметри R_0 та r_0 для монокристала і наночастинок SrF_2 є однаковими. Тоді майже двократне зростання параметра α повинно бути спричинене збільшенням у випадку наночастинок кількості корельованих гасників β_c . Зростання кількості корельованих гасників, а отже і густини електронних збуджень може бути результатом просторового обмеження, яке накладає, на утворені електронні збудження, розмір наночастинок.

Висновки

1. Виявлено процеси взаємодії автолокалізованих екситонів із корельованими короткоживучими дефектами, які приводять до неекспоненційності кінетики загасання люмінесценції у випадку рентгенівського збудження.
2. Спостережуваний різкий спад інтенсивності рентгенолюмінесценції АЛЕ у SrF_2 при переході від монокристалу до наночастинок розміром 20 нм, який не корелює із спостережуваним незначним зменшенням радіаційного часу життя автолокалізованих екситонів, підтверджує, що визначальний вплив на зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції, при переході від монокристала до наночастинок, мають втрати енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду.
3. Для наночастинок SrF_2 виявлено зсув смуги випромінювання автолокалізованих екситонів у довгохвильову область, а також появу додаткових смуг люмінесценції, які можна пов’язати із свіченням центрів пов’язаних із дефектами кристалічної ґратки.
4. Аналіз кінетики загасання люмінесценції на етапі гасіння, через взаємодію люмінесцентних центрів із короткоживучими корельованими дефектами, дозволяє вважати, що внаслідок просторового обмеження кількість корельованих електронних збуджень, які знаходяться на достатньо малій відстані для того щоби відбувались процеси гасіння, у наночастинках є більшою ніж у випадку монокристалів.

Список використаної літератури

1. *McKigney E. A. Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy* / E. A. McKigney, R. E. Del Sesto, L. G. Jacobsohn[et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2007. — Vol. 579, No. 1. — P. 15–18.

2. *Shendrik R.* Scintillation properties of pure and Ce³⁺-doped SrF₂ crystals / R. Shendrik, E. A. Radzhabov, A. I. Nepomnyashchikh // Radiation Measurements. — 2013. — Vol. 56. — P. 58–61.
3. *Morgan N. Y.* Nanoscintillator conjugates as photodynamic therapy-based radiosensitizers: calculation of required physical parameters / N. Y. Morgan, G. Kramer-Marek, P. D. Smith[et al.]. — 2009.
4. *Becker J.* Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals / Becker J., Kirm M., Kolobanov V. N., Makhov V. N., Mikhailin V. V., Vasil'ev A. N. // Excitonic Processes in Condensed Matter. The Electrochemical Society Proc. Series. — 1998. — Vol. 98-25. — P. 415–419.
5. *Vistovskyy V.* Luminescence and scintillation properties of LuPO₄-Ce nanoparticles / V. Vistovskyy, T. Malyy, A. Pushak[et al.] // Journal of Luminescence. — 2014. — Vol. 145. — P. 232–236.
6. *Vistovskyy V.* Recombination luminescence in LaPO₄-Eu and LLaPO₄-Pr nanoparticles / V. Vistovskyy, T. Malyy, A. Voloshinovskii[et al.]. — 2012.
7. *Ritchie R. H.* Electron spectra in solids / R. H. Ritchie, R. N. Hamm, J. C. Ashley, P. M. Echenique // Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces / A. Gras-Marti, H. M. Urbassek, N. R. Arista, F. Flores. — Boston, MA : Springer US, 1991. — P. 197–225.
8. *Vasil'ev A. N.* Multiscale approach to estimation of scintillation characteristics / A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin // IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2014. — Vol. 61, No. 1. — P. 235–245.
9. *Antonyak O. T.* Defect luminescence in CaF₂ nanoparticles / O. T. Antonyak, V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovich, I. M. Kravchuk // Journal of Luminescence. — 2015. — Vol. 167. — P. 249–253.
10. *Ершов Н.Н.* Спектрально-кинетическое исследование характеристик собственной люминесценции кристаллов типа флюорита / П. А. Родный, Н.Н.Ершов, Н.Г.Захаров // Опт. и спектр. — 1982. — Vol. 53, No. 1. — P. 89–93.
11. *Васильев А.Н.* Введение в спектроскопию диэлектриков. часть 2. / М. В. В. Васильев А.Н. — Вторичные процессы: Учебное пособие. - Москва, 2010. — 238 р.
12. *Vistovskyy V.* Relaxation of electronic excitations in CaF₂ nanoparticles / V.V. Vistovskyy, 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.
13. *Vistovskyy V.* The luminescence of BaF₂ nanoparticles upon high-energy excitation / V.V. Vistovskyy, 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).

Стаття надійшла до редакції 19.04.2016
прийнята до друку 17.06.2016

Peculiarities of self-trapped exciton luminescence in SrF₂ single crystals and nanoparticles upon the excitation by X-Ray quanta

**М. Chylii,¹ V. Vistovsky¹, A. Zhyshkovich¹,
V. Nesterkina², T. Demkiv¹, A. Voloshinovskii¹**

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

² *Institute for Scintillation Materials, National Academy of
Sciences of Ukraine, Nauka ave. 60, Kharkiv, 61001, Ukraine*

Comparison of luminescence properties of SrF₂ single crystals and nanoparticles upon the excitation by X-Ray quanta is reported. Besides well-known fact of sharp decrease of X-ray excited luminescence intensity when the size of crystals is changed to nanoscale, which is associated with commensurability of characteristic electronic excitations relaxation length and nanoparticle size, the difference in the X-ray excited luminescence kinetics is found. Using kinetics study the features of provided by the large excitation density the formation of correlated pairs of radiating centers and short-live quenchers in single crystals and nanoparticles are compared.

Key words: X-ray excited luminescence, nanocrystals

**Особенности люминесценции автолокализованных экситонов в
монокристаллах и наночастицах SrF₂ при рентгеновском
возбуждении**

**М.О. Чылий¹, В.В. Вистовский¹, А.В. Жышкович¹,
В. Нестеркина², Т.М. Демкив¹, А.С. Волошиновский¹**

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

² Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины,
пр. Науки 60, 61001 Харьков, Украина

В работе проводится сравнение люминесцентных параметров монокристаллов и наночастиц SrF₂ при рентгеновском возбуждении. Кроме уже известного факта резкого уменьшения интенсивности рентгенолюминесценции при переходе от объемного к наноразмерному материалу, который связывают с соразмерностью характерных длин релаксации электронных возбуждений и размером наночастиц, в работе выявлены различия в форме кинетики послесвечения рентгенолюминесценции, что позволяет сравнить особенности образования коррелированных пар излучающих центров и короткоживущих гасителей, при условии большой плотности возбуждений, в монокристаллах и наночастицах.

Ключевые слова: рентгенолюминесценция, нанокристаллы