

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**Галяткін Олександр Олександрович**

УДК 535.37

**ВЗАЄМОДІЯ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З КОМПОЗИТАМИ  
НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ І МІКРО- ТА НАНОВКЛЮЧЕНЬ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

**Львів – 2017**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрах загальної фізики та експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук, доцент  
**Демків Тарас Михайлович,**  
Львівський національний університет  
імені Івана Франка,  
доцент кафедри загальної фізики

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Ільчук Григорій Архипович,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
професор кафедри загальної фізики Інституту  
прикладної математики та фундаментальних наук

доктор фізико-математичних наук, професор  
**Пелещак Роман Михайлович,**  
Дрогобицький державний педагогічний університет  
імені Івана Франка,  
завідувач кафедри загальної фізики

Захист відбудеться “7” червня 2017 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: вул. Драгоманова, 5, Львів, 79005, Україна.

Автореферат розісланий “5” травня 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор фізико-математичних наук, доцент



А. А. Ровенчак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Пластикові сцинтилятори, які мають високу швидкодію, значний світловий вихід і низьку вартість виготовлення широко використовують для реєстрації електронів,  $\alpha$ -частинок, нейтронів тощо. Водночас кристалічні сцинтилятори ефективніші для реєстрації іонізуючого випромінювання через їх кращу порівняно з полімерними сцинтиляторами здатність до поглинання гамма- та рентгенівського випромінювання. Перспективною є розробка органічних композитів на основі полімерних сцинтиляторів із вкрапленими неорганічними наночастинками, які б поєднували переваги полімерних і кристалічних сцинтиляторів. Наукові дослідження, що стосуються створення таких полімерних нанокompозитів, можна згрупувати у три напрями.

Використання полімеру як матриці для наночастинок. У такому випадку сцинтиляційні параметри відтворюватимуть параметри неорганічних наночастинок. Інший підхід полягає в перенесенні енергії, нагромадженої полімерною матрицею, до вкраплених наночастинок. Такі композити демонструють кращі часові характеристики, ніж характеристики, притаманні полістирольному сцинтилятору. Композит на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками ZnO демонструє рекордні часи швидкодії 0,5 нс. Для цього композита енергія, поглинута полістирольною матрицею, безпосередньо передається до наночастинок ZnO за механізмом резонансного перенесення енергії, оскільки спектр випромінювання полістирольної матриці добре узгоджується з екситонним спектром поглинання ZnO.

Ще один підхід полягає в розробці композитів, у яких енергія наночастинок передається в полістирольну матрицю. Він особливо ефективний у випадку реєстрації гамма-, X-квантів та нейтронів, оскільки завантаження полістирольної матриці наночастинками з іонами важких металів значно збільшує поглинальну здатність композита порівняно з полістиролом без наночастинок. У цьому випадку одним з фізичних завдань, яке потребує вирішення, є вивчення механізму перенесення енергії, яка поглинається наночастинками, до полістирольної матриці. Саме вивченню цієї проблеми присвячена дисертаційна робота.

Для ефективного поглинання високоенергетичного (рентгенівського та гамма-) випромінювання матеріал повинен містити елементи з великим атомним номером  $Z$ . Органічні сцинтилятори на основі полістиролу, активованого органічними домішками, що сьогодні використовують, таких елементів не містять. Тому привабливою є ідея наповнення полістирольного сцинтилятора неорганічними нано- чи мікрочастинками, які б мали здатність ефективно поглинати високоенергетичне випромінювання. Наприклад, полімерні композити, наповнені неорганічними наночастинками, демонструють суттєве зростання світлового виходу порівняно з полімерними сцинтиляторами зі збереженням часових параметрів полімеру. Як неорганічне наповнення використовували добре досліджувані неорганічні сцинтиляційні матеріали на основі фторидів та вольфраматів важких металів. Механізм сцинтиляцій такого

композита охоплює процес поглинання іонізуючого випромінювання неорганічними мікро- чи нанокристалом з подальшим перенесенням енергії збудження до полістирольної матриці. Важливим моментом є те, що випромінювання композита формується за рахунок органічної складової (полістирол, активований люмінесцентними домішками PPO або п-терфеніл та змішувачем спектра POPOP), а тому час сцинтиляційного спалаху може відповідати часу загасання люмінесценції органічних активаторів полістиролу і становити менше 2 нс. Тому очікується, що композитні сцинтилятори на основі активованої полістирольної матриці з вкрапленими мікро- чи нанокристалом можуть мати одночасно високі світловиходи та короткі часи загасання сцинтиляційних імпульсів. Такі полімерні композити можуть бути особливо перспективними як люмінесцентний матеріал для реєстрації рентгенівського чи гамма-випромінювання.

Покращення параметрів полістирольних композитів із вкрапленими частинками потребує дослідження механізмів збудження полістирольних композитів у випадку їхнього наповнення нанорозмірними частинками. З цією метою вивчались люмінесцентно-кінетичні параметри полістирольних композитів з вкрапленими мікро- та наночастинками  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  і  $LaPO_4-Pr$  різного розміру за умови збудження імпульсним рентгенівським випромінюванням з енергією рентгенівських квантів 20–50 кеВ. Для встановлення механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольного оточення досліджували залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції композитів від концентрації неорганічної складової, розміру наночастинок і товщини плівок.

**Зв'язок роботи з науковими проектами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрах загальної фізики та експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Автор брав участь у науково-дослідних роботах за темами: “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996с), “Дослідження характеристик плівкових та об'ємних полімерних сцинтиляційних композитів, які містять люмінесцентні наночастинки” (реєстраційний номер № 0113U003995с), “Теоретичне визначення довжини термалізації у нанокристалах фторидів та фосфатів та їх експериментальні оцінки на основі вивчення фотоефекту у нанокompозитах” (реєстраційний номер № 0114U004543с) у межах державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” та “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471), “Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокompозитами на основі наночастинок диспергованих у діелектричні матриці” (реєстраційний номер № 0115U003251).

**Мета і задачі дослідження.** Вивчення механізмів перенесення поглинутої енергії іонізуючого випромінювання в композиті від неорганічної наночастинок

до полімерної матриці. Для досягнення мети ключовий акцент зроблено на таких завданнях.

1. Синтез наночастинок  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  з подальшим їхнім відпалом за різних температур.
2. Отримання полімерних композитів з вкрапленими наночастинами  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  різної товщини, розміру та концентрації.
3. Аналіз люмінесцентно-кінетичних параметрів полімерних композитів за збудження квантами високоенергетичного імпульсного рентгенівського випромінювання методами люмінесцентної спектроскопії з субнаносекундним часовим розділенням.
4. Визначення механізму міграції високоенергетичних електронних збуджень у полімерних композитах з вкрапленими наночастинами  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ .
5. Вивчення електричних характеристик полімерних композитів з вкрапленими наночастинами фторидів  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) та структур на їхній основі.

**Об'єкт досліджень.** Процеси релаксації високоенергетичних електронних збуджень та механізми перенесення енергії від мікро- та наночастинок до полістирольного оточення.

**Предмет дослідження.** Спектрально-люмінесцентні, люмінесцентно-кінетичні та електричні характеристики полімерних композитів з мікро- та наночастинами  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  і  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ .

**Методи досліджень.** Методи спектрально-люмінесцентної та люмінесцентно-кінетичної спектроскопії у випадку збудження рентгенівськими джерелами випромінювання.

Наночастинки були синтезовані методами осадження ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ) та гомогенної нуклеації ( $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ ) з подальшим температурним відпалом за різних температур. Для контролю розмірів, структури і морфології наночастинок використано методи рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії напросвіт.

Досліджувані композитні матеріали на основі полімерів і мікро- та нановключень отримували методом хімічної гомогенізації та одновісного статичного тиску.

Спектрально-кінетичні дослідження параметрів люмінесценції за імпульсного наносекундного рентгенівського випромінювання, дослідження електропровідності та різниці потенціалів під дією неперервного іонізуючого випромінювання проводили на кафедрі експериментальної фізики та кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

У дисертаційній роботі вперше визначено особливості взаємодії високоенергетичного випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень.

1. З'ясовано, що співвідношення між розміром вкраплених у полістирольну матрицю наночастинок  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  та  $LaPO_4-Pr$  і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) є визначальним для розуміння процесу перенесення енергії в полімерному композиті.
2. Визначення наявності ефективного безвипромінювального перенесення енергії збудження від наночастинок  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  та  $LaPO_4-Pr$  малого розміру (~20 нм) до полістиролу завдяки фотоэффекту, на відміну від мікро- та наночастинок великого розміру, де домінує випромінювальне перенесення енергії.
3. Виявлено зміну провідності в полістирольних плівкових зразках із вкрапленими наночастинами фторидів  $MeF_2$  ( $Me = Ba, Sr$ ) та виникнення різниці потенціалів у комбінованій структурі (провідний полімер – непровідний полімер з наночастинами – провідний полімер) за умови рентгенівського опромінення.

### **Практичне значення результатів роботи.**

1. Розроблена технологія виготовлення дає змогу отримати оптично прозорі полімерні композити різної товщини, наповнених мікро- та наночастинами  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  і  $LaPO_4-Pr$  різних розмірів та за різної концентрації.
2. Результати дослідження свідчать про можливість отримання композитних сцинтиляторів (полімерна матриця з вкрапленими наночастинами), які б мали наносекундну швидкодію, на порядок більшу інтенсивність реєстрації люмінесценції порівняно з полістирольними сцинтиляторами.
3. Пластмасові сцинтилятори з вкрапленими наночастинами можуть створювати суттєву конкуренцію пластмасовим та кристалічним детекторам, особливо для великомасштабних проектів, які потребують використання сцинтиляторів великих розмірів та у великій кількості.
4. Композитні полістирольні плівки з вкрапленими наночастинами можуть бути детекторами іонізуючого випромінювання в струмовому режимі.

### **Особистий внесок здобувача.**

Автор дисертаційної роботи провів синтез наночастинок  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  та  $LaPO_4-Pr$ , розробив технологію виготовлення полімерних композитів з диспергованими наночастинами, провів дослідження люмінесцентно-кінетичних характеристик, математичне опрацювання одержаних спектрів. Брав безпосередню участь в обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, а також у написанні наукових статей і доповідей на конференції.

Внесок дисертанта у виконання роботи є визначальним. Основні результати наведені в спільних публікаціях. У працях [1-2, 6-9] дисертант дослідив люмінесцентно-кінетичні властивості нанокомпозитних сцинтиляторів та запропонував механізми взаємодії високоенергетичних квантів з полістирольними композитами із вкрапленими неорганічними наночастинами  $BaF_2$ . У праці [4, 10] автор виявив, що швидка компонента люмінесценції полістирольних композитів із вкрапленими наночастинами  $SrF_2$  різних розмірів зумовлена виходом фотоелектронів за межі наночастинок у полістирол

завдяки фотоэффекту, а повільна – перепоглинанням світіння автолокалізованого екситону наночастинок  $\text{SrF}_2$  полістиролом. У праці [3] дисертант дослідив люмінесценцію полістирольних композитів із вкрапленими неорганічними наночастинами  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ , зумовлену випромінювальним перенесенням енергії від іонів празеодиму до полістиролу або збудженням полістиролу електронами, емітованими з наночастинок унаслідок зовнішнього фотоэффекту. Також автор дослідив електричні властивості непровідного полімеру (полістиролу) з вкрапленими наночастинами  $\text{BaF}_2$  і  $\text{SrF}_2$  та комбінованих структур (провідний полімер – непровідний полімер з наночастинами – провідний полімер) під дією рентгенівського опромінення [5, 11].

**Апробація результатів дисертаційної роботи.** Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на українських і міжнародних конференціях та семінарах:

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014, Львів, Україна, 15-17 травня 2014.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015, Львів, Україна, 13-15 травня 2015.
- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), Tartu, Estonia, September 20 – 25, 2015.
- The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, Ukraine, September 13 – 16, 2015.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 11 працях: 6 статей у міжнародних та українських реферованих журналах та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, методичного розділу, трьох розділів оригінальних досліджень, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота містить 152 сторінки, зокрема 6 таблиці, 60 рисунків та список використаних джерел зі 111 посилань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, описано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про їхню апробацію та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі “Фізика сцинтиляційного процесу”** розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в неорганічних сцинтиляторах, параметри сцинтиляційних матеріалів та взаємодію іонізуючого

випромінювання зі сцинтиляційними матеріалами. Проаналізовано можливості використання неорганічних наночастинок як наповнювачів полістирольної матриці. Для розуміння процесу перенесення енергії в полістирольному композиті розглянуто механізм і характеристики сцинтиляційного процесу в полімерних сцинтиляторах.

У другому розділі **“Об’єкти дослідження та методика експерименту”** описано методику синтезу наночастинок фторидів  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  методами хімічного осадження та наночастинок  $LaPO_4-Pr$  методом гомогенної нуклеації, яка дає змогу отримати наночастинок із середнім розміром 20 нм. Збільшення розміру наночастинок досягали внаслідок температурного відпалу. Максимальний розмір досліджуваних зразків становив ~ 140 нм. Визначення розміру наночастинок та ідентифікацію фазового складу виконували методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі STOE STADI P. Розподіл наночастинок за розмірами визначали за допомогою малокутового рентгенівського розсіяння.

Описано методики препарування композитних плівок, а саме – методику хімічної гомогенізації з використанням розчинника із подальшим його випаровуванням та метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску. Також описано методику виготовлення провідних полімерних матеріалів з наночастинками.

Використані експериментальні методики дослідження спектрально-кінетичних параметрів наночастинок під час збудження рентгенівським випромінюванням у широкому енергетичному діапазоні дали змогу отримати потрібний обсяг інформації про закономірності люмінесценції композитних систем полімерна матриця (полістирол, активований люмінесцентною домішкою п-терфеніл та змішувачем спектра POPOP) – неорганічне ядро (наночастинок  $BaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $LaPO_4-Pr$ ) під дією іонізуючого випромінювання.

У третьому розділі **“Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок  $BaF_2$ ”** наведено результати досліджень спектрально-кінетичних та електричних властивостей люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками  $BaF_2$  під дією рентгенівського випромінювання. Для визначення механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольного оточення досліджували залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції композитів від концентрації неорганічної складової, розміру наночастинок і товщини плівок.

Для реєстрації електронів, емітованих із наночастинок під час рентгенівського опромінення, наночастинок можна помістити в органічну сцинтиляційну матрицю. Як матрицю зручно використати стандартний полімерний сцинтилятор на основі полістиролу, активованого співактивами п-терфенілом та POPOP. У випадку збудження високоенергетичними частинками, зокрема електронами, такий сцинтилятор випромінює зі спектром, характерним для POPOP на ділянці 400-450 нм, та часом загасання в околі 2-3 нс. Як бачимо з рис. 1, зі збільшення товщини плівок від 0,1 до 0,4 мм зростає інтегральна інтенсивність випромінювання плівки та інтенсивність смуги при 420 нм відносно інтенсивності смуги при



350 нм. Зазначимо, що в чистому (без додавання наночастинок) об'ємному полістирольному сцинтиляторі за оптимальних концентрацій активатора та змішувача спектра випромінювання на ділянці 350 нм не простежується. Тому можна констатувати, що в отриманих плівкових композитах порушуються оптимальні концентрації органічних домішок. Збільшення інтенсивності смуги змішувача спектра РОРОР зі зростанням товщини плівок зумовлене тим, що в тонких плівках свічення смуги на 350 нм повністю РОРОР не поглинається. Тому зі збільшенням товщини зразка інтенсивність смуги на 350 нм зменшується, а на 420 нм зростає. Отже, для формування плівкових композитів різної товщини треба підбирати оптимальні концентрації п-терфенілу та РОРОР. Це може бути способом подальшого збільшення інтенсивності випромінювання плівкових полістирольних композитів.

На рис. 2 показано залежність спектрів люмінесценції плівкових композитів від вмісту наночастинок  $BaF_2$  з середнім розміром 20 нм. Зі зростанням концентрації наночастинок від 5 до 40 ваг.% простежується лінійне збільшення інтенсивності випромінювання. Це вказує на те, що зменшення прозорості композитних плівок товщиною 0,3 мм зі зростанням вмісту наночастинок до 40 ваг. % слабо впливає на світловихід.

Для порошкових (з наночастинок  $BaF_2$ ) зразків зі зменшенням розмірів наночастинок до  $\sim 20$  нм простежується різке зменшення інтенсивності люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням [1, 2]. Для полістирольних композитних плівок такої залежності не виявлено. На рис. 3 зображено спектри люмінесценції плівкових композитів, наповнених наночастинами різного розміру – від 20 до 100 нм. Інтенсивності люмінесценції композитів співмірні. Це свідчить, що частина поглинутої енергії передається від

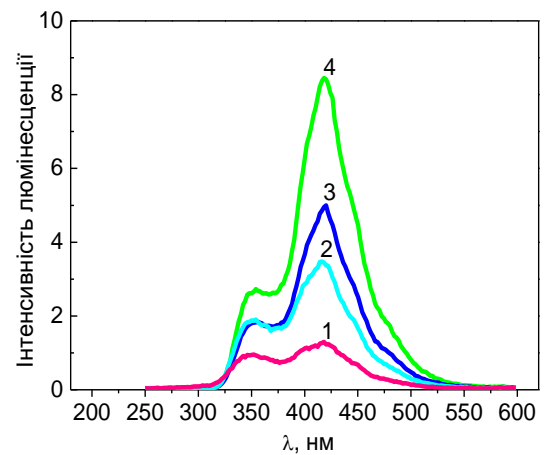


Рис. 1. Спектри люмінесценції плівкових композитів різної товщини із вмістом 40 ваг.% наночастинок  $BaF_2$  середнього розміру 20 нм під час збудження рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – товщина плівки 0,1 мм; 2 – 0,2 мм; 3 – 0,3 мм; 4 – 0,4 мм.

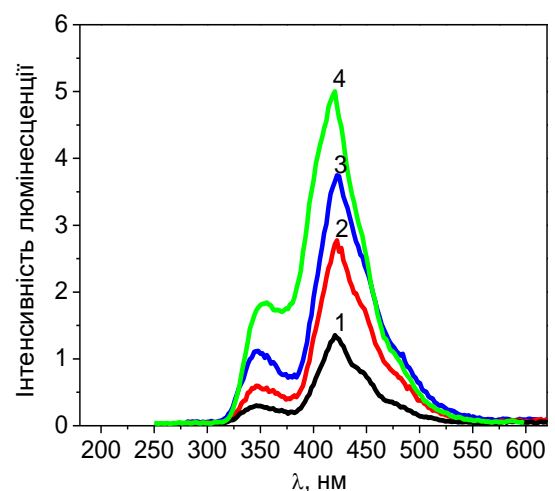


Рис. 2. Спектри люмінесценції за умов збудження рентгенівським випромінюванням плівкових композитів з різним вмістом наночастинок  $BaF_2$  із середнім розміром 20 нм. Криві: 1 – вагова концентрація 5 %, 2 – 10 %; 3 – 20 %; 4 – 40 %. Товщина плівок 0,3 мм.

наночастинок малого розміру до полістирольного оточення без участі люмінесцентних центрів.

Як бачимо з рис. 4, кінетика люмінесценції композита, наповненого наночастинами  $\text{BaF}_2$  з середнім розміром 20 нм (крива 1), не містить довгої компоненти загасання, притаманної люмінесценції автолокалізованого екситону (АЛЕ), а тільки складову з часом загасання активаторів полістиролу *p*-терфеніл та РОРОР ( $\tau \sim 2$  нс).

Термічний відпал приводить до збільшення розміру наночастинок. У люмінесценції відпалених наночастинок з'являється повільна компонента з часовою константою в околі  $\sim 600$  нс (рис. 4), і її вклад зростає зі збільшенням розміру наночастинок. Для композита, наповненого наночастинами розміром  $\sim 100$  нм (крива 4), крива загасання повільної компоненти чітко простежується. Вона збігається за формою з кінетикою післясвічення АЛЕ кристала  $\text{BaF}_2$  (криві 4 і 5). Отже, від наночастинок  $\text{BaF}_2$  великого розміру ( $\sim 100$  нм) до полістирольного оточення енергія збудження передається частково випромінювальним шляхом.

Дослідження залежності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок  $\text{BaF}_2$  показали, що спад інтенсивності люмінесценції наночастинок відбувається за умови, коли характеристичні просторові параметри розсіювання електронів перевищують розміри наночастинок [2]. В обох випадках електрони виходять за межі наночастинок. Для виходу фотоелектрона з частинки необхідно, щоб високоенергетичний електрон під дією іонізуючого випромінювання з'явився на відстані від поверхні частинки, меншій від довжини вільного пробігу фотоелектрона ( $l_{ee} \sim 40$  нм) чи довжини термалізації електрона ( $l_{e,ph} \sim 80$  нм). За рентгеновського збудження наночастинок розміром  $\sim 80$  нм фотоелектрони з однаковою ймовірністю виникатимуть по всьому об'єму наночастинок і тільки

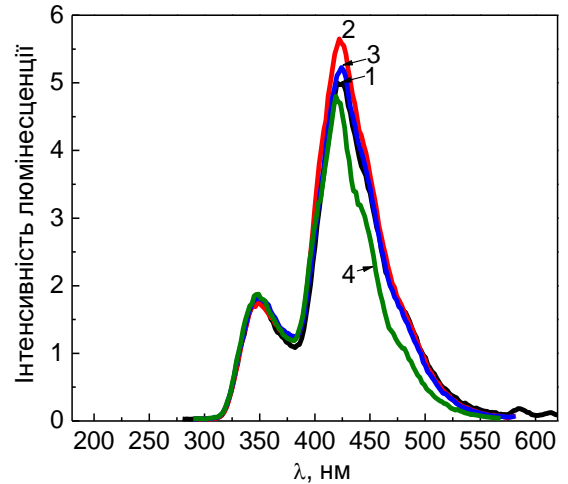


Рис. 3. Спектри люмінесценції при збудженні рентгеновським випромінюванням плівкових композитів із диспергованими наночастинами  $\text{BaF}_2$  різного розміру. Криві: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм, 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм. Товщина плівок 0,3 мм.

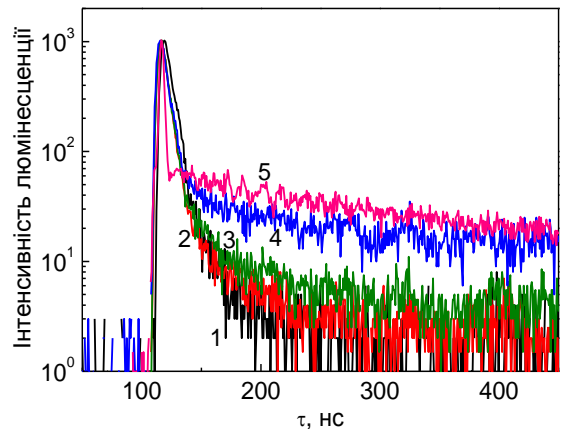


Рис. 4. Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів наповнених частинками  $\text{BaF}_2$  різного розміру: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм; 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм; 5 – мікрочастинки  $\text{BaF}_2$  - 10 мкм.

певна частина з них зможе вийти за межі наночастинки. Тому для композитів з вкрапленими наночастинками середнім розміром 80 нм і більше в сцинтиляційному імпульсі переважатимуть часи загасання, властиві матеріалу вкрапленої наночастинки (рис.4, крива 4 ( $\tau \sim 600$ нс)). Зі зменшенням розмірів частинки менше  $\sim 80$  нм частково термалізовані електрони з усього об'єму наночастинки (з енергією, дещо більшою від роботи виходу з наночастинки) можуть взяти участь у збудженні люмінесценції полістиролу. За подальшого зменшення розмірів наночастинок до  $\sim 40$  нм не тільки термалізовані, а й високоенергетичні фотоелектрони виходять за межі наночастинки, оскільки довжина вільного пробігу фотоелектрона  $l_{ee}$  становить близько  $\sim 40$  нм у випадку збудження наночастинки квантами з енергією 40 кеВ. Тому частка швидкої компоненти в інтенсивності люмінесценції полістиролу, що збуджується електронами, які випромінюються з поверхні наночастинок великого розміру чи мікročастинок, буде менша, ніж для наночастинок малого розміру. Зменшення частинки до розміру величини, який дорівнює довжині вільного пробігу фотоелектрона, буде оптимальним щодо отримання в сцинтиляційному імпульсі тільки швидкої компоненти з часом загасання полістирольного сцинтилятора (рис.4, крива 1).

На рис. 5 порівнюють інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора, полістирольного композита та мікрокристалів  $\text{BaF}_2$ . Як бачимо, інтенсивність випромінювання плівки з диспергованими наночастинками перевищує інтенсивність для чистого полістирольного сцинтилятора приблизно в 15 разів (крива 1 та 2). Інтенсивність випромінювання нанокompозита становить приблизно 0,3 інтенсивності порошку мікрокристалів  $\text{BaF}_2$ , що приблизно

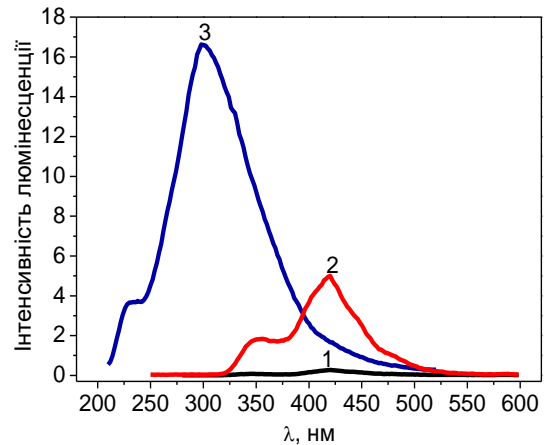


Рис. 5. Інтенсивності випромінювання за рентгенівського збудження й однакових умов спостереження: 1 – полістирольної плівки без наночастинок; 2 – полістирольної плівки із диспергованими наночастинками  $\text{BaF}_2$ ; 3 – мікрокристалічного порошку  $\text{BaF}_2$ .

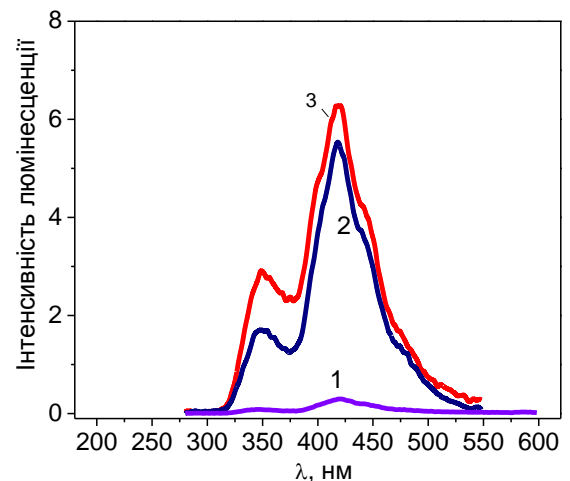


Рис. 6. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками  $\text{BaF}_2$  (розмір  $\sim 20$  нм) концентрацією 40 ваг. % у разі збудження рентгенівським випромінюванням товщиною 0,3 мм. Криві: 1 – чистий ПС; 2 – композитний ПС, отриманий за методикою хімічної гомогенізації; 3 – композитний ПС, отриманий з використанням статичного стиску.

відповідає 3 000 фотонам/MeV [3].

Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками  $BaF_2$  середнього розміру 20 нм з концентрацією 40 ваг. % і товщиною 0,3 мм у разі збудження рентгенівським випромінюванням, отриманих за методикою хімічної гомогенізації (крива 2) та технологією з використанням статичного тиску (крива 3) зображено на рис. 6. Як бачимо за однакової концентрації, товщини та площі поперечного перерізу зразків інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого з використанням статичного тиску, дещо вища. Розрахунок світловиходу за площею під кривими показав, що світловихід люмінесценції зразка, отриманого за методикою статичного тиску, більший у 1,2 раза порівняно зі світловиходом зразка, виготовленого методом хімічної гомогенізації завдяки одноріднішому розподілу наночастинок в об'ємі зразка та його плоских паралельних поверхонь.

На рис. 7 показано залежність провідності композитних зразків і чистого полістиролу від потужності рентгенівського пучка. Загальною є тенденція до зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгенівського пучка, що може бути зумовлене вильотом електронів за межі наночастинок внаслідок фотоефекту. Наприклад, провідність композитних зразків, які містять неорганічні наночастинок  $BaF_2$  середнього розміру 20 нм, була більшою у 10 разів, ніж провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

Також наведено залежності різниці потенціалів між електродами елемента, зображеного на вставці рис. 8, яка виникає під дією рентгенівського випромінювання різної потужності. Емісія електронів з електрода, що містить 70 ваг. % наночастинок  $BaF_2$  середнього розміру 20 нм, скріплених срібною пастою за однакових умов опромінення через тонкий непровідний шар полімеру (полістиролу) повинна бути більшою від емісії електронів з електрода на основі срібної пасти і приводити до виникнення різниці потенціалів між електродами, які

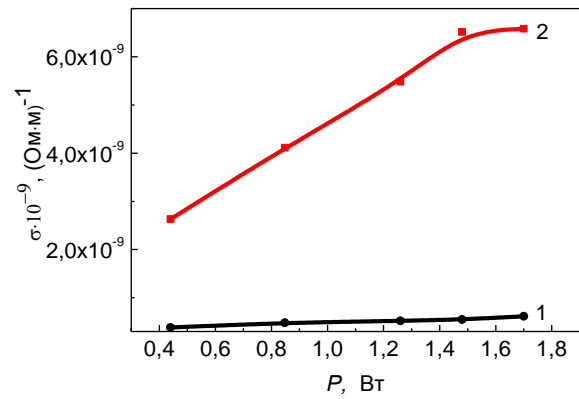


Рис. 7. Залежність провідності полімерних композитних зразків від потужності рентгенівського випромінювання: 1 – чистий полістирол; 2 – полістирол з 25 ваг. %  $BaF_2$ .

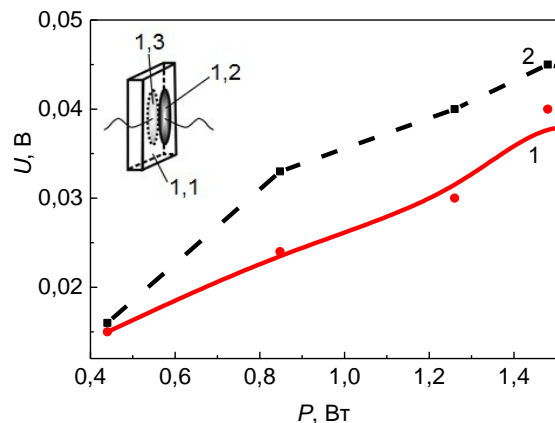


Рис. 8. Залежність різниці потенціалів від потужності рентгенівського випромінювання: 1 – один елемент; 2 – два послідовно з'єднані елементи. Елемент: 1,1 – тонка (0,5 мм) плівка полімеру; 1,2 – електрод з наночастинками  $BaF_2$  (70 ваг. %), скріпленими срібною пастою; 1,3 – електрод зі срібної пасти.

містяться на поверхнях тонкого непровідного полімеру. На рис. 8 (крива 1) простежується монотонне зростання напруги на елементі зі збільшенням потужності рентгенівського випромінювання. Максимальна зміна різниці потенціалів становила  $\sim 30$  мВ у разі зміни потужності неперервного рентгенівського випромінювання на 1 Вт. Батарея з послідовно з'єднаних двох елементів демонструє збільшення напруги в 1,2-1,5 раза (рис. 8, крива 2).

У четвертому розділі “Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками  $\text{SrF}_2$ ” подано результати досліджень люмінесцентно-кінетичних та електричних властивостей полістирольних композитів з наночастинками  $\text{SrF}_2$ .

Для композитів, наповнених наночастинками  $\text{BaF}_2$ , виявлено, що в разі введення наночастинок середнього розміру 20 нм композит має лише швидку компоненту післясвічення. Висловлене припущення про те, що енергія збудження передається від наночастинок інжектуванням гарячих електронів у полістирольне оточення, потребує перевірки, оскільки наночастинки  $\text{BaF}_2$  мають швидку остовно-валентну люмінесценцію (ОВЛ), і перенесення енергії збудження може відбуватись перепоглинанням ОВЛ полістиролом. Тому для перевірки гіпотези про інжектування електронів обрано наночастинки  $\text{SrF}_2$ , які не мають ОВЛ.

Спектри люмінесценції сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з вбудованими наночастинками  $\text{SrF}_2$  за рентгенівського збудження з середньою енергією 23 кеВ зображено на рис. 9. Простежують дві смуги свічення з максимумами при 350 та 420 нм. Ці смуги відповідають свіченню п-терфенілу та РОРОР, відповідно.

Інтенсивність свічення полістирольної плівки без наночастинок (крива 1) є прогнозовано низька через низьку поглинальну здатність полістиролу ( $Z \sim 6$ ). Уведення в полістирольну плівку 40 ваг.% неорганічних наночастинок  $\text{SrF}_2$  ( $Z \sim 38$ ) суттєво збільшує інтенсивність її люмінесценції. Наприклад, інтенсивність свічення полістирольних композитів із вмістом наночастинок  $\text{SrF}_2$  40 ваг.% середнього розміру 16 нм зростає у  $\sim 10$  разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок. Збільшення середнього розміру наночастинок до  $\sim 110$  нм приводить до зростання інтенсивності люмінесценції приблизно у 46 разів. Інтенсивність люмінесценції полістирольних плівок

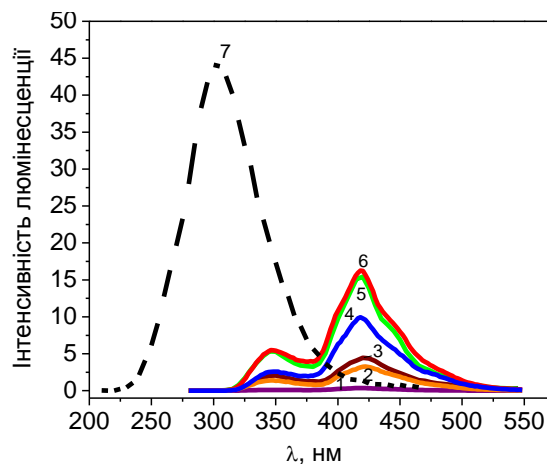


Рис. 9. Залежність інтенсивності сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з наночастинками  $\text{SrF}_2$  за рентгенівського збудження з середньою енергією  $E = 23$  кеВ від розмірів наночастинок: 2 – 16 нм, 3 – 29 нм, 4 – 74 нм, 5 – 96 нм, 6 – 110 нм. 1 – полістирольна плівка без наночастинок, 7 – таблетка мікрористалічного порошку  $\text{SrF}_2$  товщиною 0,3 мм. Товщина плівок – 0,3 мм, концентрація наночастинок – 40 ваг. %.

товщиною 0,3 мм з наночастинками  $\text{SrF}_2$  розміру  $\sim 110$  нм становить 36 % інтенсивності свічення таблетки товщиною 0,3 мм, спресованої з мікрокристалічного порошку  $\text{SrF}_2$  з максимумом на 305 нм.

З аналізу кінетики загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів із різним наповненням  $\text{SrF}_2$  бачимо (рис. 10), що для великих наночастинок розміром 110 нм у швидкій та повільній компонентах загасання наявні швидка та повільна компоненти загасання з часовими константами  $\sim 2$  та  $\sim 700$  нс (крива 5). Швидка компонента загасання ( $\sim 2$  нс) збігається з константою загасання полістирольного сцинтилятора, а повільна ( $\sim 700$  нс) відповідає часу випромінювальної анігіляції АЛЕ. Константи загасання люмінесценції наночастинок  $\text{SrF}_2$  з середнім розміром 110 нм та монокристала  $\text{SrF}_2$  збігаються (криві 6 та 7). Наявність різних параметрів загасання може свідчити про декілька механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Повільна компонента свідчить про випромінювальний характер перенесення енергії завдяки перепоглинанню свічення АЛЕ, смуга випромінювання якого узгоджується зі смугою поглинання активатора полістиролу – п-терфенілу. Швидка компонента, яка відтворює параметри кінетики полістиролу, може відповідати збудженню полістиролу завдяки високоенергетичним електронам, емітованим із наночастинок. У випадку композита з наночастинками розміром  $\sim 16$  нм крива кінетики загасання люмінесценції (крива 1) точно відтворює криву кінетики загасання чистого полістирольного сцинтилятора з часом загасання  $\sim 2$  нс.

На рис. 11 зображено залежність провідності композитних зразків та чистого полістиролу від потужності рентгеновського пучка. Загальною є тенденція до зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгеновського пучка.

Як і у випадку композитних зразків наповнених наночастинками  $\text{BaF}_2$  зростання кількості поглинутих  $\gamma$ -квантів приводить до збільшення

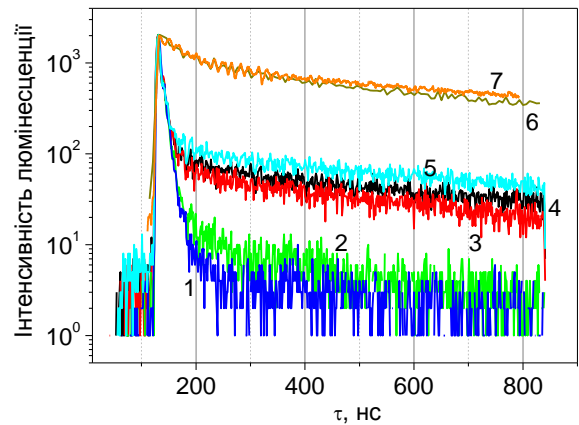


Рис. 10. Залежність кінетики загасання люмінесценції полістирольних композитів від розмірів диспергованих наночастинок  $\text{SrF}_2$ : 1 – 16 нм, 2 – 29 нм, 3 – 74 нм, 4 – 96 нм, 5 – 110 нм, 6 – кінетика загасання люмінесценції наночастинок  $\text{SrF}_2$  розміром 110 нм. 7 – кінетика загасання люмінесценції монокристала  $\text{SrF}_2$ .

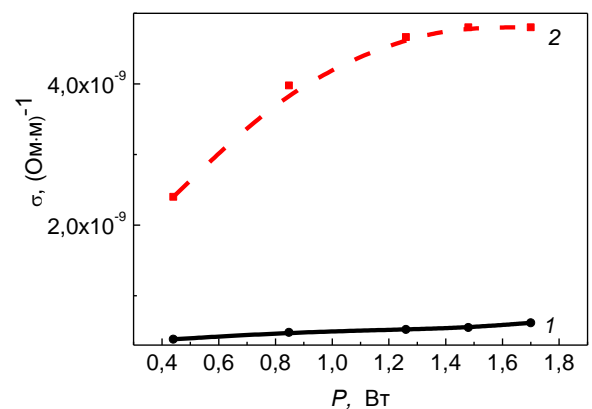


Рис. 11. Залежність провідності полімерних зразків від потужності рентгеновського випромінювання: 1 – чистий полістирол; 2 – полістирол з 25 ваг.%  $\text{SrF}_2$ .

кількості фотоелектронів, які покидають наночастинки і зумовлюють зростання кількості вільних електронів у полістиролі. Тому провідність композитних зразків, які містять неорганічні наночастинки  $\text{SrF}_2$  середнього розміру 16 нм, під дією рентгенівського випромінювання більша у  $\sim 7$  разів, ніж провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

У п'ятому розділі “Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ ” вивчено люмінесцентні параметри композитів на основі полістиролу з наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ , спектр люмінесценції яких перекривається із спектрами поглинання матриці полістиролу. Наприклад, наночастинки  $\text{LaPO}_4$ , активовані йонами  $\text{Pr}^{3+}$ , 5d-4f, мають люмінесценцію на ділянці  $\sim 220\text{--}285$  нм.

Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок однакової товщини (0,3 мм) із вкрапленими наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  різного розміру показано на рис. 12. У спектрі випромінювання простежуються дві смуги з максимумами на 350 та 420 нм, що відповідають свіченню органічних активаторів полістиролу – п-терфеніл та РОРОР.

Інтенсивність люмінесценції полістирольного нанокompозита порівнювали з інтенсивністю рентгенолюмінесценції дрібнодисперсного  $\text{BaF}_2$ , спресованого в таблетку товщиною 0,3 мм (рис. 12, крива 6). Інтенсивність люмінесценції полістирольного матеріалу суттєво зростає в разі його наповнення неорганічними наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ . Світловихід полістирольного плівкового нанокompозита з наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  (40 ваг.%) середнього розміру 90 нм зростає у  $\sim 30$  разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок і становить  $\sim 0,5$  інтенсивності дрібнодисперсного  $\text{BaF}_2$  тієї ж товщини.

На рис. 13 відображено кінетику загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  різного розміру. Композити,

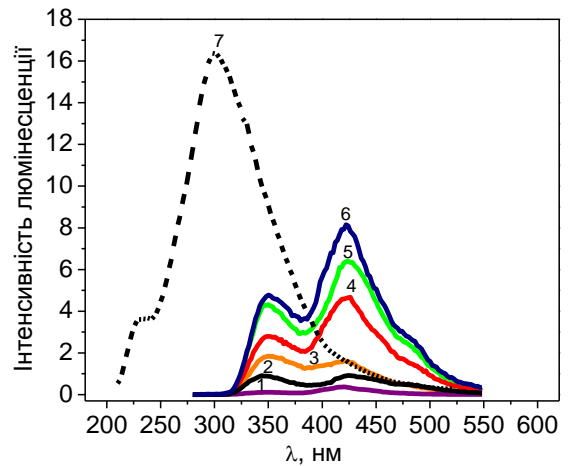


Рис. 12. Спектри люмінесценції полістирольних композитів наповнених наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  різного розміру та плівки чистого полістирольного сцинтилятора в разі збудження рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – чистий полістирольний сцинтилятор, 2 – 8 нм, 3 – 35 нм, 4 – 40 нм, 5 – 50 нм, 6 – 90 нм. 7 – таблетка мікрокристалічного порошку  $\text{BaF}_2$  товщиною 0,3 мм. Товщина плівок – 0,3 мм.

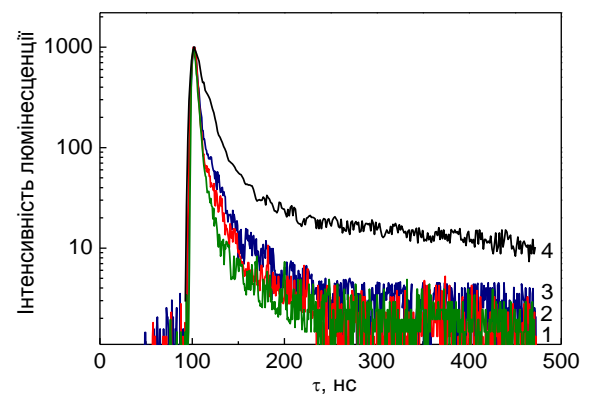


Рис. 13. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  різного розміру. Криві 1 – 8 нм; 2 – 40 нм; 3 – 50 нм; 4 – 90 нм.

наповнені наночастинками розміром  $\sim 90$  нм, мають найбільш тривалу кінетику загасання (крива 4) з часом  $\sim 12$  нс. Оскільки такий час загасання люмінесценції властивий 5d-4f-випромінюванню іонів  $\text{Pr}^{3+}$ , то це дає змогу припустити, що у плівковому композиті, наповненому наночастинками  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  розміром  $\sim 90$  нм, переважає випромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Тобто полістирольна матриця перепоглинає свічення наночастинок  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ .

Наночастинки розміром  $\sim 50$  нм і менше зумовлюють якісні зміни кривих загасання полімерного композита. Вони виявляють переважну швидку компоненту загасання із часом близько 2 нс. Такий час загасання характерний для люмінесценції полістирольного сцинтилятора без наночастинок  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$ . У цьому випадку перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці відбувається завдяки збудженню полістиролу високоенергетичними електронами, емітованими із наночастинок, безвипромінювальним шляхом.

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі на основі дослідження люмінесцентно-кінетичних та електричних характеристик полімерних композитів з мікро- та нановключеннями в разі збудження рентгенівським випромінюванням уперше виявлено особливості взаємодії високоенергетичного випромінювання з полістирольними композитами залежно від їхньої товщини, наповнення та розмірів вкраплених мікро- і нановключень. На підставі виконаних досліджень можна зробити такі висновки.

1. Методом хімічного осадження синтезовано неорганічні наночастинки  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  та  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  з середніми розмірами 20–140 нм.
2. Отримано полімерні композити із вкрапленими мікро- чи наночастинками  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  та  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  методом хімічної гомогенізації, методом одновісного статичного тиску та комбінованим методом. Використані методики дали змогу отримати оптично прозорі та однорідні плівкові композити діаметром 10 мм і товщиною 0,1 – 3 мм.
3. Визначено, що люмінесценція нанокompозитних плівок на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  та  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  відтворює люмінесцентні параметри полістирольних сцинтиляторів, виявляючи смуги випромінювання з максимумами при 350 і 420 нм та часом загасання  $\sim 2$  нс, характерні для випромінювання п-терфенілу та PPOP.
4. З'ясовано, що в полімерному композиті механізм перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці визначений просторовими параметрами процесів релаксації електронних збуджень – електрон-електронного розсіяння (довжина вільного пробігу), електрон-фононої взаємодії (довжина термалізації), розмірами електронного збудження, з одного боку, та розмірами наночастинок – з іншого.



5. Доведено, що в композиті з мікро- та наночастинками, розміри яких більші від довжини вільного пробігу чи довжини термалізації електронів, відбувається випромінювальне перенесення енергії перепоглинанням свічення автолокалізованих екситонів наночастинок  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  та іонів  $\text{Pr}^{3+}$  у наночастинках  $\text{LaPO}_4$  до полістирольної матриці.
6. З'ясовано, що в композиті, наповненому наночастинками, розміри яких є менші від довжини вільного пробігу електрона, домінує безвипромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Полістирольну матрицю збуджують електрони, які вилітають з наночастинок  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  та  $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$  під дією рентгенівського випромінювання, і композит демонструє люмінесцентні та часові параметри, властиві полістирольному сцинтилятору без наповнення.
7. Виявлено, що полімерні композити з вкрапленими неорганічними наночастинками демонструють суттєво більшу інтенсивність рентгенолюмінесценції порівняно з випромінюванням полістирольного сцинтилятора без наповнення, оскільки поглинальна здатність іонізуючого випромінювання неорганічних наночастинок набагато більша, ніж полістиролу.
8. Зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол) з наночастинками  $\text{BaF}_2$  і  $\text{SrF}_2$  та структур провідний полімер – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер зумовлена виходом електронів за межі наночастинок у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання. Зростання провідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ свідчить про перспективність використання композитних матеріалів типу полімер – неорганічні наночастинки для струмових детекторів рентгенівського випромінювання.

### СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Vistovsky V. V. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in  $\text{BaF}_2$  nanoparticles / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolsky [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – P. 194306.
2. Vistovsky V. V. The luminescence of  $\text{BaF}_2$  nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin [et al.] // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 054308.
3. Laval M. Barium Fluoride Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing / M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand [et al.] // Nuclear Instruments and Methods. – 1983. – Vol. 206. – P. 169-176.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Vistovsky V. V. The luminescence of  $\text{BaF}_2$  nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, P. A. Rodnyi, A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin, and A. S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 054308-1.

2. Demkiv T. M. Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF<sub>2</sub> nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyu, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2016. – Vol.810. – P. 1-5.
3. Demkiv T. M. X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with LaPO<sub>4</sub>-Pr nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyu, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol.120, № 14 – P. 144301-1.
4. Demkiv T. M. X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF<sub>2</sub> nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyu, V. B. Hevyk, P. M. Yakibchuk, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2016. – Vol.847. – P. 47-51.
5. Демків Т. Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF<sub>2</sub> та SrF<sub>2</sub> / Т. Демків, О. Галяткін, З. Хапко, П. Якібчук, О. Перевізник, О. Антоняк, Л. Демків, В. Вістовський, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2015. – Вип. 50. – С. 64-71.
6. Демків Т. Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску / Т. Демків, О. Галяткін, О. Перевізник, Л. Демків, В. Вістовський, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Вип. 51. – С. 52-61.
7. Жишкович А. Люмінесцентна візуалізація емісії електронів у наночастинках BaF<sub>2</sub> / А. Жишкович, О. Галяткін // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2014, 15-17 травня 2014: Тези доповідей. – Львів, Україна, 2014. – С. 65.
8. Галяткін О. Люмінесцентні характеристики полістирольних нанокompозитів із вкрапленими наночастинками BaF<sub>2</sub>, отриманих за допомогою стиску / О. Галяткін, Т. Гарасим // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2015, 13-15 травня 2015: Тези доповідей. – Львів, Україна, 2015. – В2.
9. Demkiv T. Luminescence of polystyrene film composites with BaF<sub>2</sub> nanoparticles/ T. Demkiv, O. Halyatkin, V. Vistovskyu, Z. Khapko, A. Zhyshkovych, P. Zhmurin, A. Gektin, A. Voloshinovskii// 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September 20 – 25, 2015: Book of Abstracts. – Tartu, Estonia, 2012. – Tu-P-7.
10. Halyatkin O. O. Luminescence of polystyrene composite films with embedded SrF<sub>2</sub> nanoparticles/ O. O. Halyatkin, T. M. Demkiv, A. S. Voloshinovskii, V. V. Vistovskyu, A. V. Zhyshkovych // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 13 – 16, 2015: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 89.

11. Halyatkin A. Conductivity polymer materials with nanoparticles BaF<sub>2</sub> under ionizing/ A. Halyatkin, T. Demkiv, V. Vistovsky, A. Voloshinovskii, O. Pereviznyk, L. Demkiv // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 13 – 16, 2015: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 92–93.

## АНОТАЦІЯ

**Галяткін О. О. Взаємодія іонізуючого випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень.** – Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2017.*

Дисертація присвячена виявленню закономірностей люмінесценції композитних систем полімерна матриця - неорганічне ядро під дією іонізуючого випромінювання; дослідженню впливу розміру і концентрації наночастинок на інтенсивність та кінетику люмінесценції полістирольних композитів.

У дисертаційній роботі вперше визначено особливості взаємодії високоенергетичного випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> і LaPO<sub>4</sub>-Pr. З'ясовано, що співвідношення між розміром вкраплених у полістирольну матрицю наночастинок BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> та LaPO<sub>4</sub>-Pr і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) є визначальним для розуміння процесу перенесення енергії в полімерному композиті. Доведено наявність ефективного безвипромінювального перенесення енергії збудження від наночастинок BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> та LaPO<sub>4</sub>-Pr малого розміру (~20 нм) до полістиролу завдяки фотоефекту на відміну від мікро- та наночастинок великого розміру, де домінує випромінювальне перенесення енергії.

Полістирольну матрицю збуджують електрони, які вилітають з наночастинок BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> та LaPO<sub>4</sub>-Pr малого розміру під дією рентгенівського випромінювання, і композит демонструє люмінесцентні та часові параметри, властиві полістирольному сцинтилятору без наповнення з часовою константою τ~2 нс, а інтенсивність випромінювання значно перевершує інтенсивність чистого полістирольного сцинтилятора.

Виявлено зміну провідності в полістирольних плівкових зразках із вкрапленими наночастинами BaF<sub>2</sub> і SrF<sub>2</sub> та виникнення електрорушійної сили в комбінованій структурі (провідний полімер – непровідний полімер з наночастинами – провідний полімер) за умови рентгенівського опромінення.

**Ключові слова:** наночастинки, фториди, полістирольний композит, власна люмінесценція, рекомбінаційна люмінесценція, остовно-валентна люмінесценція, перенесення заряду, довжина вільного пробігу, довжина термалізації, наносцинтилятор.

## АННОТАЦИЯ

**Галяткин А. А. Взаимодействие ионизирующего излучения с композитами на основе полимеров и микро- и нановключений.** – Рукопись.

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко. – Львов, 2017.*

Диссертация посвящена выявлению закономерностей люминесценции композитных систем полимерная матрица – неорганическое ядро под действием ионизирующего излучения; исследованию влияния размера и концентрации наночастиц на интенсивность и кинетику люминесценции полистирольных композитов.

В диссертационной работе впервые установлено особенности взаимодействия высокоэнергетического излучения с композитами на основе полимеров и микро- и нановключений  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $LaPO_4-Pr$ . Выяснено, что соотношение между размером вкрапленных в полистирольную матрицу наночастиц  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $LaPO_4-Pr$  и пространственными параметрами рассеяния электронов (длиной свободного пробега и длиной термализации фотоэлектрона) является определяющим для понимания процесса передачи энергии в полимерном композите. Показано наличие эффективного безизлучательного переноса энергии возбуждения от наночастиц  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $LaPO_4-Pr$  малого размера ( $\sim 20$  нм) до полистирола за счет фотоэффекта в отличие от микро- и наночастиц большого размера, где доминирует излучающий перенос энергии.

Полистирольную матрицу возбуждают электроны, которые вылетают из наночастиц  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  и  $LaPO_4-Pr$  малого размера под действием рентгеновского излучения, и композит демонстрирует люминесцентные и временные параметры, характерные для полистирольного сцинтиллятора без наполнения с временной константой  $\tau \sim 2$  нс, а интенсивность излучения значительно превосходит интенсивность чистого полистирольного сцинтиллятора.

Выявлено изменение проводимости в полистирольных пленочных образцах с вкрапленными наночастицами  $BaF_2$  и  $SrF_2$  и возникновения электродвижущей силы в комбинированной структуре (ведущий полимер – непроводящий полимер с наночастицами – ведущий полимер) при условии рентгеновского облучения.

**Ключевые слова:** наночастицы, фториды, полистирольный композит, собственная люминесценция, рекомбинационная люминесценция, остоновалентная люминесценция, перенос заряда, длина свободного пробега, длина термализации, наносцинтиллятор.

## ANNOTATION

**Halyatkin O. O. Interaction of ionizing radiation with the polymer-based composites and micro- and nano embedded.** – Manuscript.

*The thesis for a Candidate Degree of Sciences in Physics and Mathematics by Speciality 01.04.10 – physics of Semiconductors and Insulators. – Ivan Franko National University of Lviv. – Lviv, 2017.*

The thesis is devoted to revealing regularities of luminescence for composite system polymer matrix / inorganic core under ionizing radiation; study of nanoparticles size and concentration influence on the luminescence intensity and decay kinetics of polystyrene composites.

The features of high-energy radiation interaction with composites based on polymeric matrix loaded with BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr micro- and nanoparticles are determined for the first time. The ratio between the size of nanoparticles (BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr) embedded in polystyrene matrix and the spatial parameters of electron scattering (mean free path length and photoelectron thermalization length) are found to be crucial for understanding the processes of energy transfer in polymer composites. Non-radiative excitation energy transfer from small BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr nanoparticles (~ 20 nm) to polystyrene by photoelectric effect is established to be more efficient than that for larger nano- and microparticles, where radiative energy transfer is dominant.

Polystyrene matrix excited by electrons emitted from small BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr nanoparticles under X-ray absorption and composite scintillator reveal luminescence and decay time characteristic for polystyrene scintillator without embedded nanoparticles with decay time constant  $\tau \sim 2$  ns, and the emission intensity considerably exceeds the intensity of pure polystyrene scintillator.

The radiative energy transfer mechanism via reabsorption of self-trapped excitons emission of BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> nanoparticles or Pr<sup>3+</sup> emission in LaPO<sub>4</sub> nanoparticles by the polystyrene matrix dominates in composites loaded with micro- and nanoparticles with the size larger than the mean free path of electrons or thermalization length. Composite scintillator reveals decay kinetics parameters of luminescence under excitation with optical photons emitted from BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr large size nanoparticles under X-Ray excitation inherent for the luminescence of BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and LaPO<sub>4</sub>-Pr nanoparticles.

A change in conductivity of polystyrene film samples with embedded BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> nanoparticles and the appearance of electromotive force in combined structure (conductive polymers – non-conducting polymer with embedded nanoparticles – conductive polymer) under X-ray radiation excitation is revealed.

**Key words:** fluoride nanoparticles, polystyrene composite, intrinsic luminescence, recombination luminescence, core-valence luminescence, charge transfer, mean free path, thermalization length, nanoscintillators.