МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Демків Тарас Михайлович

УДК 535.333:535.373.2

ДИСЕРТАЦІЯ

ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ У КОМПОЗИТНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛАХ

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків
Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Т.М.Демків

Науковий консультант
Волошиновський Анатолій Степанович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів - 2019

АНОТАЦІЯ

Демків Т.М. Трансформація електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 "Фізика напівпровідників і діелектриків". – Львівський національний університет імені Івана Франка, МОН України, Львів, 2019.

Робота присвячена вирішенню актуальної проблеми – з'ясуванню механізмів люмінесцентних процесів у нанокомпозитних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок.

З'ясування механізмів люмінесценції у композитних люмінесцентних матеріалах є основою для розробки нових люмінесцентних матеріалів на основі полімерних матриць з вкрапленими неорганічними нанокристалами. Сучасні неорганічні люмінесцентні матеріали володіють високою ефективністю реєстрації високоенергетичного випромінювання, однак дорогі у виробництві. Полімерні сцинтилятори мають високий світловихід, наносекундні часи загасання, однак, їх ефективність недостатня через малу поглинаючу здатність до йонізуючого випромінювання. Композитний матеріал, який містить органічну та неорганічну частини, за певних умов може поєднувати їх переваги – швидкодію, велику поглинальну здатність, технологічність, малу вартість одиниці продукції. Цілеспрямоване створення такого люмінесцентного композитного матеріалу передбачає розуміння фізичних процесів, які забезпечують перетворення енергії у ньому. Дослідження механізмів передачі енергії у композитних сцинтиляторах між неорганічною та органічною частинами знаходяться на етапі нагромадження експериментальних даних і вимагають перегляду з урахуванням впливу просторового обмеження на механізми передачі енергії між наночастинками і

полімерною матрицею та механізмами гасіння люмінесценції самої наночастинки. Підходи, які використовувались раніше для створення нанокомпозитних полімерних сцинтиляторів, не враховували особливості взаємодії йонізуючого випромінювання з наночастинками за умови просторового обмеження – співвідношення між розмірами наночастинки з однієї сторони та характеристичними просторовими параметрами – довжиною вільного пробігу електрона, довжиною термалізації електрона, довжиною дифузії електронних збуджень, з іншої. У випадку, якщо ці параметри перевищують розміри наночастинок, їх люмінесценція суттєво гаситься через вихід електронів за межі наночастинки та безвипромінювальну релаксацію електронних збуджень на її поверхні. Ця обставина (вихід електронів за межі наночастинки) може бути використана для розробки нового класу нанокомпозитних полімерних люмінесцентних матеріалів, у яких електрони, що виходять за межі неорганічних наночастинок, спричиняють сцинтиляції у полімерній матриці. Тому з'ясування механізмів перенесення та трансформації енергії, поглинутої композитними матеріалами на основі люмінесцентної полімерної матриці та вкраплених неї неорганічних наночастинок, є актуальним для розробки новітніх люмінесцентних матеріалів.

Як згадувалось, довжина термалізації, розподіл електронів за енергіями є критичними для спостереження люмінесценції в наночастинках. На основі розрахунків зонної енергетичної структури YVO_4 методом проекційних приєднаних хвиль у наближенні параболічної зони отримано розподіл електронів за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4, який показує, що електрони, в основному, локалізовані на дні зони провідності. Це дозволяє нехтувати впливом термалізованих електронів, що покидають наночастинки, на люмінесценцію полістирольної матриці. Показано, що врахування дисперсії ефективної маси електрона від енергії слабо впливає на залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок в кристалі YVO_4 – для розрахунків достатньо брати ефективну

масу електрона як константу, властиву електрону на дні зони провідності. За таких умов оцінена середня довжина термалізації вторинних електронів у кристалі YVO_4 становить ~6 нм.

У кінетиці загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 та CaF_2 присутня чітко виражена швидка компонента ($\tau \sim 0{,}1$ мкс), вклад якої зростає зі зменшенням розміру наночастинок, тоді як криві загасання люмінесценції монокристалів SrF_2 та CaF_2 характеризується тільки повільною компонентою ($\tau \sim 1$ мкс). Для пояснення використано модель гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні наночастинок, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду з нескінченно великою швидкістю. Модель описує експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2 та CaF_2 з різним середнім розміром наночастинок і опосередковано визначає довжину дифузії автолокалізованих екситонів у таких матеріалах (~15 нм та ~18 нм, відповідно). Ця ж модель використана для аналізу кривих кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції у кристалах та наночастинках BaF_2 та визначення довжини дифузії дірок в 5p Ba^{2+} остовній зоні, яка складає ~3 нм.

Вихід електронів за межі наночастинки на різних етапах його міграції використаний для створення нанокомпозитних сцинтиляційних матеріалів на основі полістирольної матриці з вкрапленими наночастинками, у яких електрони, що виходять за межі неорганічних наночастинок, спричиняють сцинтиляції у полімерній матриці. У роботі з'ясовувались механізми сцинтиляційного процесу у полімерних плівкових нанокомпозитах на основі полістирольної матриці з активаторами (n-терфеніл та POPOP) та вкрапленими діелектричними наночастинками фторидів MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) та оксидів (YVO_4:Eu) різного розміру та різної вагової концентрації.

Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими неорганічними наночастинками $LaPO_4$:Pr, SrF_2 та BaF_2 на основі

люмінесцентного полістиролу містять дві смуги з максимумами на ~350 та ~420 нм, що збігаються з параметрами свічення активаторів полістиролу n-терфенілом та POPOP та за інтенсивністю рентгенолюмінесценції перевищують інтенсивність свічення люмінесцентного полістиролу без наночастинок більше, ніж на порядок (в 10, 20 та 18 разів, відповідно). Це зумовлено збільшенням поглинаючої здатності композиту за рахунок введення в нього неорганічних наночастинок.

З'ясовано, що кінетика загасання полістирольних композитів з наночастинками $LaPO_4$:Pr, SrF_2 та BaF_2 суттєво залежить від розмірів вкраплених у них наночастинок. Якщо розмір вкраплених у полістирольний композит наночастинок є менший за довжину вільного пробігу електронів, то кінетика загасання такого композиту не залежить від матеріалу, з якого виготовлені наночастинки, і виявляє швидку компоненту з константою загасання ~3 нс, що збігається з часом загасання люмінесценції люмінесцентного полістиролу. У всіх випадках вклад швидкої компоненти зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

З'ясовано, що якщо розміри наночастинки перевершують довжину вільного пробігу, то в кінетиці загасання люмінесценції композиту з'являється повільна складова, яка відповідає константі загасання матеріалу, з якого виготовлена наночастинка, що свідчить про перепоглинання власного (BaF_2, SrF_2) чи домішкового ($LaPO_4$:Pr) свічення наночастинок полістирольною матрицею. Так, кінетика загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2 розміром 105 нм містить швидку та повільну компоненти загасання із часовими константами ~3 нс та 620 нс. Повільна відповідає часу випромінювальної анігіляції автолокалізованого екситона у наночастинках SrF_2. У кінетиці рентгенолюмінесценції полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками BaF_2 з розміром 100 нм наявна довга компонента (~600 нс), притаманна для люмінесценції автолокалізованих екситонів у BaF_2. Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками

$LaPO_4$-Pr з розміром ~90 нм характеризується часом загасання ~12 нс і відтворює кінетику рентгенолюмінесценції для 5d-4f-випромінювання йонів Pr^{3+}.

Збудження композиту з наночастинками SrF_2-Ce великих розмірів (82 нм) відбувається, в основному, через перепоглинання свічення йонів церію, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиролу. Це підтверджується присутністю компонент загасання нанокомпозитного полістиролу з швидкою часовою константою ~45 нс, характерною для випромінювання йонів церію.

Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів при додаванні до них наночастинок CeF_3 розміром 12 нм з концентрацією 40 ваг.% суттєво зростає (до 11 разів) переважно за рахунок передачі енергії збудження від вкраплених наночастинок CeF_3 до полістирольної матриці через емісію електронів з наночастинок у полістирольну матрицю під дією йонізуючого випромінювання. Вклад механізмів перенесення енергії, зумовлених резонансною передачею або перепоглинанням, є значно менший за електронний механізм збудження нанокомпозиту.

Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3, власна люмінесценція яких відсутня, демонструють зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції в ~20 разів зі спектральним складом випромінювання (смуги при 350 і 420 нм) та часовими константами (τ ~ 3 нс), характерними для люмінесцентного полістиролу. Наявність сцинтиляційного відгуку нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій є збудження полістирольної матриці електронами, які утворюються за механізмом фотоефекту у наночастинках під впливом йонізуючого випромінювання і виходять за їх межі у полістирольне оточення.

Люмінесценція наночастинок YVO_4:Eu (a = 16 нм) містить смуги, характерні для випромінювання Eu^{3+}-центрів (основні смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 590 нм і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 617 нм, та слабші смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (590 нм) і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 нм)), які знаходяться за межами поглинання полістирольної матриці та її активаторів. Тому композити з наночастинками YVO_4:Eu мають два канали випромінювання – один зумовлений збудженням полістирольної матриці за електронним механізмом, а інший – випромінюванням йонів європію у наночастинці. Наявність двох каналів випромінювання дало змогу за співвідношенням інтенсивностей їхньої люмінесценції визначити частку енергії, яка йде на збудження полістирольної матриці та складає 70% енергії у наночастинках YVO_4:Eu розміром 8 нм.

На підставі досліджень спектральних характеристик люмінесценції, кінетики її загасання, моделювання люмінесцентних процесів з'ясовано основні механізми збудження полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками: 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до полімерної матриці; 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки унаслідок фотоефекту. Механізми 1 та 2 є визначальними для крупних наночастинок, механізм 3 – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електрона більша за розміри наночастинок.

Доказом виходу електронів у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання є зростання провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол та поліанілін) з наночастинками (BaF_2, SrF_2) до 10 разів та виникнення різниці потенціалів до 30 мВ.

З'ясовано закономірності зростання інтенсивності свічення полістирольних нанокомпозитів залежно від ефективного атомного номера вкраплених у них наночастинок. Має місце загальна тенденція зростання інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів зі збільшенням ефективного атомного номера вкраплених в них наночастинок, що зумовлено

зростанням поглинальної здатності нанокомпозитів з такими наночастинками. Однак, не завжди зростання ефективного атомного номера супроводжується збільшенням сцинтиляційного відгуку. Причинами цього є агрегатування наночастинок, неузгодження показників заломлення наночастинок та матриці і як наслідок зниження прозорості нанокомпозитних сцинтиляторів.

Низка напівпровідникових сполук, зокрема перовськити $CsPbX_3$ (де X = Cl, Br, I), що привертають увагу багатьох дослідників з огляду на їх перспективу застосування як фотоперетворювачів, лазерів, люмінофорів, комірок пам'яті, світлодіодів, тощо, мають певні проблеми з гігроскопічністю та/або фотостабільністю, і, відповідно, потребують захисту від негативного впливу зовнішнього середовища. Перспективним підходом для забезпечення їхнього захисту є введення таких сполук у вигляді мікро- чи нанокристалів в інертну матрицю, роль якої можуть виконувати об'ємні кристали або різного роду полімери. У роботі представлено результати досліджень умов утворення мікрофаз у кристалічних матрицях на прикладі фазоутворення K_2LaCl_5 і $LaCl_3$ у матрицях KCl та NaCl, відповідно, під час росту кристалів з наступним тривалим відпалом. Розраховані константи рівноваги сполук K_2LaCl_5, $LaCl_3$, KCl, NaCl підтверджують можливість утворення цих фаз у KCl та NaCl. Виявлено утворення мікрофази $CsSnBr_3$ у кристалах CsBr-Sn у процесі температурного відпалу та у кристалах Cs_4SnBr_6 у результаті твердотільного розпаду на фази $CsSnBr_3$ та CsBr за характерними люмінесцентними параметрами та мікроскопічними дослідженнями.

Отримано нанокристали $CsPbBr_3$ розміром ~100 нм, вкраплені у полімерні гранули розміром ~1 мкм. Утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ підтверджено рентгеноструктурним аналізом, електронною мікроскопією та люмінесцентною спектроскопією з часовим розділенням. Структурні дефекти на границі розділу полімер – нанокристал $CsPbBr_3$ зумовлюють гасіння випромінювання вільного екситона, натомість значно зростає інтенсивності

люмінесценції зв’язаного (λ = 531 нм) та локалізованого екситонів (λ=570 нм). Температурні залежності інтенсивності люмінесценції зв’язаного та локалізованого екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$, вкраплених у полімерні гранули, можуть бути використані для визначення температури мікробіологічних об’єктів у температурному діапазоні 77-300 K.

У результаті комплексних досліджень оптичних і люмінесцентних властивостей нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками у полімерних та кристалічних матрицях було вперше з’ясовано механізми люмінесцентних процесів у нанокомпозитних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок до матриці, можуть бути використані як основний підхід до розробки нових композитних люмінесцентних матеріалів. Змінюючи природу, розміри та вміст неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низько-енергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, які за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю та технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і монокристалів.

Ключові слова: люмінесценція наночастинок, полістирольний нанокомпозит, вкраплені наночастинки, мікрокристали, міграція електронних збуджень, довжина термалізації електронів, довжина вільного пробігу електронів, емісія електронів з наночастинок.

Список публікацій здобувача

Статті у журналах, індексованих SCOPUS

1. Savchyn, P. V., Myagkota, S. V., Voloshinovskii, A.S., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R.: Luminescent properties of Sn-based microcrystals embedded in CsBr matrix. Radiat. Meas. 42, 697–700 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.069. *Особистий внесок здобувача: з'ясував механізм перенесення енергії від матриці* CsBr *до мікрофази* $CsSnBr_3$.

2. Мягкота, С.В., Савчин, П.В., Волошиновский, А.С., **Демкив, Т.М.**, Бойко, Я.В., Вус, Р.С., Демкив, Л.С.: Люминесцентные свойства фазы $CsSnBr_3$ в метастабильном Cs_4SnBr_6. Физика твердого тела. 50, 1416–1419 (2008). *Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази* $CsSnBr_3$ *в* Cs_4SnBr_6.

3. Savchyn, P.V., Myagkota, S.V., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R., Vus, R.B., Demkiv, L.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of Sn-containing microcrystals in CsBr:Sn crystal. Ukr. J. Phys. Opt. 9, (2008). doi:10.3116/16091833/9/4/209/2008.
   Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази $CsSnBr_3$ *у матриці* CsBr.

4. **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Savchyn, P., Stryganyuk, G., Voloshinovskii, A., Demkiv, L.: Formation of La-containing microcrystals in KCl and NaCl matrices. Funct. Mater. 16, 225–229 (2009).
   Особистий внесок здобувача: з'ясував термодинамічні умови утворення мікрофаз K_2LaCl_5 *та* $LaCl_3$ *у матрицях* KCl *і* NaCl.

5. Myagkota, S. V., Pushak, A.S., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Demkiv, L.S.: Spectral-kinetic luminescent characteristics of CsI-Ba single crystals. Phys. Status Solidi Basic Res. 247, 393–397 (2010). doi:10.1002/pssb.200945191. *Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри кристалів* CsI-Ba.

6. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 810, 1–5 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.11.130.

   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок BaF_2 *до полістирольної матриці; промоделював залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту від розмірів наночастинок.*

7. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V.V., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4$-Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 120, (2016). doi:10.1063/1.4964334. *Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок* $LaPO_4$-Pr *до полістирольної матриці*.

8. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Hevyk, V.B., Yakibchuk, P.M., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 847, 47–51 (2017). doi:10.1016/j.nima.2016.11.028.

   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2 *до полістирольної матриці; розрахував залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками* SrF_2 *від розмірів наночастинок*.

9. **Demkiv, T.M.**, Myagkota, S.V., Malyi, T., Pushak, A.S., Vistovskyy, V. V., Yakibchuk, P.M., Shapoval, O. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of $CsPbBr_3$ nanocrystals dispersed in a polymer matrix. J. Lumin. 198, 103–107 (2018). doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021. *Особистий внесок здобувача: виявив температурну залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного та локалізованого екситонів у*

нанокристах $CsPbBr_3$, *вкраплених у полімерні гранули, у температурному діапазоні* 77-300 K.

10. Chylii, M., **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Malyi, T., Vasil'Ev, A., Voloshinovskii, A.: Quenching of exciton luminescence in SrF_2 nanoparticles within a diffusion model. J. Appl. Phys. 123, 034306 (2018). doi:10.1063/1.5005621. *Особистий внесок здобувача: пояснив особливості кінетики загасання люмінесценції* SrF_2 *за допомогою моделі гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду*.

11. Chylii, M., Malyi, T., **Demkiv, T.**, Chornodolskyy, Y., Vas'kiv, A., Syrotyuk, S., Vistovsky, V., Voloshinovskii, A.: The influence of nanoparticle sizes on the X-ray excited luminescence intensity in YVO_4:Eu. J. Phys. Stud. 22, (2018). doi:10.30970/jps.22.1301.
Особистий внесок здобувача: розрахував розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння в кристалі YVO_4.

12. **Демків, Т.М.**, Галяткін, О.О., Чилій, М.О., Малий, Т., Вістовський, В.М., Булик, Л.І., Демків, Л.С., Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu. Журн. фіз. досл. 22, 4301 (2018). doi:10.30970/jps.22.4301.
Особистий внесок здобувача: з'ясував, що перенесення енергії від наночастинок YVO_4:Eu *до полістирольної матриці відбувається за електронним механізмом, а його ефективність значно послаблена за рахунок агрегатування наночастинок.*

13. **Demkiv, T.M.**, Vistovskyy, V.V., Halyatkin, O.O., T., M., Yakibchuk, P.M., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF_3 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 908, 309–312 (2018). doi:10.1016/j.nima.2018.07.077.

Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок CeF_3 *до полістирольної матриці*.

Статті у фахових реферованих журналах

14. **Демків, Т.**: Люмінесцентні характеристики нанокристалів $CsPbCl_3$, вкраплених у діелектричну матрицю CsCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 47, 151–158 (2012).

Особистий внесок здобувача: запропонував підхід, який пояснює скорочення часу загасання люмінесценції у нанокристалах $CsPbCl_3$, *вкраплених у матрицю* CsCl.

15. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях CsI та KCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 48, 173–179 (2013).

Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці CsI та KCl.

16. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 49, 62–71 (2014).

Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці NaCl, KCl та CsI.

17. **Демків Т.**, Галяткін О., Перевізник О., Демків Л., Вістовський В., Волошиновський А. Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2 / Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2015. – Вип. 50. – С. 120–129.

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що зміна провідності композитних зразків та виникнення різниці потенціалів на їх контактах зумовлені емісією електронів з наночастинок під дією йонізуючого випромінювання.

18. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 51, 52–61 (2016).

Особистий внесок здобувача: отримав полістирольні плівкові композити з вбудованими наночастинками BaF_2 *на основі методики хімічної гомогенізації з використанням статичного тиску.*

19. Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, В., **Демків, Т.,** Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF_2 при рентгенівському збудженні. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 51, 68–76 (2016).

Особистий внесок здобувача: виявив, що визначальний вплив на зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при переході від монокристала до наночастинок мають втрати енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду.

20. Чилій, М.О., Жишкович, А.В., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., **Демків, Т.М.**, Волошиновський, А.С.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce різного розміру. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 52, 55–66 (2016).

Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри наночастинок SrF_2-Ce*, з'ясував причини гасіння люмінесценції наночастинок* SrF_2:Ce *зі зменшенням розміру.*

21. **Демків, Т.М.**, Чилій, М.О., Дендебера, М.П., Пушак, А.С., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., Волошиновський, А.С.: Вплив температури на

рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок CaF_2. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 53, 22–28 (2017).

Особистий внесок здобувача: виявив, що інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок CaF_2 *за зменшення їхніх розмірів є різною для різних температур і з'ясував, що це може бути зумовлене зменшенням довжини термалізації електронів при зниженні температури*.

22. **Демків, Т.**, Вістовський, В., Жишкович, А., Васьків, А., Малий, Т., Чилій, М., Булик, Л.-І., Гектін, А., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 54, 74–87 (2017).

Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2-Ce *до полістирольної матриці з урахуванням просторового обмеження.*

Статті у фахових нереферованих журналах

23. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Khapko, Z.A., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped Sr-containing aggregates embedded in KCl matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що люмінесценція йонів європію в мікрокристалах KSr_2Cl_5*, вбудованих у матрицю* KCl*, відбувається за рахунок внутрішньоцентрового поглинання іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KCl.

24. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+}-doped Me-containing aggregates (Me=Ca, Sr, Ba) in KI matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що збудження випромінювання іонів європію в мікрокристалах $KCaI_3$, $KSrI_3$ і KBa_2I_5*, вбудованих в матрицю* KI*, зумовлено внутрішньоцентровим поглинанням іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KI.

Основні результати роботи представлено на конференціях та викладено в патентах:

Конференції

- 6^{th} European conference on luminescent detectors and transformers, 19-23 June 2006, Lviv, Ukraine
- Міжрегіональний науковий семінар „Сучасні проблеми електроніки", Львів, 31 січня – 1 лютого 2008 р.
- IV міжнародна наукова конференція: Фізика невпорядкованих систем, Львів, 2008.
- The Third International Workshop and Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM 2011), 17–22 July 2011 Gdansk, Poland.
- International Conference "Functional materials and nanothechnologies-2011", Riga, Institute of Solid State Physics, University of Latvia.
- 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), September 10-14 2012 Halle (Saale), Germany.
- 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application SCINT 2013, April 15–19, 2013.
- The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015), September 13–16, 2015.
- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September, 20–25, 2015 Tartu, Estonia, 2015

- The 14th Conference of Function and Nanostructured Materials “FNMA’17” & The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems “PDS’17”, 25-29 September 2017, Lviv&Yaremche, Ukraine.
- The Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018) – 8–13 July 2018, Bydgoszcz, Poland.
- 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic

Патенти

- **Демків, Т.М.**, Мягкота, С.В., Дацюк, Ю.Р., Волошиновський, А.С., Савчин, П.В., Демків, Л.С.: Люмінесцентний матеріал. Пат. 25742 Україна на корисну модель, МПК C09K 11/00, G01T 1/28, G21H 3/00; заявник ЛНУ імені Івана Франка. № u200701472; заявл 12.02.2007; опубл 27.08.2007. Бюл 13, 1–6 (2007). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб захисту гігроскопічних мікрокристалів* $CsSnBr_3$ *за допомогою негігроскопічних кристалів* CsBr *і методику отримання люмінесцентного матеріалу на основі мікрокристалів* $CsSnBr_3$*, вкраплених у матрицю* CsBr.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В., Волошиновський, А., Заіченко, А., Мітіна, Н., Гектін, О.: Пластмасовий сцинтилятор. Пат. 127737 Україна на корисну модель МПК G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/203. № u201800201; ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 27.08.2018, Бюл. № 16. (2018). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб вимірювання температури біологічних об’єктів за спектральним положенням максимумів екситонної люмінесценції нанокристалів* $CsPbBr_3$*, поміщених у полімерні гранули*.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В. Волошиновський, А., М’ягкота, С., Малий, Т., Пушак, А., Заіченко, О., Мітіна, Н., Шаповал, О.: Полімерний сцинтилятор. Пат. 126248 Україна на корисну модель, МПК G01K 11/30 (2006.01), G01K 11/00. № u201800200; заявники ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 11.06.2018, Бюл. № 11. (2018).

Особистий внесок здобувача: запропонував нанокомпозитний люмінесцентний матеріал на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками BaF_2.

ANNOTATION

Demkiv T.M. Transformation of electronic excitations in composite luminescent materials. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctor of physical-mathematical science degree in specialty 01.04.10 “Physics of semiconductors and dielectrics”. – Ivan Franko National university of Lviv, Ministry of Science and Education of Ukraine, Lviv, 2019.

The paper is devoted to the solution of actual problem - to find out the mechanisms of luminescence processes in nanocomposite materials with imbedded nanoparticles, taking into account the influence of spatial restriction on the luminescence of nanoparticles.

Interpretation of luminescence mechanisms in composite luminescence materials is the basis for new luminescence material development based on polymeric matrices with embedded inorganic nanocrystals. Modern inorganic fluorescence materials have high efficiency in the registration of high-energy radiation, but are expensive in production. Polymer scintillators have a high light yield, nanosecond decay times, however, their efficiency is insufficient due to the small absorption capacity to ionizing radiation.

Composite material, which contains organic and inorganic parts, can, under certain conditions, combine their advantages – speed-of-response, high absorption capacity, technological capacity, low cost per unit of production. Task-oriented creation of such luminescence composite material involves understanding of physical processes that ensure energy transformation in it. Investigation of energy transfer mechanisms in composite scintillators between inorganic and organic parts is at the stage of accumulation of experimental data and requires revision taking into account the influence of spatial constraint on the mechanisms of energy transfer between nanoparticles and polymer matrix and mechanisms of luminescence decay of the nanoparticle itself.

Approaches used earlier for nanocomposite polymer scintillator creation did not take into account peculiarities of ionizing radiation interaction with nanoparticles subject to the spatial constraint - the ratio between nanoparticle size on one side and the characteristic spatial parameters - length of free electron run, length of electron thermalization, length of electron excitation diffusion from the other . When these parameters exceed the nanoparticle size, their luminescence is substantially quenched due to the outflow of electrons from nanoparticle and non-radiative relaxation of electron excitations on its surface. This fact (output of electrons from nanoparticle) can be used to develop a new class of nanocomposite polymeric luminescence materials, in which electrons that leave the boundaries of inorganic nanoparticles cause scintillation in the polymer matrix. Therefore, clearing up the mechanisms of transfer and transformation of energy absorbed by composite materials based on a luminescence polymer matrix and embedded inorganic nanoparticles is relevant for the development of the newest fluorescence materials.

As mentioned, thermalization length and distribution of electrons by energies are critical for observing luminescence in nanoparticles. Based on calculations of the energy band structure YVO_4 by the method of projection connected waves in the parabolic distribution area approximation distribution of electron kinetic energies was received after multiplying phase electronic excitations in YVO_4, showing that electrons are mainly localized in the bottom of conduction band. This allows us to neglect the influence of the thermally excited electrons leaving nanoparticles on the luminescence of polystyrene matrix. It is shown that accounting the dispersion of the electron effective mass on the energy makes weak influence on the luminescence intensity on nanoparticle size in YVO_4 crystal - for calculations is it enough to consider effective mass of the electron as a constant characteristic of the electron at the bottom of conduction band. Under these conditions, the estimated average thermalization time of secondary electrons in a YVO_4 crystal is ~6 nm.

In the luminescence decay kinetics of SrF_2 and CaF_2 nanoparticles there is a clearly expressed fast component ($\tau \sim 0{,}1$ μs), which contribution increases with decreasing nanoparticle size, while the luminescence decay curves of SrF_2 and CaF_2

single crystals are characterized only by a slow component ($\tau \sim 1$ μs). For explanation, a luminescence decay model is used which takes into account the diffusion of electron excitations to the surface of nanoparticles, where excitons undergo a radiationless decay with infinitely high velocity. This model describes experimental curves of the exiton luminescence decay kinetics in powder samples SrF_2 and CaF_2 with different mean nanoparticle sizes and indirectly determines the length of diffusion of autolocalized excitons in such materials (~ 5 nm and ~18 nm, respectively). The same model is used to analyze decay kinetic curves of core-valence luminescence in BaF_2 crystals and nanoparticles and to determine the length of diffusion of holes in 5p Ba^{2+} in the core zone of ~3 nm.

Electron output outside nanoparticle at different stages of its migration is used to create nanocomposite scintillation materials based on polystyrene matrix with embedded nanoparticles, in which electrons that extend beyond the inorganic nanoparticles cause scintillation in the polymer matrix. Mechanisms of scintillation process in polymeric film nanocomposites based on the polystyrene matrix with activators (n-terphenyl and POPOP) and dispersed dielectric nanoparticles of MeF_2 fluids (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), phosphates ($LaPO_4$-Pr) and oxides (YVO_4: Eu) of different sizes and different weight concentrations.

X-ray luminescence spectra of polystyrene composites with embedded inorganic nanoparticles $LaPO_4$: Pr, SrF_2 and BaF_2 based on luminescence polystyrene contain two bands with maxima of ~350 and ~420 nm, which coincide with the parameters of emission polystyrene activators n-terphenyl and POPOP and, with intensity of X-ray luminescence, exceed the intensity of luminescence polystyrene emission without nanoparticles is more than an order of magnitude (10, 20 and 18 times, respectively). This is due to increase in the absorbing capacity of the composite due to introduction of inorganic nanoparticles into it.

It was found that decay kinetics of polystyrene composites with nanoparticles $LaPO_4$: Pr, SrF_2 and BaF_2 substantially depends on nanoparticle size embedded in them. If amount of embedded in polystyrene composite nanoparticles are smaller than the mean free path of electrons, composite decay kinetics does not depend on the

material of which nanoparticles are produced and shows rapid component with decay time ~ 3 ns that coincides with decay time of luminescence polystyrene. In all cases, contribution of the fast component increases with the decrease in nanoperticle size.

It has been found out that if the nanoparticle sizes exceed the length of free run, then a slow component appears in decay luminescence kinetics of the composite, which corresponds to the decay constant of the material from which nanoparticle is made, indicating the intrinsic (BaF_2, SrF_2) or impurity ($LaPO_4$: Pr) re-absorption of nanoparticles with a polystyrene matrix. For example, the kinetics of X-ray absorption of polystyrene composites with SrF_2 imbedded nanoparticles of 105 nm contains fast and slow decay components with time constants ~3 ns and 620 ns. Slow response corresponds to the time of radiative annihilation of a self-trapped exciton in SrF_2 nanoparticles. In the X-ray luminescence kinetics of polystyrene films with 100 nm BaF_2 nanoparticles, a long component (~600 ns) is present, which is inherent in the luminescence of self-trapped excitons in BaF_2. Luminescence decay kinetics of the polystyrene composite with $LaPO_4$-Pr nanoparticles with a size of ≈90 nm is characterized by decay time ~12 ns and reproduces the kinetics of X-ray luminescence for the 5d-4f radiation of the Pr^{3+} ions.

Excitement of composite with SrF_2-Ce nanoparticles of large dimensions (82 nm) occurs mainly due to the re-absorption of cerium ion emission, which overlaps with the absorption bands of the polystyrene activator. This is confirmed by the presence of decay component of nanocomposite polystyrene with a fast time constant of ~45 ns, characteristic of cerium ion emission.

Intensity of the X-ray luminescence of the polystyrene scintillation composites when added to these 12-nm CeF_3 nanoparticles with a concentration of 40 wt.% by weight substantially increases (up to 11 times) mainly due to the transfer of the excitation energy from the dispersed CeF_3 nanoparticles to the polystyrene matrix through the emission of electrons from nanoparticles into the polystyrene matrix under the action ionizing radiation. The contribution of mechanisms of energy transfer due to resonance transmission or re-absorption is much smaller than the electron mechanism of excitation of a nanocomposite.

Polystyrene composites with embedded nanoparticles of LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3, which have no own luminescence, show increase of X-ray luminescence by ~20 times with the spectral composition of emission (bands at 350 and 420 nm) and the time constants (τ ~ 3 ns), characteristic for luminescence polystyrene. Presence of scintillation response of nanocomposite scintillators with imbedded non-luminescence nanoparticles confirms that the main mechanism of scintillation origin is the excitation of a polystyrene matrix by electrons, which are formed by the mechanism of photoelectric effect in nanoparticles under ionizing radiation influence and extend out of their limits in the polystyrene environment.

The luminescence of YVO_4: Eu (a = 16 nm) nanoparticles contains the bands characteristic emission of Eu^{3+} center (the main bands $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ at 590 nm and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ at 617 nm, and the weaker bands $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (590 nm) and $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 nm) that are outside the absorption of polystyrene matrix and its activators. Therefore, the composites with YVO_4: Eu nanoparticles have two emission channels - one due to the excitation of the polystyrene matrix by the electronic mechanism, and the other - with europium ion emission in the nanoparticle. Presence of two emission channels made it possible to determine the part of energy that excited the polystyrene matrix in terms of the ratio their luminescence intensities and makes up 70 wt.% of the energy in YVO_4: Eu nanoparticles of 8 nm.

Based on the investigations of luminescence spectral characteristics, its decay kinetics, and the simulation of luminescence processes, the main mechanisms of excitation of polystyrene nanocomposites with imbedded nanoparticles were determined: 1) re-absorption of nanoparticle luminescence by a polystyrene matrix or its activators; 2) resonance mechanism of transfer from nanoparticles to a polymer matrix; 3) electronic mechanism of excitation due to electron escape from nanoparticle due to the photoelectric effect. The mechanisms 1) and 2) are critical for large nanoparticles, mechanism 3) for small-size nanoparticles, when the free path length is greater than nanoparticle size.

Evidence of electron output into ther polymer matrix under X-ray radiation is the increase in the conductivity of a composite material on the basis of a non-

conducting polymer (polystyrene and polyaniline) with nanoparticles (BaF_2 SrF_2) up to 10 times and a potential difference of up to 30 mV.

The regularities of the intensity luminescence growth of polystyrene nanocomposites depending on the effective atomic number of nanoparticles embedded in them are revealed. There is a general tendency of increasing luminescence intensity of polystyrene composites with an increase in the effective atomic number of nanoparticles embedded in them, which is due to the growth of absorption capacity of nanocomposites with such nanoparticles. However, the growth of an effective atomic number is not always accompanied by an increase in scintillation response. The reasons for this are the aggregation of nanoparticles, the discrepancy between the refractive indices of nanoparticles and the matrix, and as a consequence of a decrease in the transparency of nanocomposite scintillators.

A number of semiconductor compounds, in particular $CsPbX_3$ perovskites (where X = Cl, Br, I), attracting attention of many researchers in view of their possible use as photoconductors, lasers, phosphors, memory cells, LEDs, etc., have some problems with hygroscopicity. and/or photosensitivity, and, accordingly, need protection from the negative effects of the external environment. A promising approach to ensure their protection is the introduction of such compounds in the form of micro- or nanocrystals into an inert matrix, which can be presented as bulk crystals or different kinds of polymers. This paper presents the results of studies on the conditions for microphase formation in crystalline matrices by the example of phase formation of K_2LaCl_5 and $LaCl_3$ in the KCl and NaCl matrices, respectively, during the growth of crystals with subsequent long-time annealing. Calculated equilibrium constants of K_2LaCl_5, $LaCl_3$, KCl, NaCl compounds confirm the possibility of formation of these phases in KCl and NaCl. Formation of $CsSnBr_3$ microphase in CsBr-Sn crystals in the process of temperature annealing and in Cs_4SnBr_6 crystals as a result of the solid state decay in the $CsSnBr_3$ and CsBr phases by the characteristic luminescence parameters and microscopic studies was revealed.

$CsPbBr_3$ nanocrystals with a size of ~200 nm, embedded in polymeric granules in the size of ~1 microns were obtained. Formation of $CsPbBr_3$ nanocrystals was

confirmed by X-ray diffraction analysis, electron microscopy and time-division luminescence spectroscopy. Structural defects at the boundary of the polymer – $CsPbBr_3$ nanocrystal cause quenching of the free exciton emission, while the luminescence intensity of the bound ($\lambda = 531$ nm) and self-trapped excitons ($\lambda = 570$ nm) increases significantly. Temperature dependences of luminescence intensity of the bound and self-trapped excitons of $CsPbBr_3$ nanocrystals embedded in polymeric granules can be used to determine the temperature of microbiological objects in the temperature range of 77 - 300 K.

As a result of complex studies of the optical and luminescence properties of nanocomposites with imbedded nanoparticles in polymeric and crystalline matrices, mechanisms for luminescence processes in nanocomposite materials with imbedded nanoparticles were first discovered, taking into account the influence of the spatial limitation on nanoparticle luminescence. The predicted features of electromagnetic radiation interaction with nanoparticles, in particular, the predominance of the external photoelectric effect over other radiative and non-radiative mechanisms of energy transfer from nanoparticles to the matrix, can be used as the main approach to the development of new composite fluorescence materials. Changing the nature, size and content of inorganic nanoparticles, it is possible to obtain and use a new generation of neutron-sensitive composite polymer scintillators, low-energy X-ray quanta and gamma radiation that, by their registration efficiency, scintillation pulse duration, cost and processability, will significantly exceed the parameters of ordinary polymer scintillators and single crystals.

Key words: luminescence of nanoparticles, polystyrene nanocomposite, embedded nanoparticles, microcrystals, migration of electron excitations, electron thermalization length, length of free electron run, electron emission from nanoparticles.

ЗМІСТ

ВСТУП.....32

1 РОЗДІЛ 1. Релаксація високоенергетичних електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах.....43

1.1 Взаємодія йонізуючого випромінювання з речовиною. 43

1.2 Люмінесценція полімерних сцинтиляторів. 47

1.3 Шляхи покращення сцинтиляційних параметрів полімерних сцинтиляторів 55

1.3.1Збільшення люмінесцентного виходу активатора 56

1.3.2Полімерні композитні матеріали з неорганічними наночастинками – перспективний клас сцинтиляційних матеріалів 59

1.3.2.1 Нанокомопозитні сцинтилятори з люмінесцентними наночастинками. 61

1.3.2.2 Нанокомопозитні сцинтилятори з нелюмінесцентними наночастинками 63

1.3.2.3 Нанокомпозитні сцинтилятори з вкрапленими напівпровідниковими квантовими точками (КТ).....67

1.4 Розміри наночастинок та ефективність композитних сцинтиляторів 70

1.4.1Просторове обмеження та гасіння люмінесценції у наночастинках.....71

1.4.1.1 Люмінесценція автолокалізованих екситонів. 72

1.4.1.2 Домішкова рекомбінаційна люмінесценція 76

1.4.2Моделювання залежностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру 79

Висновки до розділу 1.....86

2 РОЗДІЛ 2. Особливості гасіння люмінесценції наночастинок у процесі термалізації електронів та міграції електронних збуджень до поверхні..... 89

2.1 Гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів на етапі міграції збуджень до поверхні. Дифузійна модель..... 90

2.1.1Автолокалізовані екситони в монокристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2 91

2.2 Вплив дисперсії ефективної маси на довжину термалізації електронів. 93

2.3 Кінетика загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках MeF_2 (Me = Sr, Ca, Ba)..... 103

2.3.1Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF_2 103

2.3.2Загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках CaF_2..... 114

2.3.3Довжина дифузії остовних дірок в наночастинках BaF_2 119

Висновки до розділу 2. 128

3 РОЗДІЛ 3. Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками і люмінесценцією в області поглинання матриці ТА АКТИВАТОРІВ 130

3.1 Люмінесценція полістиролу за рентгенівського збудження 132

3.2 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr..... 136

3.3 Рентгенолюмінесценція полістирольного нанокомпозиту із вкрапленими частинками SrF_2 145

3.4 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2 153

3.4.1 Особливості люмінесценції BaF_2 153

3.4.2Люмінесценція плівкових композитів, наповнених наночастинками BaF_2 155

3.4.3Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, отриманих з використанням статичного тиску 164

3.4.4Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими наночастинками BaF_2 166

Висновки до розділу 3 170

4 РОЗДІЛ 4. Полістирольні композити з наночастинками, спектри люмінесценції яких перекриваються зі спектрами поглинання активаторів полістиролу 173

4.1 Люмінесцентно-кінетичні та сцинтиляційні параметри плівкових композитних матеріалів на основі наночастинок SrF_2-Ce 173

4.1.1Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за оптичного та рентгенівського збудження 174

4.1.1.1 Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за оптичного збудження 174

4.1.1.2 Спектри збудження наночастинок SrF_2-Ce 177

4.1.2Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за рентгенівського збудження 179

4.1.3Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce 182

4.1.3.1 Люмінесценція плівкових композитів а основі полістиролу без люмінесцентних домішок з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce182

4.1.3.2 Люмінесценція плівкових композитів а основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce 186

4.2 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок CeF_3 193

4.2.1 Люмінесценція наночастинок CeF_3 194

4.2.2 Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками CeF_3 195

Висновки до розділу 4 201

5 РОЗДІЛ 5. Полістирольні нанокомпозити з переважаючим електронним механізмоМ збудження матриці композиту 203

5.1 Люмінесцентні властивості полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками на основі LaF_3 203

5.1.1 Люмінесценція наночастинок LaF_3-Gd 204

5.1.2 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3 210

5.1.3 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3-Gd 213

5.2 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3 216

5.3 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок YVO_4:Eu 219

5.4 Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2 226

5.4.1 Провідність композитних разків 227

5.4.2 Різниця потенціалів 229

5.5 Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими неорганічними наночастинками 230

Висновки до розділу 5 241

6 РОЗДІЛ 6. Композитні матеріали на основі наночастинок, вкраплених у нелюмінесцентні матриці 244

6.1 Стабільність та механізм росту вкраплених мікрокристалів. ... 247

6.1.1Утворення мікрокристалів у матриці KCl у процесі відпалу 248

6.1.2Термодинаміка утворення лантановмісних мікрокристалів у матриці NaCl. 252

6.1.3Фазоутворення і люмінесценція $CsSnBr_3$ у CsBr та $CsSnBr_6$. 256

6.1.3.1 Фазоутворення $CsSnBr_3$ у CsBr та Cs_4SnBr_6. 257

6.1.3.2 Люмінесценція $CsSnBr_3$ у CsBr та Cs_4SnBr_6. 260

6.1.3.3 Механізми міграції та трансформації високоенергетичних збуджень в кристалах CsBr-Sn (1 мол.%). 265

6.2 Люмінесценція $CsPbBr_3$ в полімерній оболонці 272

6.2.1.1 Електронна мікроскопія та рентгенівський аналіз 273

6.2.1.2 Люмінесцентні властивості полімер-неорганічних порошків 275

Висновки до розділу 6 285

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 287

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 292

ДОДАТКИ 315

Умовні позначення

PVT – полівінілтолуол (polyvinyl toluene)

РНК – рибонуклеїнова кислота

PVK – полівінілкарбанзол (polyvinylcarbazole)

ДНК – дезоксирибонуклеїнова кислота

КЛ – катодолюмінесценція

FRET – резонансний механізм

УФ – ультрафіолет

АЛЕ – автолокалізований екситон

ТТА – триплет-триплетне анігіляція

FBtF – 4,7-bis-{2′-9′,9′-bis[(2″-ethylhexyl)-fluorenyl]}-2,1,3-benzothiadiazole 4,7-біс (2'-9 ', 9'-біс [(2'-етилгексил) фтореніл]} - 2,1,3- бензотіадіазол

КТ – квантова точка

MEH-PPV – poly[2-methoxy-5-(2′-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]

ОВЛ – остовно-валентною люмінесценція

ЛГК – лужно-галоїдний кристал

$l_{e,e}$ довжина вільного пробігу електрона

l_{th} – довжина термалізації

$l_{e,th}$. – довжина термалізації електронів

$l_{p,th}$. – довжина термалізації дірок

L – довжина дифузії екситонів

ВСТУП

Актуальність теми.

Потреба забезпечення радіаційної безпеки; спектрометричного контролю за переміщенням радіоактивних матеріалів, експериментів з фізики високих енергій, впровадження нових методів радіо- та фотодинамічної терапії і т.д. вимагає виробництва високоефективних як великомасштабних так і нанорозмірних сцинтиляційних детекторів, простої дешевої технології їхнього виробництва і використання, ефективних експрес-методів для детектування опромінення. Таким вимогам можуть відповідати пластмасові люмінесцентні матеріали на основі полістиролу або полівінілтолуолу, що демонструють негігроскопічність, високий світловихід (~10000 фотон/МеВ), короткі (порядку наносекунд) часи загасання сцинтиляційних імпульсів та технологічність – можливість виготовляти сцинтилятори малих та великих розмірів довільної форми, вартість яких значно менша ніж неорганічних сцинтиляторів. Тим не менше, пластмасові люмінесцентні матеріали показують низьку ефективність по відношенню до реєстрації гамма-квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання.

Збільшити поглинаючу здатність полімерних люмінесцентних матеріалів можна шляхом включення в них неорганічних наночастинок. Ефективний атомний номер і, відповідно, поглинаюча здатність таких полімерних композитних люмінесцентних матеріалів з вкрапленими наночастинками на порядок вищий за ефективний атомний номер та поглинаючу здатність люмінесцентного полістиролу без наночастинок.

Перші спроби створення нанокомпозитних люмінесцентних матеріалів ґрунтувались на використанні полімеру як зв’язуючого середовища. Прикладом такого підходу є створення полімерних нанокомпозитів на основі наносцинтиляторів LaF_3-Ce [1] та BaF_2-Ce [2], диспергованих у полімерні матриці. Однак, вони демонстрували відносно низьку сцинтиляційну

ефективність. Наступний напрям досліджень стосувався можливості передачі енергії збудження від неорганічних наночастинок до полімерної матриці. Такий механізм обговорювався на прикладі наночастинок Gd_2O_3 та Gd_2O_3:Eu [3], вкраплених у полістирольну матрицю, та забезпечив створення лабораторних зразків нанокомпозитних полістирольних сцинтиляторів для реєстрації теплових нейтронів [4]. Ще один підхід ґрунтувався на перенесенні енергії, поглинутої полімерною матрицею, до вкраплених у неї наночастинок з надкороткими часами випромінювальної релаксації. Цей підхід був реалізований для полістирольних матриць з вкрапленими наночастинками ZnS [5] та ZnO:Ga [6]. Для останніх досягнуто рекордну швидкодію < 0,5 нс проти ~3 нс для стандартних полістирольних сцинтиляторів.

Серед вітчизняних вчених слід відзначити напрацювання науковців Інституту сцинтиляційних матеріалів НАНУ (м. Харків), які найближче підійшли до створення об’ємного нанокомпозитного сцинтилятора на основі полістирольної матриці з вкрапленими наночастинками GdF_3 [4]. До фундаментальних робіт слід віднести роботи науковців КНУ ім. Т.Шевченка, які продемонстрували можливість утворення сцинтиляцій у нанорозмірних полістирольних наночастинках [7].

Розглянуті підходи до створення нанокомпозитних полімерних сцинтиляторів не враховували особливості взаємодії іонізуючого випромінювання з наночастинками за умови просторового обмеження. У випадку, якщо довжина вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, довжина термалізації електронів $l_{e,th}$, довжина дифузії екситонів L перевищують розміри наночастинок, їх люмінесценція суттєво гаситься. Це є результатом того, що значна частина електронів та електронних збуджень покидає наночастинки або локалізується на їх поверхні, не даючи вкладу у люмінесценцію. Новизна роботи полягає у позитивному використанні цього недоліку наносцинтиляторів для створення нанокомпозитних полімерів із вкрапленими наночастинками. Ця обставина (вихід електронів за межі наночастинки) може бути використана для розробки нового класу нанокомпозитних полімерних люмінесцентних

матеріалів, у яких електрони, що виходять за межі неорганічних наночастинок унаслідок зовнішнього фотоефекту, спричиняють сцинтиляції у полімерній матриці. Такі нанокомпозитні полімерні люмінесцентні матеріали мали б перевершити кристалічні сцинтилятори за швидкодією, а полімерні – за ефективністю реєстрації. Подальший розвиток нанокомпозитних люмінесцентних матеріалів вимагає побудови моделі сцинтиляційного процесу в таких сцинтиляторах з урахуванням особливостей взаємодії йонізуючого випромінювання з неорганічними наночастинками, механізмів обміну енергії між наночастинкою та полімерним оточенням. Це дозволить здійснити цілеспрямований пошук дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів для реєстрації нейтронів, заряджених частинок та низькоенергетичних гамма-квантів.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрах експериментальної та загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт: “Фізико-хімія наносистем” (реєстраційний № 01090005911, термін виконання з 1 липня 2009 р. по 31 грудня 2010 р., науково-навчальний центр “Фрактал”); “Проведення фундаментальних досліджень щодо визначення властивостей нанодисперсних люмінесцентних матеріалів та механізмів їх еволюції під час комплектування в об’ємні зразки”, яка виконувалась у рамках державної програми “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010–2014 роки (номер держреєстрації 0110U004825, термін виконання з 1 вересня 2010 р. по 31 грудня 2014 р.); “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471, термін виконання з 1 січня 2012 р. по 31 грудня 2014 р.); “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996c, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2017 р.); „Взаємодія

іонізуючого випромінювання із нанокомпозитами на основі наночастинок диспергованих у діелектричні матриці" (реєстраційний номер № 0115U003251, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2017 р.); "Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокомпозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах" (реєстраційний номер № 0118U003606, термін виконання з 1 січня 2018 р. по 31 грудня 2020 р.).

Дослідження з використанням синхротронного випромінювання проводились в міжнародному центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина) в рамках проектів: "Radiative relaxation of high-energy electronic excitations in nanosize materials" (№ I-20110883, термін виконання: 2011–2012); "Core/shell luminescent nanoparticles" (№ II-20100104, термін виконання: 2010–2011).

Мета і завдання дослідження.

Метою дослідження є з'ясування особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у композитних люмінесцентних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок.

Для досягнення мети вирішували такі основні наукові **завдання.**

1. Синтезувати наночастинки фторидів (MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) та оксидів (YVO_4:Eu) різного розміру та отримати полімерні нанокомпозити на основі люмінесцентної полістирольної матриці з вкрапленими в неї наночастинками.
2. Провести спектрально-люмінесцентні та люмінесцентно-кінетичні дослідження характеристик наночастинок і полімерних нанокомпозитів з вкрапленими неорганічними наночастинками за умови збудження оптичним, рентгенівським і синхротронним випромінюваннями в часовому (10^{-10}-10^{-2} с) та температурному (10 - 300 К) інтервалах.
3. Дослідити сцинтиляційну ефективність полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками залежно від розмірів, концентрації наночастинок та товщини композитів.

4. Проаналізувати механізм термалізації електронних збуджень з урахуванням залежності ефективної маси носіїв від енергії, густини електронних станів у зоні провідності та провести моделювання залежності інтенсивності рентґенолюмінесценції наночастинок YVO_4:Eu від їхніх розмірів.
5. Описати кінетичні параметри автолокалізованих екситонів у рамках моделі дифузії екситонів до поверхні наночастинки з урахуванням часової залежності випромінювальної релаксації екситонів у наночастинках.
6. Розробити моделі сцинтиляційного процесу в наносцинтиляторах та нанокомпозитах з урахуванням розмірних ефектів.

Об'єкт дослідження – механізми трансформації електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах з вкрапленими неорганічними наночастинками.

Предмет дослідження: термалізація електронів, дифузія автолокалізованих екситонів, електронних збуджень, перенесення енергії між наночастинкою і матрицею, спектрально-кінетичні параметри люмінесценції нанокомпозитних матеріалів.

Методи досліджень.

Структуру, фазовий склад та розміри нанокристалів визначали за допомогою методик рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE STADI. Морфологію, розміри та елементний склад вкраплених мікрокристалів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A з використанням рентгенівського мікроаналізатора фірми LINK-analytical (дисперсійний Si(Li) детектор). Люмінесцентно-кінетичні дослідження в спектральному інтервалі 200–800 нм і діапазоні часів 1,5 нс – 10 мкс проводили на лабораторному обладнанні кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з використанням стаціонарного й імпульсного оптичних та імпульсного рентгенівського джерел збудження. Дослідження люмінесцентних процесів у діапазоні енергій 3 – 40 еВ та температурному інтервалі 10 –

300 К проводили з використанням методик із часовим розділенням за імпульсного збудження квантами синхротронного випромінювання прискорювача DORIS (енергія електронів 4,5 ГеВ) станції SUPERLUMI, у лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Наукова новизна роботи.

У результаті комплексних досліджень оптичних і люмінесцентних властивостей нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками у полімерних та кристалічних матрицях **вперше** були отримані такі наукові результати.

1. Отримано полістирольні нанокомпозити з вкрапленими діелектричними наночастинками на основі MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) та оксидів (YVO_4:Eu), які демонструють смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно. Часові параметри кінетики загасання рентгенолюмінесценції композиту на основі люмінесцентного полістиролу збігаються з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс). Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками перевершують за ефективністю реєстрації люмінесцентний полістирол без наночастинок більше, ніж на порядок, що зумовлено зростанням поглинальної здатності композиту за рахунок введення у нього наночастинок з великим ефективним атомним номером.
2. З’ясовано основні механізми передачі енергії збудження у нанокомпозитах від наночастинок до полімерної матриці: 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до активаторів полімерної матриці; 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки у полістирольну матрицю внаслідок зовнішнього фотоефекту. Механізми 1 та 2 є визначальними для крупних наночастинок, механізм 3 – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина

вільного пробігу електронів ($l_{e,e}$) більша за розміри наночастинок (a), та для нелюмінесцентних наночастинок.

3. Розраховано розподіл електронів за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4, який показує, що електрони, в основному, локалізовані на дні зони провідності. Це дає змогу у розрахунках довжини термалізації електронів брати до уваги тільки низькоенергетичні електрони, енергії яких у випадку виходу за межі наночастинок недостатньо для збудження полістирольної матриці.
4. Запропоновано модель гасіння люмінесценції, яка ґрунтується на припущенні, що автолокалізовані екситони у процесі дифузії до поверхні наночастинок зазнають безвипромінювального розпаду з нескінченно великою швидкістю. У рамках моделі визначено середню довжину дифузії автолокалізованих екситонів у SrF_2 та CaF_2 – ~15 нм та ~18 нм, відповідно, та довжину дифузії дірок (~3 нм) в $5pBa^{2+}$ остовній зоні за гасінням остовно-валентної люмінесценції в BaF_2 зі зменшенням розміру наночастинок.
5. Отримано кристалічні та полімерні системи з вкрапленими $CsSnBr_3$ та $CsPbBr_3$, в яких відсутнє перенесення енергії збудження між матрицею та наночастинками. Такі системи дозволяють позбутися негативного впливу зовнішнього середовища на фізико-хімічні властивості наночастинок і використати повною мірою їх потенціал для розробки нових функціональних матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів.

1. З’ясування механізмів сцинтиляційного процесу в нанокомпозитних сцинтиляторах на основі полімерів з вкрапленими наночастинками дає змогу цілеспрямовано вести пошук дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання електронного механізму збудження полістирольних сцинтиляторів над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок малого розміру до матриці,

може бути використано як основний підхід до розробки нових композитних люмінесцентних матеріалів. Змінюючи склад та розміри неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низькоенергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, які за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю та технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і монокристалів.

2. Модель аналізу часових параметрів люмінесценції дозволяє визначати такі мікроскопічні параметри міграції електронних збуджень як довжина дифузії автолокалізованих екситонів та остовних дірок.
3. Вихід електронів за межі наночастинок під дією високоенергетичного опромінення використано для створення функціональних матеріалів на основі структур провідний полімер (поліанілін) – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер. Зростання фотопровідності таких структур до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на певну перспективу використання композиційних матеріалів типу полімер – неорганічні частинки для струмових детекторів перетворювачів рентгенівського випромінювання.
4. Нанокристали $CsPbBr_3$, вкраплені у полімерні гранули розміром можуть бути використані як порошкові люмінофори для зеленої області спектру або з огляду особливостей температурної залежності особливостей люмінесценції $CsPbBr_3$ як маркери для визначення температури мікробіологічних об’єктів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на конференціях та викладено в патентах:

Конференції

– 6^{th} European conference on luminescent detectors and transformers, 19-23 June 2006, Lviv, Ukraine

- Міжрегіональний науковий семінар „Сучасні проблеми електроніки”, Львів, 31 січня – 1 лютого 2008 р.
- IV міжнародна наукова конференція: Фізика невпорядкованих систем, Львів, 2008.
- The Third International Workshop and Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM 2011), 17–22 July 2011 Gdansk, Poland (тут був повтор назви).
- International Conference "Functional materials and nanothechnologies-2011", Riga, Institute of Solid State Physics, University of Latvia.
- 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), September 10-14 2012 Halle (Saale), Germany.
- 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application SCINT 2013, April 15–19, 2013.
- The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015), September 13–16, 2015.
- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September, 20–25, 2015 Tartu, Estonia, 2015
- The 14th Conference of Function and Nanostructured Materials “FNMA’17” & The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems “PDS’17”, 25-29 September 2017, Lviv&Yaremche, Ukraine.
- The Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018) – 8–13 July 2018, Bydgoszcz, Poland.
- 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic

Патенти

- **Демків, Т.М.**, Мягкота, С.В., Дацюк, Ю.Р., Волошиновський, А.С., Савчин, П.В., Демків, Л.С.: Люмінесцентний матеріал. Пат. 25742 Україна на корисну модель, МПК C09K 11/00, G01T 1/28, G21H 3/00; заявник ЛНУ

імені Івана Франка – № u200701472; заявл 12.02.2007; опубл 27.08.2007,. Бюл 13, 1–6 (2007).

- **Демків, Т.**, Вістовський, В., Волошиновський, А., Заіченко, А., Мітіна, Н., Гектін, О.: Пластмасовий сцинтилятор. Пат. 127737 Україна на корисну модель МПК G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/203. № u201800201; ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 27.08.2018, Бюл. № 16. (2018).
- **Демків, Т.**, Вістовський, В. Волошиновський, А., М'ягкота, С., Малий, Т., Пушак, А., Заіченко, О., Мітіна, Н., Шаповал, О.: Полімерний сцинтилятор. Пат. 126248 Україна на корисну модель, МПК G01K 11/30 (2006.01), G01K 11/00. № u201800200; заявники ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. – заявл. 05.01.2018 опубл 11.06.2018, Бюл. № 11. (2018).

Особистий внесок автора.

Наведені в роботі результати досліджень отримано автором та за його безпосередньої участі в період з 2007 по 2019 р. Автором обґрунтовано актуальність, мету, завдання експериментальних та розрахункових досліджень, виконано вибір об'єктів і методик, здійснено планування експериментів та їхнє проведення. Результати досліджень, представлені в дисертаційній роботі, отримано автором або за його участю. Автору належать результати та висновки, що виносяться на захист.

Автор розробив методики отримання полістирольних нанокомпозитів на основі полістиролу з вкрапленими діелектричними наночастинками MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) і оксидів (YVO_4:Eu) та з'ясував основні механізми передачі енергії збудження у нанокомпозитах від наночастинок до полімерної матриці [149, 151, 159, 161, 162, 169, 174, 185, 189]; виявив залежність люмінесценції наночастинок фторидів та оксидів від розміру [128, 168] та температури [132]; запропонував моделі скорочення кінетики загасання люмінесценції у наночастинках [133] та нанокристалах [143, 219]. Автор дослідив електричні властивості композитних люмінесцентних матеріалів [190]; проінтерпретував особливості утворення

[238, 248, 249] і люмінесценції мікрофаз у кристалах [236, 237, 239, 262–264, 270] та $CsPbBr_3$ у полімерах [286, 293].

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 23 працях. Цей список налічує 21 статтю у реферованих фахових журналах, із них 13 – у журналах, індексованих Scopus; та 2 статті в інших виданнях.

Структура дисертації. Робота містить анотацію, вступ, шість розділів, загальні висновки, список використаної літератури із 293 бібліографічних посилань, 4 додатки, 10 таблиць та 120 рисунків. Загальний обсяг – 347 сторінок.

1 РОЗДІЛ 1. РЕЛАКСАЦІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ У КОМПОЗИТНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛАХ

1.1 Взаємодія йонізуючого випромінювання з речовиною.

Іонізуюче випромінювання – це потік частинок або електромагнітних квантів, взаємодія яких з речовиною приводить до йонізації атомів та молекул [1]. Збудження молекул речовини – це передача енергії йонізуючого випромінювання чи частинок молекулам речовини, яка приводить як до їх електронного збудження, так і до йонізації.

За механізмом взаємодії з речовиною йонізуючі випромінювання можна розділити на:

- безпосередньо йонізуючі випромінювання: важкі заряджені частинки (альфа-частинки, протони, йони, мезони) та електрони;
- опосередковано йонізуючі випромінювання: частинки, які не володіють зарядом (нейтрони) та електромагнітне випромінювання (фотони).

Опосередковано йонізуючі випромінювання через взаємодії з атомами або молекулами речовини створюють вторинні безпосередньо йонізуючі випромінювання. У цій роботі розглядається взаємодія Х-випромінювання (гамма- та рентгенівського) з речовиною.

Механізм передачі енергії від іонізуючого випромінювання до речовини є ключовим для розуміння процесів, які приводять до люмінесценції. У цьому контексті для гомогенних матеріалів за об’єкт дослідження беруть або йонізуюче випромінювання (пробіг, глибина проникнення, тощо) або речовину, яку збуджує йонізуюче випромінювання (іонізація атомів чи молекул речовини та супутні процеси). Для композитних матеріалів задача ускладнюється необхідністю враховувати процеси, які проходять у різних за своєю природою частинах композитного матеріалу.

У процесі взаємодії йонізуючого випромінювання з речовиною можуть виникати сцинтиляції. Сцинтиляція (від лат. Scintillatio – мерехтіння) –

короткочасний (~10^{-4}-10^{-9} с) світловий спалах, який виникає в речовині (сцинтиляторі) під дією іонізуючого випромінювання [2]. Механізм виникнення сцинтиляції (сцинтиляційного процесу) наступний: атоми або молекули сцинтилятора під дією йонізуючого випромінювання переходять в збуджений стан. Перехід зі збудженого в нормальний стан супроводжується випусканням світла (сцинтиляцією). Механізм сцинтиляції, її спектр випромінювання та тривалість висвічування залежать від природи люмінесцентної речовини, яскравість – від природи заряджених частинок, що збуджують речовину. Так, сцинтиляція, зумовлена α-частинками чи протонами, значно яскравіша сцинтиляції, зумовленої дією електронів.

Загалом сцинтиляційний процес можна розділити на три основні етапи: конверсію, перенесення енергії та люмінесценцію (рис.1.1).

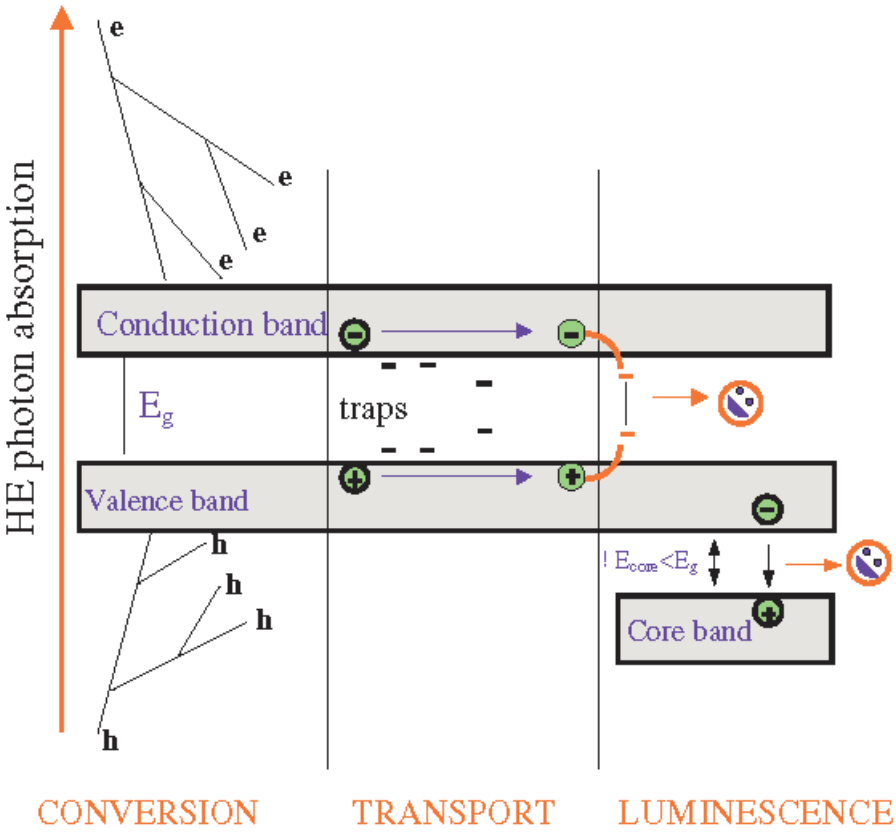


Рисунок 1.1. Загальна схема сцинтиляційного процесу у широкозонному монокристалі [3].

Конверсія зумовлена взаємодією високоенергетичного фотона із матеріалом через фотоефект або ефект Комптона, унаслідок якої виникають

електрон-діркові пари, і характеризує їх релаксацією та наступну термалізацію. Перенесення залежить від швидкості дифузії електрон-діркових пар (екситонів) крізь матеріал, можливістю їх захоплення на дефектах з імовірною безвипромінювальною рекомбінацією. Завершальним етапом сцинтиляційного процесу є люмінесценція, тобто випромінювальна рекомбінація захоплених на центрах люмінесценції носіїв заряду, ефективність якої залежить від попередніх етапів [3].

Процеси поглинання рентгенівських квантів відіграють велику роль у формуванні властивостей сцинтиляторів і вивчені досить докладно як аналітично, так і експериментально [4–8].

Високоенергетичне випромінювання взаємодіє зі сцинтилятором через іонізацію його атомів або молекул [3, 9]. Взаємодія заряджених частинок (швидкі електрони, протони, α-частинки або більш важкі ядра, тощо) з матеріалом сцинтилятора приводить до його прямої іонізації уздовж траєкторії, якою переміщується частинка у матеріалі. Таку траєкторію називають треком. Високоенергетичні фотони (γ- та Х-промені) зазвичай втрачають свою енергію через механізм комптонівського розсіяння або фотоефекту. Швидкі нейтрони передають свою енергію у сцинтиляторі протонам порціями через зіткнення. Коли γ-фотон з енергією E_γ взаємодіє з речовиною через механізм фотоефекту, вся енергія фотона передається фотоелектрону. Кінетична енергія, яку при цьому отримує фотоелектрон, дорівнює $E_\gamma - E_{зв}$, де енергія гамма-фотона дорівнює $h\nu$, а $E_{зв}$ – енергія зв'язку електрона в матеріалі.

У речовині сцинтиляційний процес ініціюється поглинанням збуджуючого кванта йонізуючого випромінювання, а завершується актом випромінювання квантів, як правило, ультрафіолетового або видимого діапазонів. Всі проміжні процеси, такі як енергетичні втрати під час проходження йонізуючого кванта, термалізація, розсіяння на електронах та фононах, локалізація збуджень, тощо, які визначають механізм та забезпечують передачу енергії від збуджуючого кванта до люмінесцентного центра і визначають ефективність цієї передачі, розглянемо пізніше. Ефективність

(світловий вихід) сцинтиляційного процесу (у фотонах на МеВ), зазвичай, обраховують за формулою [10, 11]:

$$LY = \left(\frac{10^6}{E_g \beta} \right) SQ. \qquad (1.1)$$

де E_g – ширина забороненої зони матеріалу (в еВ), S – ефективність передачі енергії від електронних збуджень кристала до люмінесцентних центрів, Q – квантова ефективність випромінюючого центру, $\beta = E_{eh} / E_g$ – ефективність процесу створення нових електронних збуджень, де E_{eh} – енергія утворення однієї електронно-діркової пари [10, 12, 13]. Низка побудованих на різних підходах теоретичних оцінок визначають β в діапазоні 2,2 – 2,5 [14–16].

Імовірність поглинання рентгенівських квантів як функцію атомного номера Z хімічного елемента [17, 18] визначають за формулою Крамерса [17]:

$$\mu = \frac{0{,}1004\, g\, Z^4 \lambda^3 z_n}{n^4 (n+1)}, \qquad (1.2)$$

де g – коефіцієнт порядку одиниці; n – головне квантове число початкового електронного стану, що бере участь в поглинанні; z_n – число електронів в цьому стані; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання. Ефективність поглинання матеріалом іонізуючого випромінювання є функцією порядкового (атомного) номера Z елемента у таблиці Менделеєва. З рівняння (1.2) випливає, що ймовірність поглинання μ йонізуючого випромінювання речовиною пропорційна до атомного номера хімічного елемента Z у четвертому степені і до довжини хвилі λ у третьому степені. Експериментально досліджено, що у рівнянні (1.2) показник степеня Z змінюється від 4 до 5 [18], а показник степеня довжини хвилі λ дорівнює ~3,5 [19].

Якщо ж матеріал складається з більше ніж одного сорту атомів, то замість Z використовують поняття ефективного атомного номера Z_{eff}. Z_{eff} – це атомний номер деякого уявного хімічного елемента, який володіє таким же ефектом фотопоглинання на одиницю електронної щільності, як і досліджувана речовина складного хімічного складу [20]. Тобто це атомний номер такої

умовної простої речовини, для якої коефіцієнт передачі енергії випромінювання, розрахований на один електрон, є таким же, як і для даної складної речовини.

Сцинтилятори поділяються на органічні та неорганічні. Характер їх люмінесценції суттєво різний. Люмінесценція неорганічних сцинтиляторів визначається будовою їх кристалічної гратки. Люмінесценція органічних сцинтиляторів носить яскраво виражений молекулярний характер, тобто визначається будовою і структурою окремої молекули. Через це зміна агрегатного стану у багатьох випадках гасить люмінесценцію неорганічних сцинтиляторів, але слабо впливає на люмінесценцію органічних сцинтиляторів.

Атомні номери елементів, що становлять основу неорганічних сцинтиляторів, набагато більші, ніж у органічних матеріалів. За однієї і тієї ж довжині хвилі рентгенівського випромінювання поглинання в неорганічний речовині за формулою (1.2) повинне бути на кілька порядків більше, ніж в органічній. Наприклад, Z типового для органіки вуглецю ~6, а типового для неорганіки барію – 56. Співвідношення відповідних ймовірностей поглинання за рівних концентрацій атомів складе $(56/6)^4$, тобто ймовірність поглинання барієм рентгенівського випромінювання три порядки більша за ймовірність поглинання барієм. Слід очікувати, що введення неорганічної компоненти в органічну (як правило полімерну) матрицю збільшує ефективний атомний номер Z_{eff} утвореного композиту порівняно з Z_{eff} ефективним атомним номером його органічної компоненти і цим збільшує його поглинальну здатність.

Об’єктами дослідження даної роботи будуть, зокрема, композитні люмінесцентні матеріали, які складаються з неорганічної (як правило у вигляді наночастинок) та органічної частин (полістирол без або з люмінесцентними домішками POPOP та п-терфініл). Через це розглянемо процеси, які проходять в органічних люмінесцентних матеріалах та неорганічних наночастинках.

1.2 Люмінесценція полімерних сцинтиляторів.

Функція сцинтиляційного матеріалу полягає в перетворенні частини енергії йонізуючого випромінювання, яку воно віддає порціями під час

проходження у речовині, у низькоенергетичні фотони з довжинами хвиль від ультрафіолетового до видимого діапазону. Розглянемо люмінесценцію полістиролу без та з органічними активаторами.

У типових органічних полімерних сцинтиляторах ароматична матриця володіє слабкою люмінесценцією. Так, полістирол – це ароматичне з'єднання з плоскими молекулами, побудоване з конденсованих або зв'язаних бензольних кілець, у яких мають місце спряжені подвійні зв'язки, що утворюються зі зв'язків між ненасиченими атомами водню. 2-3 атоми водню через виникнення ковалентного зв'язку між атомом водню та сусідніми атомами локалізуються у площині молекули і заповнюють так звані σ-орбіталі зі сферичною симетрією (рис. 1.2). Енергія, яка необхідна для збудження σ-зв'язку близька до енергії йонізації молекули. Тобто міцність молекули визначається міцністю σ-зв'язку. Решта валентних електронів делокалізуються всередині молекули і заповнюють так звані π-орбіталі, які мають гантелеподібну форму з максимальною ймовірністю знаходження над або під площиною молекули. Люмінесценція молекули може виникнути тільки як результат збудження π-орбіталей і носить колективний характер [19].

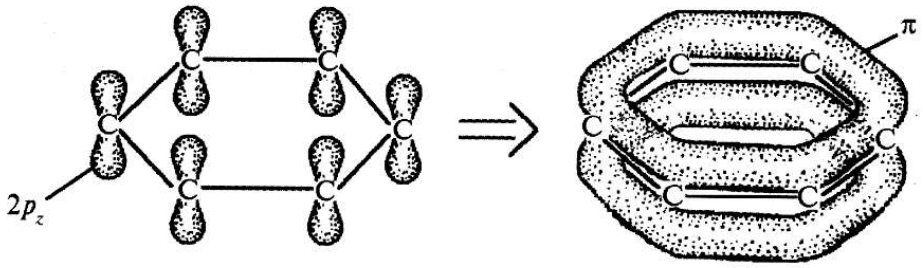


Рисунок 1.2. Схематичне представлення утворення π-орбіталей бензолу з атомних $2p_z$-орбіталей.

Полімери, в макромолекулах яких π-електронні колективи локалізовані в окремих групах (так званих хромофорах), не залежать від довжини полімерного ланцюга, а, в основному, визначаються індивідуальними властивостями окремих ланок. До полімерів такого типу відносяться полістирол, полівінілнафталін, полівінілкарбазол (polyvinylcarbazole (PVK)), тощо, а також

такі важливі біологічні системи як рибонуклеїнова кислота (РНК) та дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) [21].

На рисунок 1.3 наведено схему виникнення сцинтиляцій у полістиролі [19]. Високоенергетичний фотон чи частинка (α-, β- або нейтрон) попадаючи у полістирол може вибити високоенергетичний первинний електрон (фотоелектрон). Енергія фотоелектрона дорівнює різниці енергій падаючого кванта йонізуючого випромінювання чи частинки та оболонки (як правило це К або М-оболонка), з якої вибивається електрон. Енергія падаючого кванта рентгенівського випромінювання, яке ми використовувати, в середньому становить 23 кеВ, у той час як енергія йонізації полістирольної матриці становить ~4,2 еВ. Фотоелектрон, маючи значну енергію, під час руху у полімері взаємодіє з електронами, звільняючи їх від зв'язку з атомами. Тобто первинний фотоелектрон понижує свою енергію до енергії йонізації полістирольної матриці за рахунок електрон-електронної взаємодії, створюючи вздовж свого треку вторинні вільні електрони. Коли енергія електрона стане рівною або меншою енергій іонізації полістиролу, електрон вже не може йонізувати атоми і понижує свою енергію шляхом електрон-фононної взаємодії. На цьому етапі електрон, якщо б полістирол не містив люмінесцентну домішку (у нашому випадку це n-терфеніл), міг би рекомбінувати між синглетними рівнями полістиролу (на рис.1.3 це рівні ароматичної матриці). Однак, як вже зазначалось раніше, власна люмінесценція полістиролу слабка. Для підсилення люмінесценції полістирол містить активатор люмінесценції – n-терфеніл з концентрацією 2-5 ваг.%, синглетні збуджені рівні якого за енергією знаходяться дещо нижче за відповідні збудженні синглетні рівні полістиролу (на рис.1.3 це рівні primary dye). Це створює сприятливі умови для безвипромінювальної передачі енергії електрона за резонансним механізмом.

Люмінесцентна домішка забезпечує спостережуване свічення люмінесцентного сцинтилятора. Якщо концентрація люмінесцентних домішок

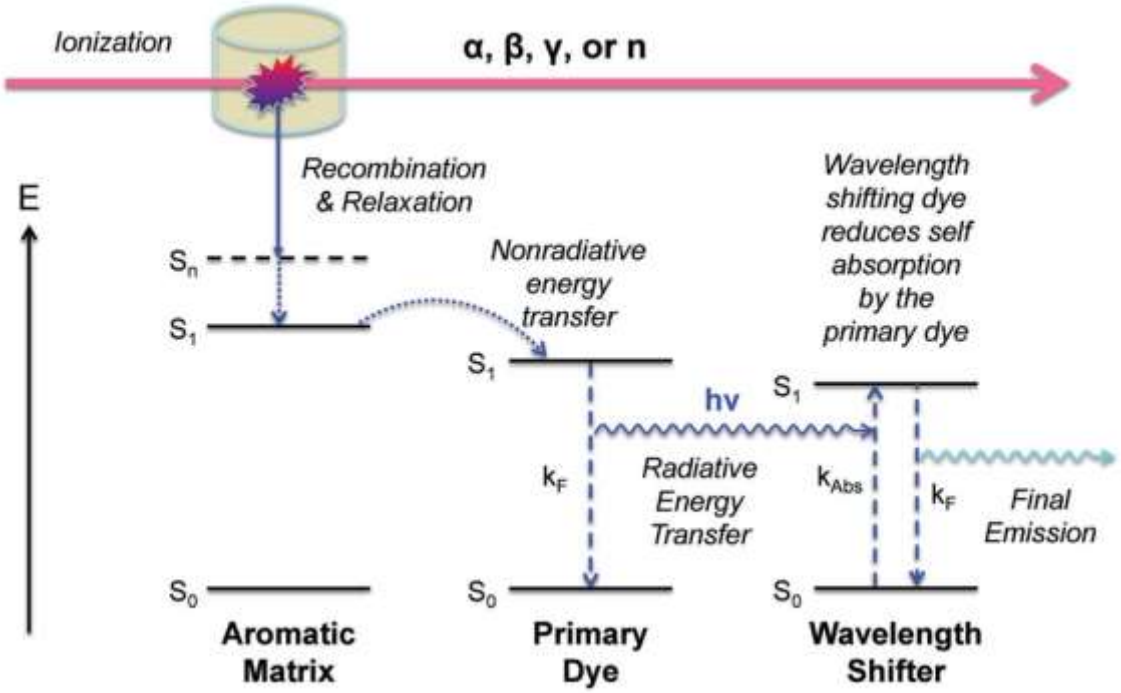


Рисунок 1.3. Схема основних фотофізичних процесів, що проходять у органічному сцинтиляторі [19].

мала (не більше декількох вагових відсотків), то можна нехтувати будь-яким прямим збудженням цих домішок іонізуючим випромінюванням чи йонізуючою частинкою. Іонізація та наступна релаксація до збуджених станів виникають у полімерній матриці. Як зазначалось вище, коли енергетичні рівні люмінесцентної домішки близькі за положенням до енергетичних рівнів матриці (рис.1.4), існує можливість швидкого безвипромінювального перенесення енергії з матриці до люмінесцентної домішки за резонансним механізмом Ферстера (надалі резонансний механізм або FRET (Förster resonance energy transfer)) [22, 23]. Резонансний механізм описує передачу енергії між двома чутливими до збудження йонізуючим випромінюванням молекулами – донорною та акцепторною. Донорна молекула, будучи після взаємодії з квантом йонізуючого випромінювання в збудженому стані, може передавати енергію до акцепторної молекули через диполь-дипольну взаємодію за резонансним механізмом. Ефективність передачі енергії обернено пропорційна відстані між донором і акцептором у шостому степені, що робить FRET надзвичайно чутливим до невеликих змін у відстані. Це дає змогу оцінити

відстань між донором та акцептором. Умови, за яких спостерігається резонансний механізм передачі енергії, наступні: 1 – перекриття спектрів випромінювання донора та акцептора; 2 – відстань між донором та акцептором повинна не перевищувати 10 нм; 3 – спіни донора та акцептора мають бути колінеарні [24].

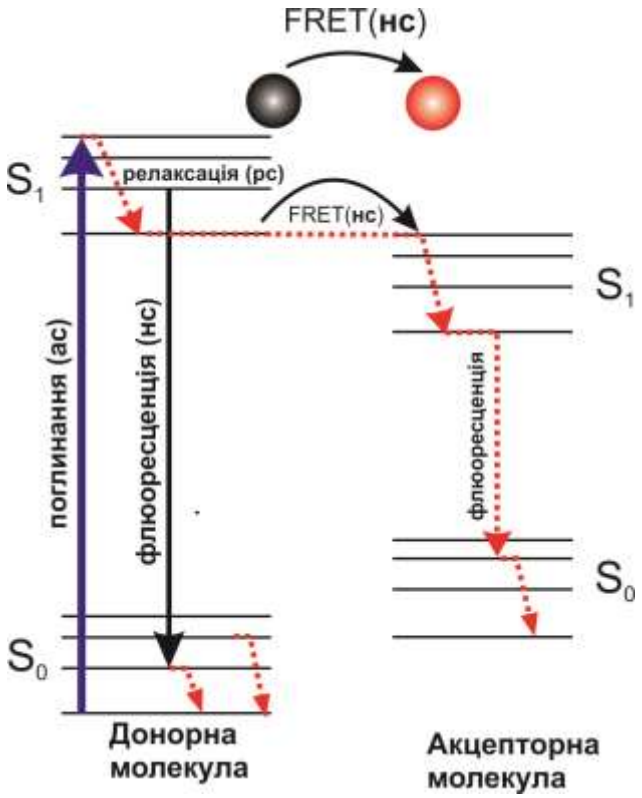


Рисунок 1.4. Енергетична діаграма резонансного механізму передачі енергії.

Для забезпечення повного та ефективного перенесення енергії збудження концентрація люмінесцентної домішки, як правило, знаходиться в діапазоні від 1 до 5 ваг.%. Така кількість люмінесцентної домішки приводить до зменшення інтенсивності люмінесценції полімеру за рахунок самопоглинання через перекриття спектрів поглинання та випромінювання домішки. Для зменшення втрат до полімерної матриці додають зміщувач спектру з набагато меншою концентрацією (0,005-0,5 ваг.%), єдиною функцією якого є поглинання фотонів, що випромінюються первинною люмінесцентною домішкою, і повторне випромінювання їх на довших довжинах хвиль, які не можуть бути поглинуті

первинною люмінесцентною домішкою, тим самим максимізуючи кількість вилучених із матеріалу фотонів.

На рис. 1.5 показані процеси переносу енергії та люмінесценції, які проходять в органічних сцинтиляторах. Зазначимо, що незбуджені молекули пластмасових сцинтиляторів знаходяться в синглетному S_0 стані. Проходження високоенергетичної частинки чи випромінювання через сцинтиляційний матеріал призведе до йонізації молекул матриці, яка в кінцевому підсумку буде взаємодіяти з термалізованими електронами і утворювати збуджені стани. 25% збуджених станів, які утворюються при взаємодії з термалізованими електронами, будуть синглетними (S_n), решта 75% – триплетними (T_n) [1]. Можливо також, що проходження високоенергетичних частинок або йонізуючого випромінювання через сцинтиляційний матеріал може призвести до прямого збудження синглетних S_n станів, що не призведе до утворення триплетних T_n станів. Крім того, внаслідок високої щільності збуджених станів вздовж треку частинок, бімолекулярна реакція вищих збуджених станів може відбуватися в процесі, відомому як гасіння іонізації. Гасіння іонізації (або гасіння Біркса) – дуже швидкий процес, який може безпосередньо конкурувати з внутрішньою конверсією для релаксації станів S_n і T_n до їх нижчих станів S_1 і T_1, відповідно [6].

За відсутності люмінесцентних домішок релаксація синглетних станів S_1 протікатиме як випромінювально, так і безвипромінювально. Для триплетних станів T_1 випромінювальна релаксація – це заборонений за спіном перехід. Тому за збудження йонізуючим випромінюванням триплетні стани T_1 релаксують безвипромінювальним шляхом [25]. При введенні в полімерну матрицю люмінесцентної домішки (рис. 1.5), швидке (резонансне) перенесення енергії забезпечує заповнення синглетних станів S_1 і триплетних станів T_1 люмінесцентної домішки та може конкурувати з випромінювальною та безвипромінювально релаксацією полімерної матриці. Для того, щоб конкуренція була успішною, люмінесцентну домішку вибирають так, щоб квантовий вихід її люмінесценції був близьким до одиниці, що означає високу

ймовірність випромінювання домішкою кнті за передачі збудження на будь-який її синглетний стан S_n. Одночасно більшість збуджених станів T_1 релаксують безвипромінювально. Зазначимо, що через значну щільність триплетних станів T_1 можливе бімолекулярне знищення станів T_1 (триплет-триплетна анігіляція (TTA)), яке здатне створювати додаткові синглетні стани S_1 за схемою:

$$T_1 + T_1 \overset{k_{TTA}}{=} S_0 + S_1, \qquad (1.3)$$

де k_{TTA} – константа триплет-триплетної анігіляції.

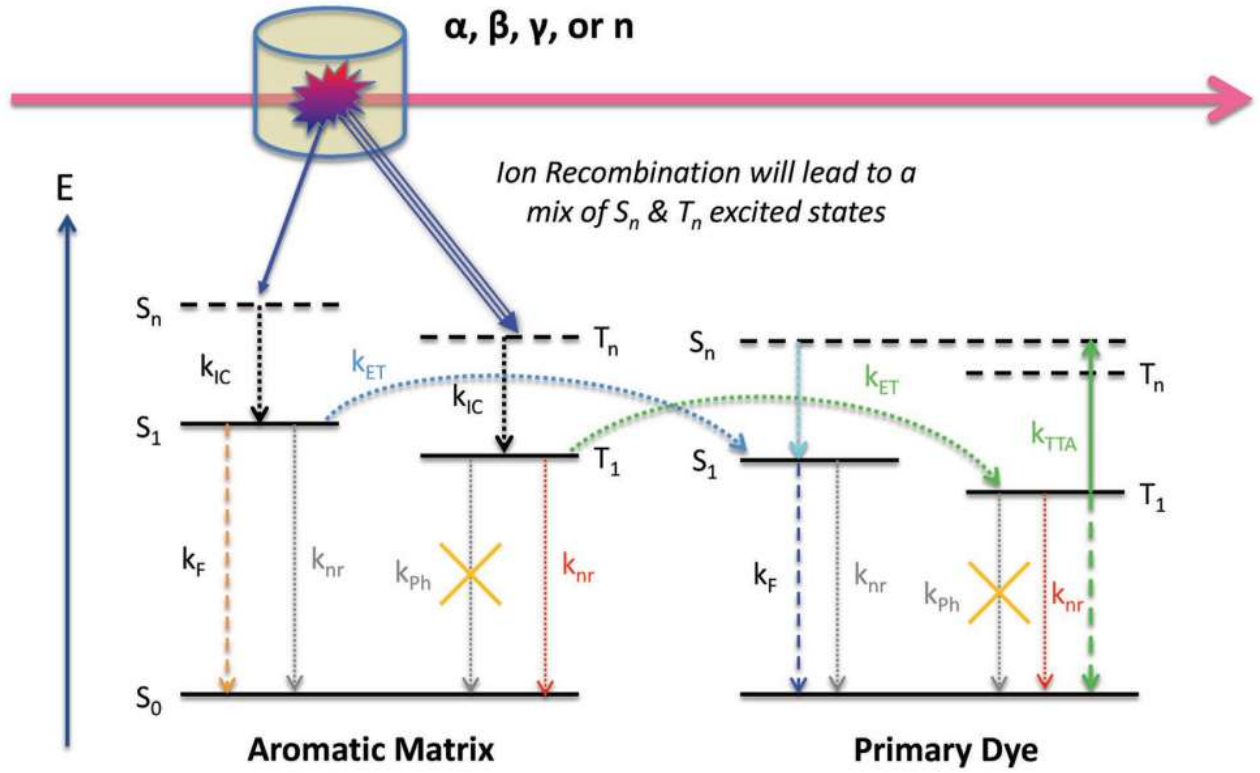


Рисунок. 1.5. Схема енергетичних рівнів та процесів, відповідальних за перенесення енергії та люмінесценцію в органічних сцинтиляторах, у стандартних органічних системах [25].

Генерація синглетного стану (S_0 + S_1) з комбінації двох триплетних станів T_1 відбудеться лише в 1/9 можливих комбінацій, інші призведуть до гасіння триплетних станів. Злиття Т-станів приводить до так званої затриманої

люмінесценції – появи затриманого не менше ніж на 10^{-12} - 10^{-10} с люмінесцентного випромінювання.

Тому, як вже зазначалось раніше, для більшості люмінесцентних домішок така вагова концентрація призведе до значної втрати випромінюваних люмінесцентною домішкою фотонів через самопоглинання. Для зменшення цих втрат до люмінесцентного композиту додають зміщувач спектру (рис.1.4,б) з набагато меншою ваговою концентрацією (0,005-0,5 ваг.%). Його функцією є поглинання фотонів, що випромінюються люмінесцентною домішкою шляхом перепоглинання, і повторного випромінювання їх на довших довжинах хвиль, які не можуть бути поглинуті люмінесцентною домішкою.

Прикладом забезпечення високої ефективності полімерного сцинтилятора може бути полістирольна матриця з люмінесцентною домішкою n-терфініл та зміщувачем спектру POPOP, спектри поглинання та випромінювання яких представлені на рис.1.6.

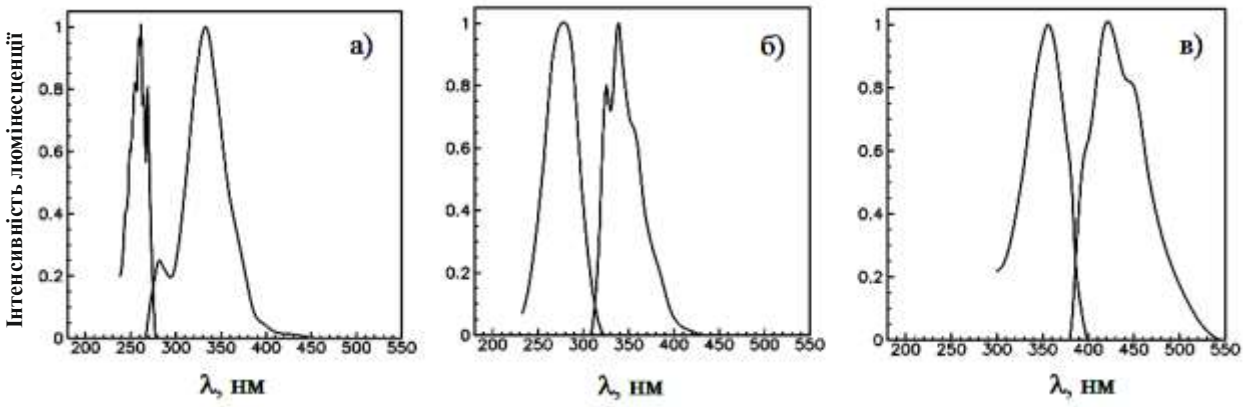


Рисунок 1.6. Спектри поглинання та люмінесценції полістиролу (а), активатора n-терфенілу (б) та зміщувача спектру POPOP (в) [26].

Таким чином пластикові сцинтилятори характеризуються відносно великим світловим виходом – 2 - 30% порівняно з NaI(Tl) і коротким часом загасання – близько 2 нс. Усі пластикові сцинтилятори чутливі до рентгенівських, гамма-променів, швидких нейтронів, заряджених частинок і є найпопулярнішим сцинтиляційним матеріалом для вимірювання величини радіаційного забруднення великих площ.

Довжина хвилі випромінювання та час загасання полімерного сцинтилятора залежать від типу органічного активатора і від матеріалу полімерної матриці. Так, люмінесценція типового полістирольного сцинтилятора з люмінесцентною домішкою n-терфеніл та змішувачем спектру POPOP містить смуги з максимумами на 350 нм та 420 нм, відповідно.

Однак мала поглинальна здатність полістирольних сцинтиляторів щодо йонізуючих випромінювань приводить до необхідності використовувати для їхньої реєстрації люмінесцентний полістирол значної товщини, що суттєво обмежує область його використання та зменшує привабливість як матеріалу для промислових сцинтиляторів.

У зв’язку з цим розглянемо шляхи покращення сцинтиляційних параметрів полімерних сцинтиляторів, зокрема збільшення їх поглинальної здатності, люмінесцентного виходу активатора, тощо, під дією йонізуючого випромінювання.

1.3 Шляхи покращення сцинтиляційних параметрів полімерних сцинтиляторів

Переваги люмінесцентних полімерних сцинтиляторів, такі, як значна інтенсивність люмінесценції, висока швидкодія, дешевизна виготовлення, значною мірою нівелюється у випадку їх збудження високоенергетичним випромінюванням через недостатню поглинаючу здатність полімерної матриці.

Збільшити ефективність полістирольного сцинтилятора щодо високоенергетичного випромінювання можна за рахунок зростання люмінесцентного виходу активатора полістиролу. Цього можна досягти, послаблюючи заборону на переходи між збудженими триплетними та синглетними станами у люмінесцентному полістиролі через зростання спін-орбітальної взаємодії. Тому у цьому параграфі розглядається вплив введення металоорганічних комплексів, які містять важкі метали (вісмут, іридій, тощо) на люмінесценцію полімерного сцинтилятора. Зазначимо, що за таких умов

часові параметри полістирольного композиту будуть гірші, ніж полімерного сцинтилятора, в якому зберігаються традиційна заборона по спіну.

Важливим параметром, який характеризує поглинальну здатність матеріалу до йонізуючого випромінювання, є його ефективний атомний номер Z_{eff} (формула Крамерса (1.2)). Тому одним з найперспективніших шляхів покращення люмінесцентних параметрів полімерних сцинтиляторів, для яких $Z_{eff} \sim 6$, є підвищення їх ефективного атомного номера шляхом введення у них неорганічної компоненти з великим Z_{eff} [27, 28]. У цьому пункті розглядається люмінесценція полімерних композитів, які містять дві складові – органічну (люмінесцентна полімерну матриця) та неорганічну (у вигляді вкраплених у полімерну матрицю наночастинок); і не будуть аналізуватися технологічні аспекти покращення характеристик композиту, такі як підвищення ступеня полімеризації полімеру, збільшення прозорості композиту через покриття наночастинок функціональною оболонкою, тощо.

1.3.1 Збільшення люмінесцентного виходу активатора

Світловий вихід пластмасових сцинтиляторів достатньо великий – порядку 10000-15000 фот./МеВ, однак ефективність поглинання рентгенівських квантів мала. Головна причина цього – слабке поглинання полімерів через їх малий ефективний номер $Z_{eff,}$ який для органічних сцинтиляторів близький до цифри 6. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є інкорпорування у полімер металоорганічних комплексів.

Фактор, який визначає ймовірність збудження та люмінесценції молекули, називають мультиплетністю M. Це число, яке характеризує спіновий стан багатоелектронної системи, тобто число можливих орієнтацій в просторі повного спіну S атома або молекули [29]:

$$M = |2S| + 1. \qquad (1.4)$$

Будь-який перехід між станами з різною мультиплетністю заборонений. Ця заборона частково знімається за рахунок взаємодії між магнітними

диполями, які виникають через спіновий та орбітальний рух електрона завдяки спін-орбітальній взаємодії. Тобто зі збільшенням спін-орбітальної взаємодії заборона для переходів між рівнями з різною мультиплетністю слабне [30]. Однак ймовірність таких переходів за рівних умов менша в $10^4 – 10^6$ разів, ніж ймовірність переходів, які не заборонені за мультиплетністю. Спін-орбітальна взаємодія зростає зі збільшенням заряду ядра та зі зменшенням відстані між електроном та ядром. Правило Каша вказує на можливі процеси випромінювання в органічних молекулах у конденсованому середовищі: для органічних молекул в конденсованої фазі випромінювання фотона (люмінесценція) завжди відбувається з нижчого збудженого рівня даної мультиплетності [31].

Інтенсивно досліджуються органічні сцинтилятори з вбудованими металоорганічними комплексами, які здатні реєструвати гамма- та рентгенівське випромінювання [32]. Так, використання у полімерному сцинтиляторі на основі полівінілкарбазолу з домішкою фторидного комплексу іридію (рис.1.6.) може збільшити світловий вихід сцинтилятора через спін-орбітальну взаємодію, яка частково знімає заборону переходів між триплетними та синглетними станами. Значний світловий вихід (>30000 фотон/МеВ) отримується при використанні фторидного комплексу іридію за рахунок ефективного включення у процес люмінесценції як синглетних, так і триплетних екситонів і забезпечує роздільну здатність по енергії 10 % при 662 кеВ сцинтиляторі об’ємом 49 $см^3$. Амплітудні спектри з джерелом ^{22}Na показують роздільну здатність 9-11% при 1275 кеВ для полімерного сцинтилятора на основі полівінілкарбазолу, активованого фторидним комплексом іридію та дифенілантраценом (DPA) [32] (рис.1.17).

Так, у роботах [32, 33] використовували метали олово, свинець та вісмут для заміщення фтору у фторидному комплексі іридію, а також неароматичні комплекси, такі як трипівалат вісмуту.

Таким чином, металевоорганічні комплекси можуть бути використані у полімерних сцинтиляторах для підвищення чутливості до рентгенівського та

гамма-випромінювання. Значний світловий вихід може бути отриманий за допомогою фторидного комплексу іридію. Додавання вісмуту збільшує чутливість сцинтилятора до низькоенергетичного гамма-випромінювання.

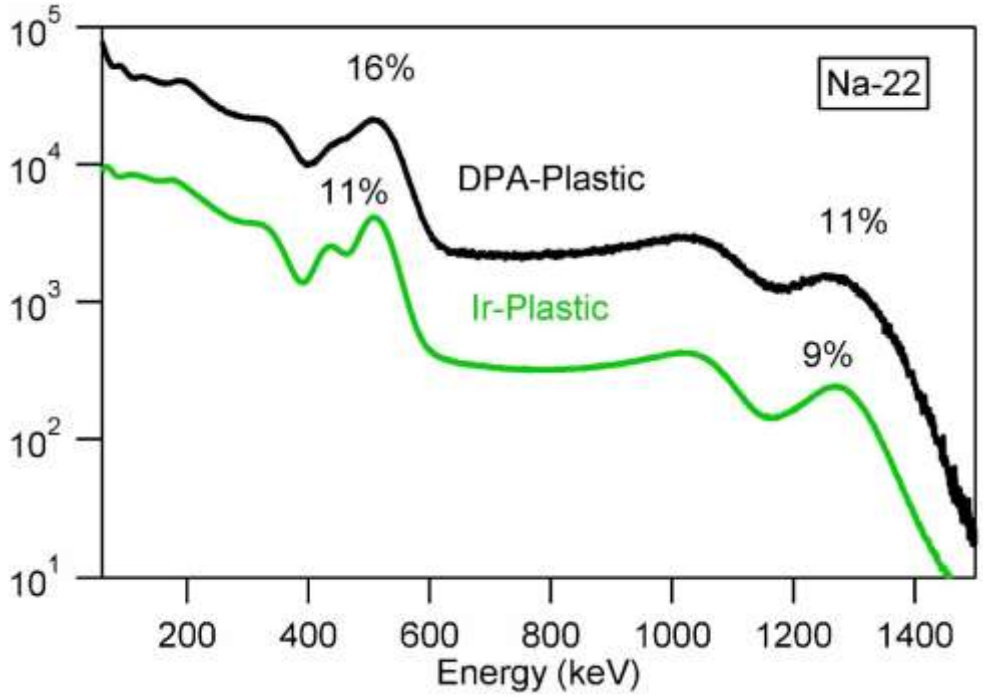


Рисунок 1.7. Амплітудні спектри з джерелом ^{22}Na для полімерного сцинтилятора на основі полівінілкарбазолу, активованого фторидним комплексом іридію та дифенілантраценом [32], дають роздільну здатність 9-11 % при 1275 кеВ.

Оскільки молекулярні домішки з високим вмістом Z_{eff} в полімерному сцинтиляторі сприяють гасінню синглетних екситонів і тим самим зменшують світловий вихід люмінесцентних композитів, використовують спеціальні стратегії, щоб запобігти цим втратам. Прикладом може бути полімерний сцинтилятор з домішкою вісмуту, активований фторидним комплексом іридію. Такий металоорганічний комплекс використовують у полімерних сцинтиляторах як сцинтиляторну домішку, що одночасно забезпечує люмінесценцію через набагато меншу ширину забороненої зони, ніж у полімерній матриці; хорошу розчинність і стабільність композиту; легкість

синтезу та обробки. Однак менша ширина забороненої зони комплексу порівняно з шириною забороненої зони полімерної матриці робить проблематичною можливість перенесення енергії екситону від металоорганічного комплексу до полімерної матриці. У цьому відношенні є особливо привабливим є використання в якості сцинтиляційних домішок широкозонних неароматичних металевих комплексів, такі як трипівалат вісмуту [19]. Цікаві також дослідження пластмасового сцинтилятора, що містить у своєму складі 4-фенілбутанат гадолінію з перспективою створення матеріалу для детектора нейтронів [34].

Також проводяться дослідження з покращення властивостей самої полімерної матриці. Так, у [35] пропонується використати мономери (4,4'-бис-(метилен-2-метакрилат)–дифенилу) з двома активними групами як зшиваючі агенти для полістиролу, що знижує температуру і час полімеризації, та збільшує його мікротвердість.

Проте, неузгодженість структури металоорганічних комплексів і полімерної матриці створює дефектний інтерфейс на межі наповнювач-полімерна матриця в композиті, що призводить до зменшення прозорості композитного матеріалу і обмежує концентрацію наповнювача. Разом з тим послаблення заборони на переходи між синглетними та триплетними рівнями через зростання спін-орбітальної взаємодії між ними, спричинене наявністю вісмуту або інших важких елементів у композиті, приводить до зростання часів загасання люмінесценції.

1.3.2 Полімерні композитні матеріали з неорганічними наночастинками – перспективний клас сцинтиляційних матеріалів

Суттєві перспективи розробки нових сцинтиляторів стосуються отримання композитних сцинтиляційних матеріалів на основі полімерних матриць із вкрапленими неорганічними частинками. Замість металоорганічних комплексів у композитних полімерних сцинтиляторах в якості наповнювача

можна використовувати неорганічні наночастинки. Такі наночастинки мають високий Z_{eff}, більший, ніж металоорганічні комплекси, і, відповідно, значно вищу поглинаючу здатність йонізуючого випромінювання. Неорганічні наночастинки термічно більш стійкі за металоорганічні сполуки. Різноманітні оптоелектронні властивості різних наночастинок також дають нові можливості для покращення ефективності сцинтилятора порівняно з металоорганічними комплексами, де сильна спін-орбітальна взаємодія часто призводить до гасіння люмінесценції. Наночастинки з шириною забороненої зони, більшою за ширину заборонної зони полімерної матриці, зазвичай не приводять до гасіння люмінесценції [32, 36]. Крім того у роботах [37, 38] було показано, що використання високоемісійних квантових точок може привести до покращення світлового виходу сцинтилятора.

Проте для успішного використання властивостей наночастинок у композитних сцинтиляторах необхідні прозорі нанокомпозити, що містять значну вагову концентрацію наночастинок – не менше кількох десятків вагових відсотків. Просте змішування наночастинок і полімерів, як правило, приводить до сильної втрати прозорості композиту, зумовленої розсіянням [39]. Для нанокомпозитів з відсутнім самопоглинанням та малим розміром наночастинок домінуючою причиною втрати прозорості є релеївське розсіяння і пропускання T композиту можна визначити з виразу [40, 41]:

$$T = \exp\left\{-\frac{32\pi^4 V_P x r^3 n_m^4}{\lambda^4}\left[\frac{\left(n_p/n_m\right)^2 - 1}{\left(n_p/n_m\right)^2 + 1}\right]\right\}, \qquad (1.5)$$

де V_p – об'ємна частка наночастинок, x – довжина оптичного шляху, r – середній радіус наночастинок або їх агрегатів, n_p і n_m – показники заломлення наночастинок та матриці, відповідно. З формули (1.5) слідує, що для максимального пропускання композиту необхідно мати наночастинки якомога меншого розміру (і не допустити їх агрегатизації) та максимально близькі значення показників заломлення матеріалів наночастинок n_m та матриці n_p. Тому упродовж тривалого часту такі підходи, як поверхнева модифікація

наночастинок, полімеризація in situ мономерних розчинів, що містять наночастинки, і утворення неорганічних наночастинок в полімерній матриці є найбільш використовуваними технологіями для виготовлення прозорих нанокомпозитів [42, 43].

1.3.2.1 Нанокомопозитні сцинтилятори з люмінесцентними наночастинками.

Ідея збільшити поглинаючу здатність композитного полімерного сцинтилятора збільшуючи його ефективний атомний номер Z_{eff} спочатку привела до використання нанорозмірних традиційних сцинтиляційних матеріалів як випромінюючих компонентів, де полімери служать за сполучний матеріал для структурної цілісності та виготовлення великогабаритних люмінесцентних матеріалів потрібної форми.

Щоб зменшити оптичні втрати, дослідники зосередили увагу на синтезі та включенні у полімерну матрицю неорганічних наночастинок малого розміру, таких як Y_2SiO_5:Ln [44], $LuPO_4$:Ln [45], HfO_2:Ln [46, 47] та GdOF:Ce [48].

З другої сторони прозорий композит можна отримати іншим шляхом – через узгодження показників заломлення полістирольної матриці ($n_{пл}$ = 1,59) та неорганічних наночастинок. Так, композити, які містять до 60 % кристалів фтору $Ce_xLa_{1-x}F_3$ розміром 7-13 нм, прозорі у видимій області більш ніж на 70 % за висоти зразків 1 см [49].

У роботах [44, 50] повідомлялось про виготовлення нанокомпозитних сцинтиляторів, що представляли собою диспергувані в олеїновій кислоті наночастинки LaF_3-Ce розміром менше 10 нм з люмінесценцією на 350 нм. Проте через аґреатизацію наночастинок LaF_3:Ce такі нанокомпозити вже за товщини декілька міліметрів були напівпрозорими, і, відповідно, непридатними для використання у великогабаритних детекторах. Однак у роботі [49] наночастинки LaF_3-Ce розміром 7–13 nm помістили у в'язку олеїнову кислоту. Це дозволило значно збільшити прозорість нанокомпозиту – за концентрації

наночастинок LaF_3-Ce 20-60 ваг.% у олеїновій кислоті композити товщиною 1 см прозорі на 70%. Не дивлячись на значну концентрацію LaF_3-Ce в олеїновій кислоті, такий рідкий нанокомпозит мав досить низький світловий вихід – 1600 фотонів на МеВ.

У роботі [51] синтезували епоксидний нанокомпозит з вкрапленими наночастинками BaF_2-Ce, що випромінює на 355 нм. Завдяки узгодженню показників заломлення епоксидного клею та BaF_2:Ce було досягнуто прозорості ~40 % при 550 нм для нанокомпозиту товщиною 3 мм з вмістом наночастинок BaF_2-Ce ~10 ваг.%. Проте, через втрату значної частки енергії в епоксидній матриці сцинтиляційні характеристики композиту були низькими [45].

В останні десятиліття активізувались дослідження полістирольних сцинтиляторів, наповнених неорганічними наночастинками або мікрокристалами, що характеризуються здатністю ефективно поглинати випромінювання високої енергії. Дослідники з Los Alamos National Laboratory показали можливість отримання композитних сцинтиляторів на основі полімеру з диспергованими наночастинками LaF_3-Ce. Також відомо використання полістирольної матриці з диспергованими наночастинками гадолінієвих та літієвих сполук з метою підвищення ефективності детектування теплових нейтронів [52–54]. Під час поглинання теплових нейтронів гадолінієм утворюються конверсійні електрони, оже-електрони, рентгенівські і гамма-кванти з енергіями від декількох еВ до МеВ. Вторинне іонізуюче випромінювання поглинається полімерною матрицею і створює сцинтиляції зі значним світловиходом. Також повідомляється про дослідження світловиходу для полістирольної матриці, наповненої мікрокристалами, у випадку рентгенівського збудження [55]. Такі полімерні композити, наповнені неорганічними мікрокристалами, демонструють значне зростання ефективності детектування при збудженні рентгенівськими квантами з енергією 150-200 кеВ, зберігаючи при цьому високу швидкодію чистого полістиролу.

Для люмінесцентного полістиролу із вкрапленими наночастинками $Hf_xSi_{1-x}O_2$ (10 ваг.%) розміром від кількох десятків до кількох сотень нанометрів спостерігається зростання світловиходу на 20 %.

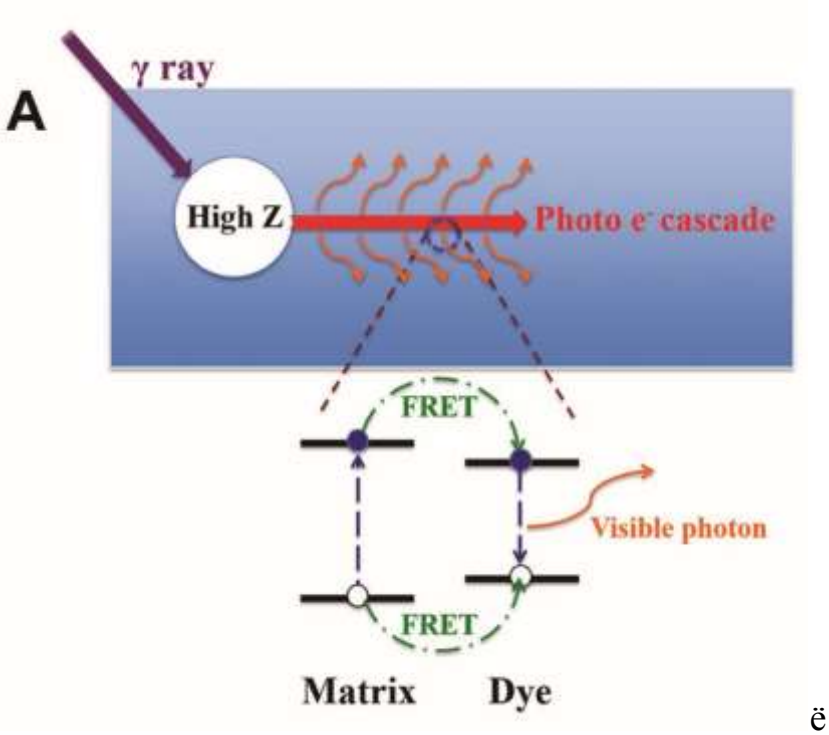
Зазначимо, що можливе перенесення енергії у полістирольному нанокомпозиті не тільки від неорганічної частинки до полімерної матриці, але і навпаки – від полімерної матриці до неорганічної наночастинки. Так, у роботі [56] показано, що енергія, поглинута полістирольною матрицею через активатор PPO, передається до квантових точок CdSe/ZnS. Такі композити демонструють часові характеристики кращі за характеристики, притаманні полістирольному сцинтилятору. У роботі [57] зареєстрована передача енергії від полістиролу до наночастинки, унаслідок чого спостерігалась швидка компонента з часом загасання 0,5 нс. Наявність надшвидкої компоненти з субнаносекундним часом загасання показує, що швидкий і ефективний безвипромінювальний перехід відбувається з полістирольної матриці до наночастинок ZnO-Ga за механізмом резонансного перенесення енергії.

1.3.2.2 Нанокомопозитні сцинтилятори з нелюмінесцентними наночастинками

Однією з основних вимог нанокомпозитної системи з нелюмінесцентними наночастинками є те, що люмінесценція полімерної матриці не повинна поглинатися або гаситися вбудованими в неї неорганічними наночастинками. Через це неорганічні наночастинки повинні мати значну ширину забороненої зони E_g, більшу, ніж ширина забороненої зони матриці. Наприклад, якщо в якості матриці використовується полістирол, то E_g наночастинок має бути більше за 8,6-9,1 еВ [58, 59], якщо PVT – то більше за 4,2 еВ [60]) для усунення поглинання фотонів та міграції екситонів з органіки до наночастинок. У цьому випадку неорганічні наночастинки, в основному, служать для поглинання високоенергетичних γ-квантів за механізмом фотоефекту, унаслідок чого виникатимуть фотоелектрони, в той час як процеси

утворення екситонів та люмінесценції будуть здійснюватися в органічному середовищі.

На рис. 1.8 показана схема механізму сцинтиляції композиту, запропонована в [39]. Унаслідок поглинання наночастинкою гамма-кванта спочатку виникає високоенергетичний фотоелектрон. Потім високоенергетичний фотоелектрон поступово втрачає енергію через зіткнення з валентними електронами, що трапляються на його шляху, унаслідок чого утворюються екситони. Оскільки більшість екситонів утворюються в полімерній матриці з відносно великою забороненою зоною, ці екситони з часом переходять на нижчі енергетичні рівні люмінесцентної домішки за допомогою резонансного механізму передачі енергії і, в остаточному підсумку, перетворюються на видимі фотони.



ë

Рисунок 1.8. Механізм сцинтиляцій у нанокомпозиті з вкрапленими неорганічними наночастинками під дією гамма-випромінювання [39].

Автори роботи [60] модифікували поверхню нанокристалів Gd_2O_3, метакрилатними групами для ковалентного зв'язування полімерних ланцюжків.

Модифіковані частинки Gd_2O_3 поміщали у матрицю PVT за люмінесцентною домішкою 4,7-біс-{2′-9′,9′-біс[(2″-етилгексил)-фторенil]}-2,1,3-бензотіадіазол (FBtF), яка світить зеленим кольором на 517 нм. Полімеризація in situ у мономерному розчині полівініл-толуену (PVT) з вкрапленими наночастинками приводила до отримання прозорих нанокомпозитних монолітів з концентрацією Gd_2O_3 до 30 ваг.%. У композиті з вкрапленими наночастинками Gd_2O_3 значно збільшилась поглинаюча здатність гамма-випромінювання порівняно полімерним сцинтилятором на основі PVT без наночастинок. За допомогою нанокомпозиту було зареєстровано γ-випромінювання на 662 кеВ з роздільною здатністю 11,4 %. Проте його люмінесценція зеленого кольору спектрально слабо узгоджується з чутливістю PVT до синього кольору, обмежуючи світловий вихід композиту.

У роботі [36] досліджували полімерний композит на основі сцинтиляційного полімеру PVT/PBD/POPOP, з вкрапленими наночастинками HfO_2 з більш високим Z_{eff} ($Z_{Hf} = 72$), який світить синім кольором. Автори досягли вагової концентрації наночастинок у композиті 40 %. Наночастинки HfO_2 мали модифіковану метакрилатом поверхню Через більшу вагову концентрацію наночастинок HfO_2 у полімері та кращу спектральну відповідність з діапазоном поглинання PVT, композит демонстрував більшу роздільну здатність при 662 кеВ – 8 %. Однак дослідження сцинтиляційних характеристик композиту за різних концентрацій нанокомпозиту показали, що його світловий вихід зменшується при збільшенні концентрації наночастинок HfO_2 у ньому (рис. 1.9). Головною причиною є збільшення розсіяння світла у нанокомпозиті через суттєву відмінність показників заломлення HfO_2 та полімерної матриці.

Для зменшення втрат через розсіювання у роботах [61, 62] замість наночастинок HfO_2 використовували наночастинки YbF_3 розміром ~5 нм. Yb має дещо менший порядковий номер ($Z_{Yb} = 70$) порівняно з HfO_2, однак його показник заломлення n близький до показника заломлення матриці ($n_{YbF3} = 1{,}56$, та $n_{PVT} = 1{,}58$, відповідно). Завдяки цьому пропускання нанокомпозиту значно

зросло. На рис.1.10 не спостерігалось деградації пропускання навіть при концентрації YbF_3 60 ваг.%.

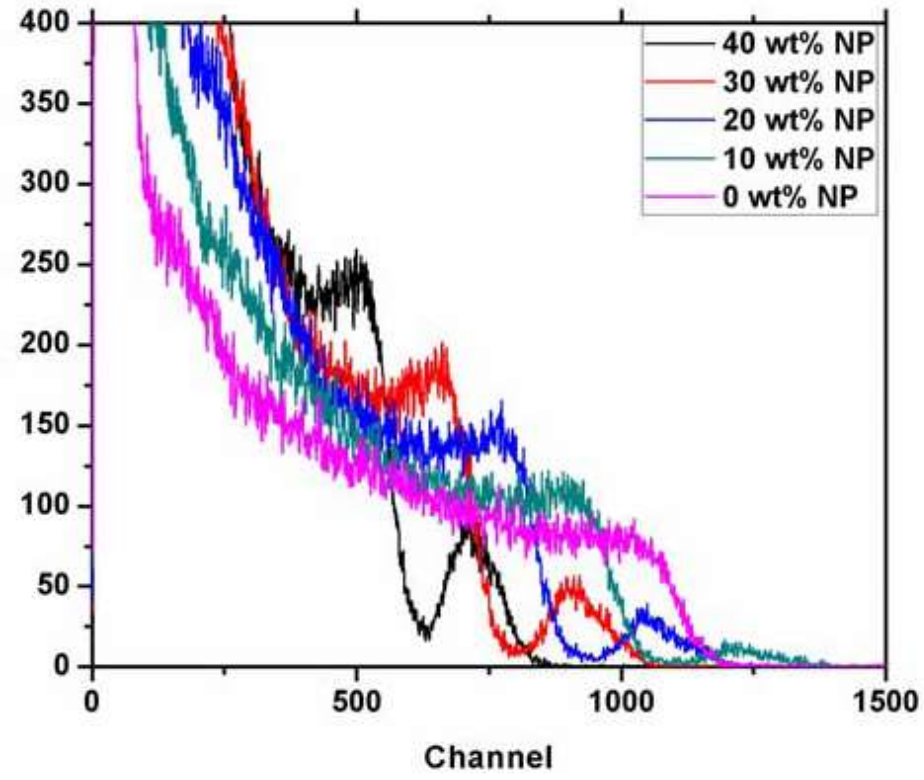


Рисунок 1.9. Амплітудні спектри полімерного композиту на основі PVT/PBD/POPOP з різною ваговою концентрацією наночастинок HfO_2 товщиною 2 мм .

Відсоток енергії E_M, що зберігається в люмінесцентній матриці композиту може бути оцінений як [36]:

$$E_M = \frac{V_M Z_M \rho_M / A_M}{V_M Z_M \rho_M / A_M + V_{NP} Z_{NP} \rho_{NP} / A_{NP} + V_L Z_L \rho_L / A_L}, \qquad (1.6)$$

де V, Z, ρ, A – об’єм, атомний номер, густина та відносна атомна маса, відповідно, а M, NP, L – люмінесцентна матриця, наночастинки та ліганд, відповідно. З’ясувалось, що світловий вихід люмінесцентного композиту з вкрапленими наночастинками YbF_3 лінійний по відношенню до E_M [61].

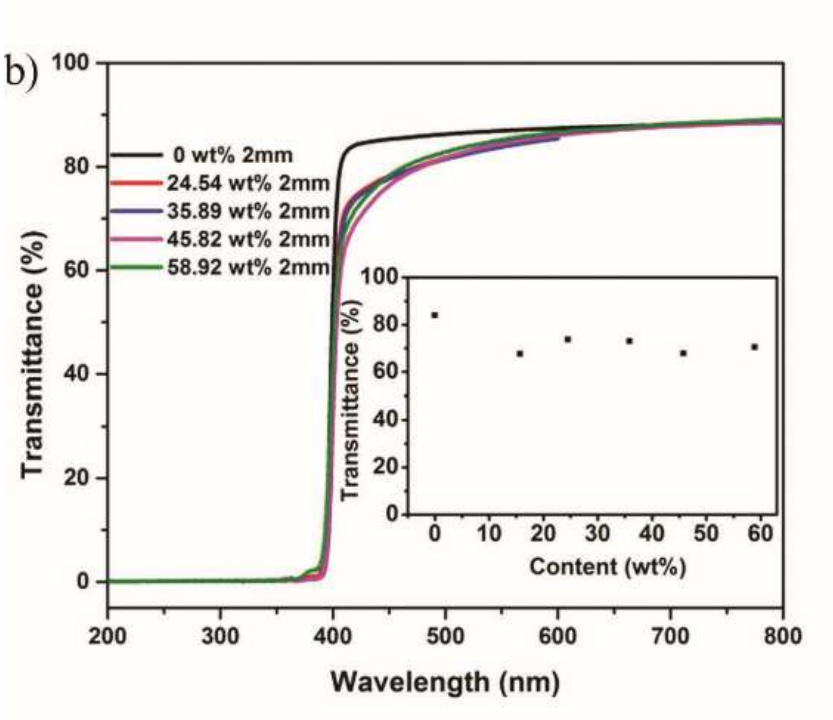


Рисунок 1.10. Пропускання ультрафіолетового випромінювання нанокомпозитним сцинтилятором на основі PVT/POPOP з вкрапленими наночастинками YbF_3 [61].

1.3.2.3 Нанокомпозитні сцинтилятори з вкрапленими напівпровідниковими квантовими точками (КТ)

Світловий вихід нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками зменшується зі збільшенням концентрації наночастинок. Цей недолік можна суттєво зменшити, підбираючи близькі показники заломлення матеріалу, з якого виготовлені наночастинки, та полімерної матриці, або зменшуючи розміри наночастинок. Тому цікавими кандидатами на неорганічну частину композиту є квантові точки (КТ) – клас напівпровідникових нанокристалів надмалого розміру, у яких проявляються квантові ефекти.

У роботі повідомлялось про CdTe/полі(віниловий спирт) та CdTe/полі(метилматакрилат) нанокомпозити для рентгенівської люмінесценції [63]. Були виготовлені тонкоплівкові CdTe/PVAA нанокомпозити та КТ (CdSe/ZnS ядро/оболонка)/полістирол композити для альфа-сцинтиляції та рентгенівських знімків [64]. Однак проблемою були малий ефективний атомний

номер нанокомпозитів ($Z_{eff} < 50$), мала концентрація КТ у матриці (менше 5 ваг.% для уникнення агрегатизації частинок) та значне самопоглинання КТ через Стоксів зсув. Остання проблема зростає за збільшення вагової концентрації КТ та товщини нанокомпозиту. Самопоглинання уникають, як правило, легуючи КТ люмінесцентними йонами [65] або додаючи вторинну органічну люмінесцентну домішку, яка виконує роль акцептора у резонансному механізмі передачі енергії. Так, у роботі [37] КТ (CdSe/ZnSe ядро/оболонка) змішували з полімером poly[2-methoxy-5-(2′-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV) і отримували нанокомпозитний сцинтилятор, де MEH-PPV служив як матрицею так і FRET-акцептором КТ. За концентрації КТ до 15 ваг.% інтенсивність люмінесценції нанокомпозиту підвищується на 100%. Наступне збільшення концентрації КТ до 21 ваг.% приводить до зменшення інтенсивності люмінесценції удвічі і зумовлена зменшення ефективності резонансного механізму передачі енергії через аґреатизацію квантових точок.

З метою розв’язання цих проблем і для підвищення ефективності нанокомпозитних сцинтиляторів на основі КТ у роботі [26] була запропонована потрійна система полімер / КТ/ люмінесцентна домішка. Послідовне зменшення ширини забороненої зони полімерна матриця → КТ → люмінесцентна домішка (рис.1.11) полегшує перетворення екситонів у фотони і дозволяє звести втрати на самопоглинання до мінімуму через малу концентрацію люмінесцентної домішки (~2 ваг.%). У роботі [38] використовували композит на основі PVT з люмінесцентною домішкою FBtF та вкрапленими КТ ($Cd_xZn_{1-x}S$ / ZnS ядро / оболонка). У нанокомпозиті з товщиною 2 мм без суттєвої втрати прозорості завантажували до 60 ваг.% наночастинок. Завдяки ефективному FRET швидкодія композиту складала 7 нс для FBtF, а висока концентрація КТ забезпечила роздільну здатність 9,8% на 668 кеВ.

Наповнення квантовими точками зумовлює скорочення швидкої та повільної компоненти часу загасання композитного сцинтилятора на основі PPO та POPOP з 4,40 нс (швидка компонента) і 16,0 нс (повільна компонента)

до 2,40 нс (швидка компонента) і 11,4 м (повільна компонента) для (стирол + PPO + 0,05 ваг.% КТ) [56].

Композит на основі люмінесцентного полімеру та неорганічних квантових точок перспективний як сцинтилятор з великими світловим виходом та швидкодією. Проте існуючі люмінесцентні композитні сцинтилятори з КТ мають невеликий світловий вихід та Z_{eff}. Крім того на даний час 350 нм мабуть є границею у короткохвильовій області люмінесценції КТ, і, відповідно розробити композитний сцинтилятор з КТ для ультрафіолетового діапазону складно.

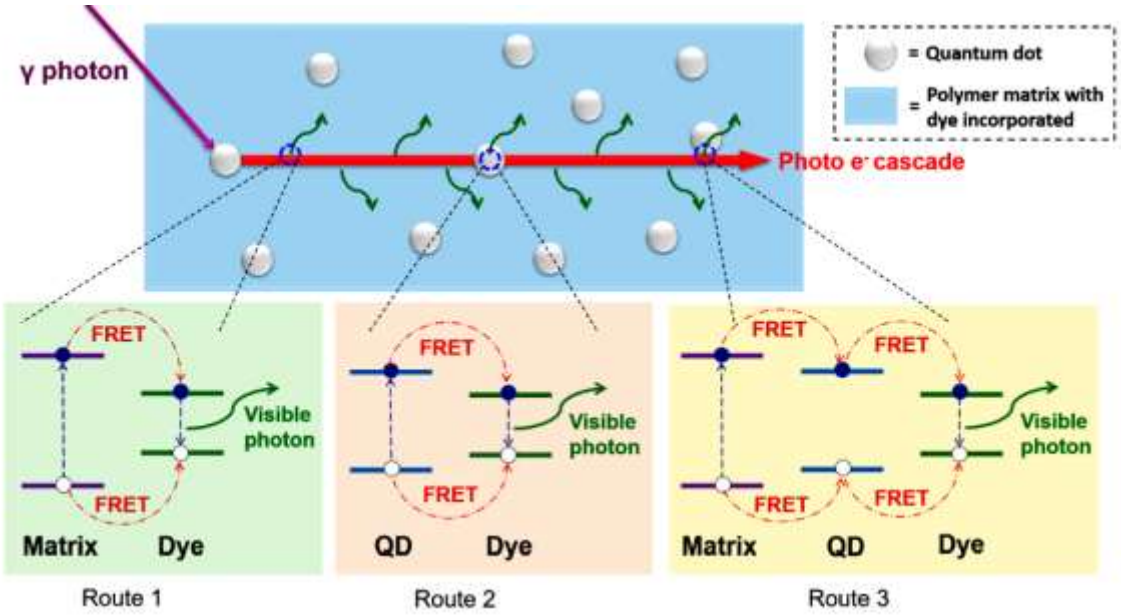


Рисунок 1.11. – Схематична ілюстрація процесу сцинтиляції та основних варіантів резонансної передачі енергії (FRET) у потрійній системі КТ(QD) / люмінесцентна домішка (Dye)/ полімер(Matrix).

Таким чином полімерні сцинтилятори на основі полістиролу (PS) або полівінілтолуолу (PVT) є цікавими об’єктами через високий світловихід і короткі (наносекундні) тривалості сцинтиляційних імпульсів низьку вартість виготовлення. Однак їхня ефективність реєстрації йонізуючого випромінювання мала через низький коефіцієнт поглинання. Коефіцієнт поглинання степенево залежить від ефективного номера Z_{eff} матеріалу (формула Крамерса (1.2)). Тому проводилися тривалі спроби збільшити Z_{eff} полімерного

сцинтилятора, модифікуючи його у полімерний композит шляхом уведення в полімерну сцинтиляційну матрицю металоорганічних комплексів, неорганічних наночастинок чи квантових точок. Однак уведення металоорганічних комплексів, як правило, приводить до погіршення прозорості композиту, а неузгодженість енергій збудження металоорганічних та полімерних комплексів (енергія збудження металоорганічних комплексів часто менша за енергію збудження полімерних комплексів) до утруднення передачі енергії від металоорганічних комплексів до полімерної матриці. Існуючі люмінесцентні композитні сцинтилятори з КТ мають відносно невеликий світловий вихід та Z_{eff}. Їхні характеристики покращуються шляхом збільшення концентрації КТ, однак на даний час 350 нм мабуть є границею у короткохвильовій області люмінесценції КТ. Композитні сцинтилятори на основі наночастинок мають великий потенціал до застосування. Для таких композитних сцинтиляторів також виникає проблема зменшення прозорості зі зростанням концентрації наночастинок у полімерній матриці. Однак підбором коефіцієнтів заломлення неорганічних наночастинок та полімерної сцинтиляційної матриці і зменшенням розміру наночастинок, як показано у п.1.2 можна суттєво вирішити проблему прозорості.

1.4 Розміри наночастинок та ефективність композитних сцинтиляторів

Нанооб'єкти можуть суттєво змінювати свої властивості порівняно з відповідним об’ємним матеріалом. Наночастинкам притаманні квантово-розмірні ефекти [66], явище суперлюмінесценції [67], інтерференція когерентних збуджень [68], скорочення часів релаксації екситонної люмінесценції [69], тощо. Всі ці ефекти зумовлюють зростання інтенсивності люмінесценції за одночасного скорочення часу загасання сцинтиляційного імпульсу, що є актуальним для сцинтиляційних матеріалів. Через це згадані у попередньому пункті підходи використання мікро- та наночастинок для модифікації властивостей сцинтиляторів вимагають знання особливостей

взаємодії з ними йонізуючого випромінювання та процесів релаксації енергії збудження в наноматеріалах.

З огляду на те, що ширина забороненої зони полістиролу становить ~4,2 еВ еВ, для ефективної передачі енергії від наночастинки до люмінесцентної домішки, необхідно, щоб ширина забороненої зони зменшувалась від наночастинки до люмінесцентної домішки. Крім того люмінесцентні напівпровідникові наночастинки зазвичай є непрямозонними і виявляють невеликі квантові виходи люмінесценції [70]. Через це основну увагу ми будемо звертати на наночастинки, виготовлені зі широкозонних матеріалів.

1.4.1 Просторове обмеження та гасіння люмінесценції у наночастинках

Люмінесценція вільних екситонів нечутлива до розмірів наночастинок. Однак у випадку рекомбінаціної люмінесценції ситуація інша. Первинний електрон, який утворюється у наночастинці внаслідок поглинання нею кванта високоенергетичного випромінювання, володіє значною енергією (від десятків до сотень електронвольт). Для того, щоб прорекомбінувати на люмінесцентних центрах первинний електрон повинен понизити свою енергію до величини, меншої за ширину забороненої зони E_g матеріалу. Маючи значну енергію, він зменшує свою енергію під час руху в речовині, зазнаючи електрон-електронного розсіяння. Шлях, який він при цьому проходить, іонізуючи атоми та утворюючи вторинні електрони, характеризують довжиною вільного пробігу $l_{e,e}$. Після того, як енергія електрона стане меншою за E_g, електрон не може йонізувати інші атоми і понижує свою енергію за рахунок розсіяння на фононах шляхом (електрон-фононне розсіяння) доти, поки не утворить автолокалізований екситон і в кінцевому рахунку після релаксації та не випромінить під час рекомбінації квант світла. Шлях, який при цьому проходить електрон, характеризують довжиною термалізації електрона $l_{e,th}$. Він залежить від матеріалу, з якого виготовлена наночастинка, та температури.

Поки електрон та дірка рухаються, вони не беруть участі у процесах люмінесценції. Тому, якщо розміри наночастинок менші за розглянуті просторові параметри – довжину термалізації $l_{e,th}$ та довжину вільного пробігу $l_{e,e}$, люмінесценція наночастинок буде гаситися. Тому у цьому пункті розглядається вплив просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок і аналізується, як змінюється інтенсивність люмінесценції за зменшенням розміру частинок.

1.4.1.1 Люмінесценція автолокалізованих екситонів.

Розглянемо люмінесцентні властивості неорганічних широкозонних наночастинок. Кристали CaF_2 мають ширину забороненої зони E_g = 12,1 еВ [71, 72], негігроскопічні і виявляють люмінесценцію автолокалізованих екситонів (АЛЕ) за кімнатної температури.

Спектр збудження автолокалізованих екситонів наночастинок CaF_2 (рис.1.12) розділяється на три області за різним механізмом утворення екситонів [73]. Діапазон 10,2 - 12,1 еВ ($h\nu < E_g$) визначає область оптичного створення екситонів; діапазон 12,1 - 23,5 еВ – область утворення електрон-діркових пар через зона-зонне поглинання внаслідок фотозбудження, які після релаксації створюють АЛЕ. Енергія 23,5 еВ дорівнює сумі ширини забороненої зони E_g кристала CaF_2 і положення екситонного піку поглинання E_{ex} ($E = E_g + E_{ex}$ = 12,1 + 11,2 еВ) і співпадає з початком наростання інтенсивності люмінесценції. Поріг кінетичної енергії первинного фотоелектрона E_{th}^{eh}, що зумовлена поглинанням одного високоенергетичного кванта, і може утворити вторинну електрон-діркову пару, визначають зі співвідношення

$$E_{th}^{eh} = 2E_g\left(1+\frac{m_e^*}{m_h^*}\right),$$

де m_e^* та m_h^* – ефективні масі електрона та дірки, відповідно [74]. Зазвичай у галоїдах ефективна маса електронів набагато менша за ефективну масу дірок і

через це значення порогу E_{th}^{eh} часто дорівнює енергії, яка незначно перевищує $2E_g$.

Третя область починається наростанням інтенсивності люмінесценції при енергіях більше 23,5 еВ ($h\nu > E_g+E_{ex}$) і зумовлена процесами фотонного помноження.

У роботах [73, 75, 76] показано, що інтенсивність люмінесценції наночастинок CaF_2 зі зменшенням розміру наночастинок зменшується. Для виділених вище трьох енергетичних діапазонів зменшення інтенсивності люмінесценції відбувається по-різному (рис.1.12). Найменш чутливою до зменшення розміру наночастинок є область прямого оптичного створення

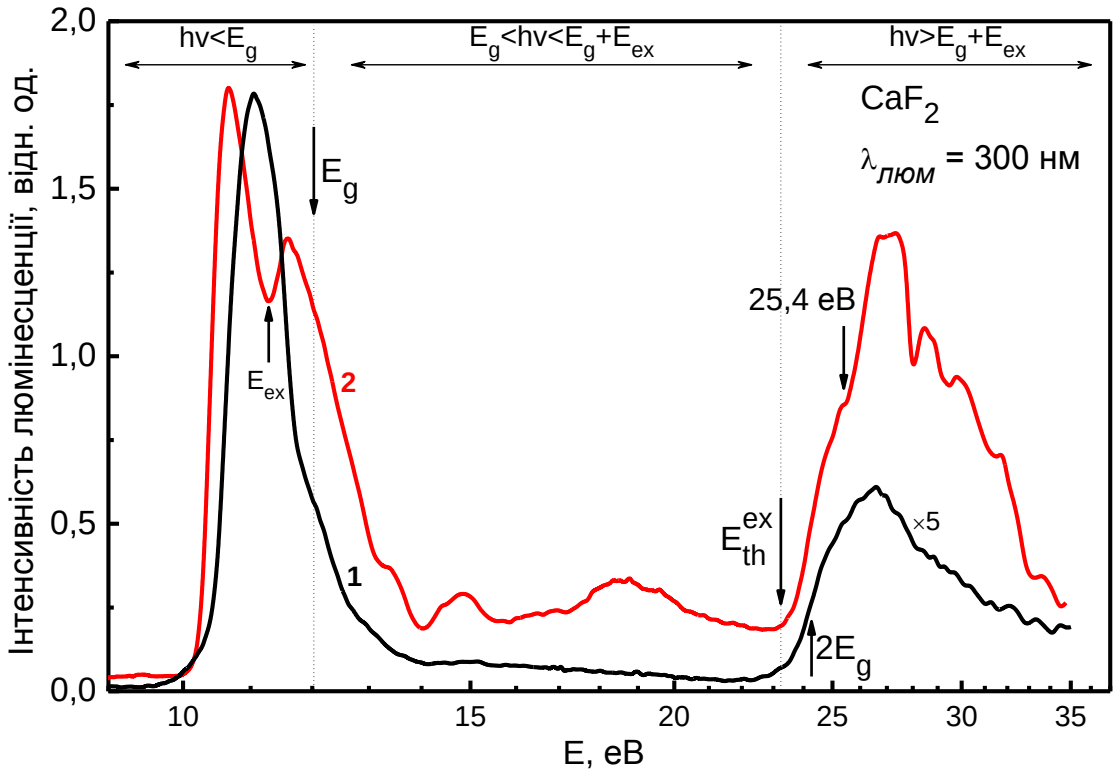


Рисунок 1.12. Нормовані по максимуму спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) для наночастинок CaF_2 різних розмірів: крива 1 – 20 нм ; крива 2 – 140 нм при температурі Т = 300 К [73].

екситонів ($h\nu < E_g$), найбільш чутливою – область утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$).

За оптичного створення (діапазон $h\nu < E_g$) екситон виникає одразу у вигляді зв'язаної пари. Після автолокалізації утворюється автолокалізований екситон [77], який може рекомбінувати випромінювально або безвипромінювально. Безвипромінювальний канал, через наявність якого відбувається гасіння люмінесценції, найчастіше пов’язують з резонансною взаємодією АЛЕ з поверхневими дефектами. Ймовірність цієї взаємодії зростає зі зменшенням розміру наночастинок через зростання співвідношення поверхня/об’єм.

У найбільш чутливій до зменшення розміру наночастинок області утворення електрон-діркових пар окрім гасіння люмінесценції через безвипромінювальну релаксацію утворених під дією квантів автолокалізованих екситонів додаткове зменшення інтенсивності люмінесценції може бути зумовлено безвипромінювальною релаксацією вільних носіїв заряду (електронів та дірок) до утворення автолокалізованих екситонів. Це означає, що первинний фотоелектрон до того, як з діркою утворить АЛЕ, повинен понизити свою кінетичну енергію до нуля через термалізацію (у даному випадку через електрон-фононне розсіювання). Тут важливою величиною є довжина термалізації l_{th} – відстань, яку проходить електрон (дірка) під час електрон-фононного розсіяння. Якщо довжина термалізації співмірна або більша за розмір наночастинки, то електрон дійде до поверхні і безвипромінювально релаксує на поверхневих станах, або вийде за межі наночастинки. У обох випадках такий електрон є втрачений для люмінесцентних процесів.

Менш суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції в області фотонного помноження ($E > E_{th}^{eh} = 23{,}3$ еВ) зумовлене генерацією вторинних електрон-діркових пар в об’ємі наночастинки. Однак у цій високоенергетичній області фотоелектрон має значну кінетичну енергію, яку він має понизити шляхом зіткнень. Через це процес виникнення екситонних збуджень містить етап пробігу фотоелектрона від місця утворення до місця розсіювання. Довжину, яку при цьому проходить електрон, називають довжиною вільного пробігу електрона $l_{e,e}$. На залежність довжини вільного пробігу електрона від

кінетичної енергії майже не впливають параметри матеріалу [10, 78, 79]. Універсальна крива залежності довжини вільного пробігу електрона від його кінетичної енергії представлена на рис. 1.13 в діапазоні енергій 0 - 100 кеВ.

При переході від зона-зонного фотозбудження люмінесценції до збудження іонізуючим (гамма- або рентгенівським) опроміненням етап міграції електронів та дірок буде відігравати ще більшу роль. Механізм фотоефекту передбачає, що енергія первинного електрона (фотоелектрона) дорівнює різниці енергій поглинутого кванта йонізуючого випромінювання і енергії йонізації відповідної електронної оболонки. Це значна енергія і за умови збудження квантами з енергією 23 кеВ довжина вільного пробігу електрона становить приблизно 20 нм [10]. Це означає, що при поглинанні рентгенівських квантів за механізмом фотоефекту за розмірів наночастинок 10 -20 нм частина електронів покидатиме наночастинки і не буде брати участь у сцинтиляційному процесі.

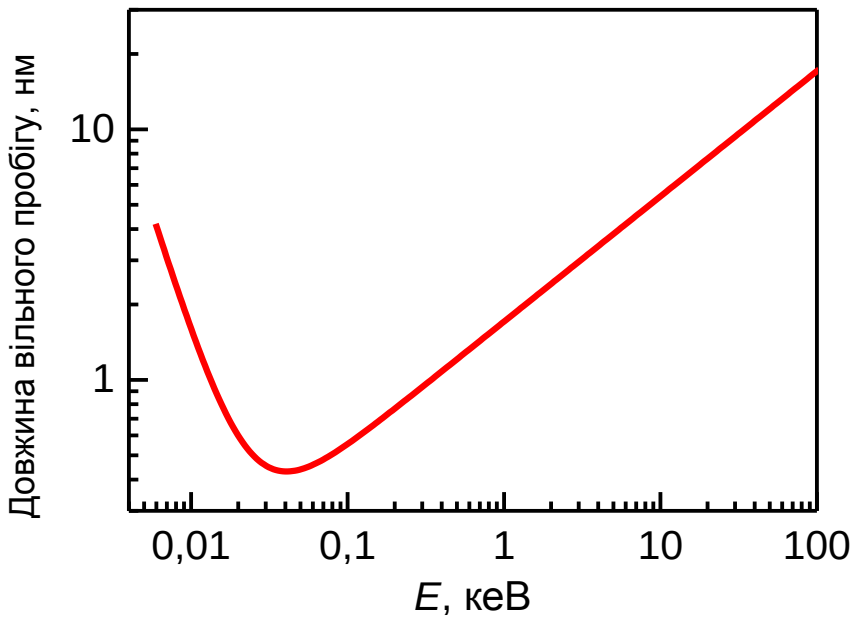


Рисунок 1.13. Залежність довжини вільного пробігу електрона від його кінетичної енергії [79].

Дослідження ряду інших наночастинок фторидів, які є широкозонними діелектриками – BaF_2 [72, 80], SrF_2 та SrF_2:Ce, які мають високі показники сцинтиляційного світловиходу [81, 82], але меншу порівняно з CaF_2 енергію

оптичних фононів, показали аналогічний характер залежностей інтенсивностей люмінесценції від розмірів наночастинок.

Зазначимо, BaF_2 крім люмінесценції автолокалізованих екситонів володіє ще одним видом власної люмінесценції – остовно-валентною люмінесценцією (ОВЛ).

До цього моменту розглядався вплив розмірів наночастинок фторидів на їх власну люмінесценцію (АЛЕ та ОВЛ). Однак клас матеріалів, які володіють домішковою люмінесценцією є значно ширшим за клас матеріалів з власною люмінесценцією. Через це цікаво є проаналізувати особливості люмінесценції активованих йонами наночастинок різного розміру під дією високоенергетичного збудження.

1.4.1.2 Домішкова рекомбінаційна люмінесценція

Розглянемо домішкову люмінесценцію йонів лантанідів Eu^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} у матрицях $LuPO_4$ та $LaPO_4$ у вигляді наночастинок різного розміру. Виявилось, що наночастинки $LaPO_4$-Re (Re = Eu, Pr, Ce) [83–88] та $LuPO_4$-Re (Re = Eu, Pr, Ce) [86, 89, 90] володіють домішковою люмінесценцією, залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції якої від розміру наночастинок, в основному, визначається втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Вибір домішок цікавий тим, домішки Pr^{3+} та Ce^{3+} забезпечують електронну люмінесценцію, а Eu^{3+} – діркову. У випадку діркової рекомбінаційної люмінесценції першим на домішковому йоні захоплюється електрон, а пізніше дірка [91], у випадку електронної – навпаки.

У випадку електронної рекомбінаційної люмінесценції, утворені внаслідок зона-зонного збудження вільні носії заряду захоплюються домішковим центром в наступний спосіб: спочатку на домішці локалізується дірка (домішковий іон переходить у стан Ln^{4+}) пізніше рекомбінує електрон (переводячи домішковий іон в Ln^{3+} у збудженому стані).

Спектри збудження люмінесценції іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$-Pr різного розміру для смуги з $\lambda_{люм}$ = 265 нм (рис. 1.14) містять наступні області

збудження: область оптичного збудження ($h\nu < E_g$ = 8,2 еВ), де простежуються смуги в області 5,0-7,8 еВ, зумовлені внутрішньоцентровим 4*f*-5*d*-поглинанням в іонах празеодиму; область утворення електрон-діркових пар (8,2 еВ < $h\nu$ < 13 еВ), та область фотонного помноження (E > 13 еВ). Спектри збудження празеодимової люмінесценції в області фотонного помноження містить особливості у вигляді провалів в області енергій 20-25 еВ та при 26 еВ

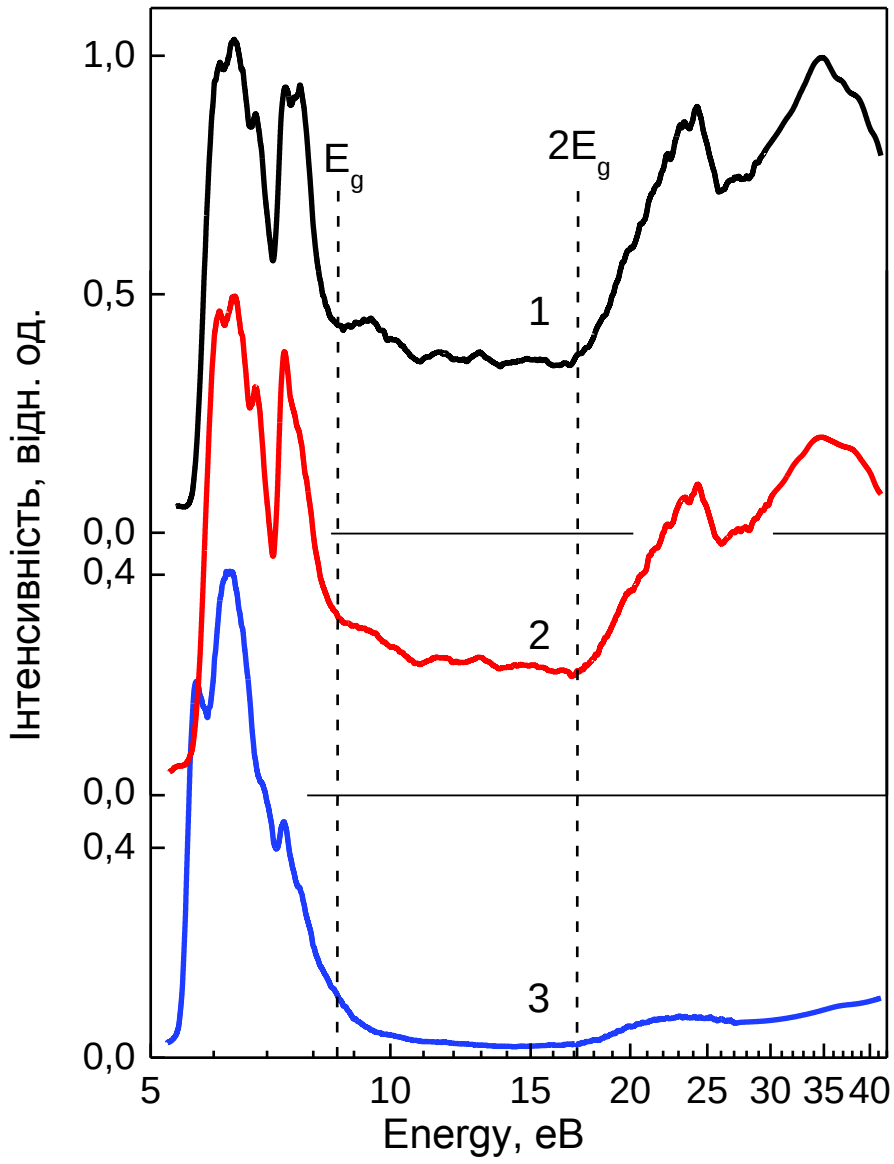


Рисунок 1.14. – Нормалізовані спектри збудження люмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr^{3+} ($\lambda_{люм}$ = 265 нм) із розмірами: 1 – *a* = 90 нм; 2 – *a* = 40 нм; 3 – *a* = 8 нм. *T* = 300 K [86].

Провали зумовлені зростанням поглинання при енергіях, що відповідають утворенню остовних *5p*-екситонів завдяки міжзонним електронним переходам $5p \rightarrow 6s,5d$ в іоні La^{3+}.

Рис. 1.15 демонструє залежності інтенсивності домішкової люмінесценції $LaPO_4$-Pr від розміру наночастинок у всіх трьох областях. Найбільш чутливою до зменшення розміру є область утворення електрон-діркових пар (рекомбінаційне збудження) 8,2 еВ < $h\nu$ < 13 еВ.

Аналогічні результати показали дослідження домішкової люмінесценції на наночастинках $LuPO_4$-Re (Re = Eu, Pr, Ce) [86, 89, 90].

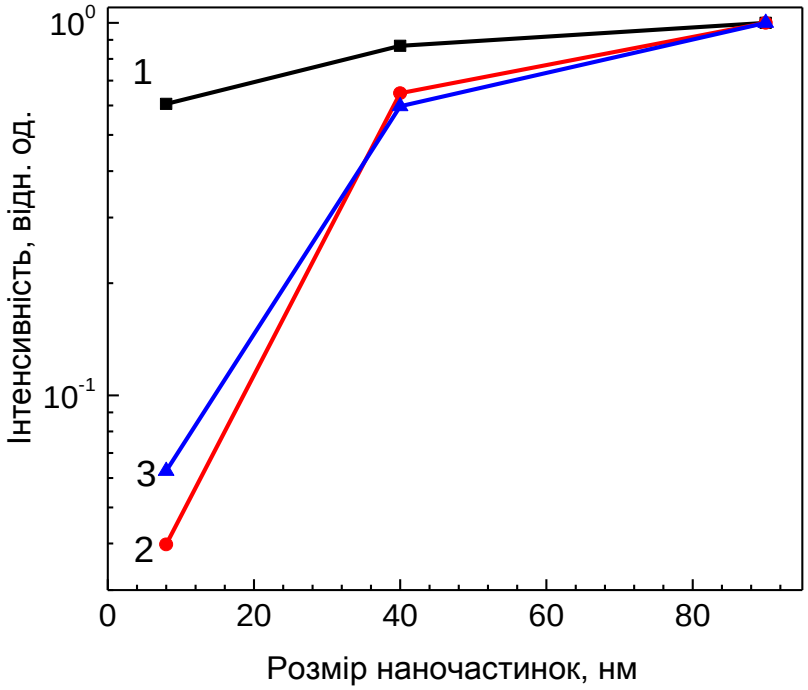


Рисунок 1.15. Залежність інтенсивності домішкової люмінесценції $LaPO_4$-Pr від розміру наночастинок для різних ділянок збудження: 1 – в смузі внутріцентрового поглинання для йонів Pr^{3+} (5 еВ); 2 – в області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар (11 еВ); 3 – в області фотонного помноження із утворенням вторинних електрон-діркових пар (22 еВ) [86].

Отже, як і у випадку власної люмінесценції наночастинок, для домішкової люмінесценції наночастинок, як було показано на прикладі $LaPO_4$-Pr, зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції зі зменшенням розміру зумовлена, в основному, втратами енергії збудження на етапі міграції вільних

носіїв заряду. Тоді основним параметром, що визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок.

1.4.2 Моделювання залежностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру

Результати досліджень, викладених у п. 1.4.1 свідчать, що у випадку рентгенолюмінесценції основні втрати енергії збудження наночастинок мають місце на етапі міграції електронів. Підтверджує це положення чисельне моделювання залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок.

Як зазначалось у п.1.1, загалом сцинтиляційний процес можна розділити на три основні етапи: конверсію, перенесення енергії та люмінесценцію [3]. Розглянемо сцинтиляційний процес детальніше (рис.1.16).

Розпочинається сцинтиляційний процес із поглинання речовиною високоенергетичного кванта йонізуючого випромінювання за механізмом фотоефекту. У результаті цього виникає високоенергетичний електрон (первинний фотоелектрон) з енергією, яка дорівнює різниці енергій між енергією кванта та енергією іонізації йона. Енергія іонізації йона залежить від енергетичного положення оболонки, з якої був вибитий первинний фотоелектрон. Якщо фотоелектрон збуджується із остовної оболонки, то утворена в остовній зоні дірка зазнає релаксації за Оже-механізмом чи через випромінювання вторинного високоенергетичного фотона, поглинання якого матеріалом також призводить до появи високоенергетичного електрона. Фотоелектрон унаслідок непружної електрон-електронної взаємодії звільняє від зв’язку вторинні електрони. Процес помноження електронних збуджень (перший етап) відбуватиметься доти, доки кінетична енергія усіх електронів, які опинились в зоні провідності, не буде меншою за подвоєну ширину забороненої зони $2E_g$. Після цього починається процес термалізації електронів

та дірок (другий етап). Електрони та дірки втрачають свою енергію унаслідок електрон-фононного розсіяння і настає локалізація електронів та дірок чи на дефектах, чи шляхом утворення екситонів, тобто передача енергії від *e-h* пар до люмінесцентних центрів та їх збудження. Завершує сцинтиляційний процес останній, третій етап – власне люмінесценція. Однак третій етап має місце тільки тоді, коли в наночастинці наявні вторинні електрони з енергіями у діапазоні [0, E_g]. Якщо довжина термалізації співмірна або більша за розмір наночастинки, вторинні фотоелектрони або безвипромінювально релаксують на поверхневих станах наночастинки, або виходять за її межі.

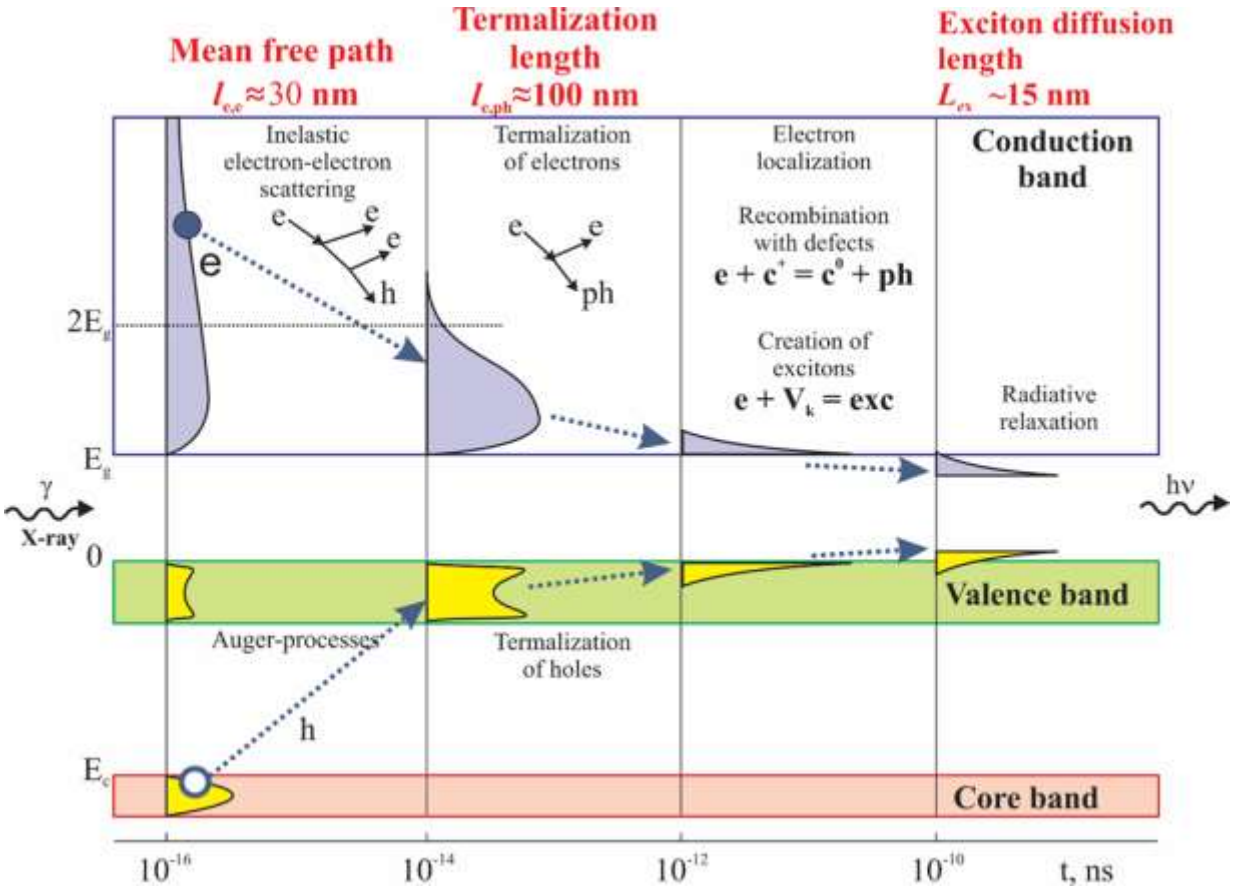


Рисунок 1.16 Схема сцинтиляційного процесу [92].

Етап сцинтиляційного процесу, який супроводжується рекомбінацією електронів та дірок, часто описують моделлю Онзагера [93]. Основним положенням моделі є припущення, що на кулонівську взаємодію між електроном та діркою не впливає електричне поле інших носіїв заряду. За таких

умов ймовірність рекомбінації $p(r)$ носіїв заряду, які знаходяться на відстані r, має вид:

$$p(r) = 1 - \exp\left(\frac{R_{ons}}{r}\right), \tag{1.7}$$

де R_{ons} – радіус сфери Онзагера, що визначається через теплову енергію носіїв заряду:

$$R_{ons} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_b T} \tag{1.8}$$

Розрізняють генетичні (створені під час одного акту електрон-електронного розсіювання) електрон-діркові пари, що рекомбінують з ймовірністю $p(r)$ (1.7) та негенетичні, що не рекомбінують з ймовірністю 1-$p(r)$, які можуть зустріти інші негенетичні носії заряду і рекомбінувати стохастичним шляхом. У даній моделі вважають, що переважаючою є рекомбінація генетичних електрон-діркових пар у випадку, якщо довжина термалізації електронів не перевищує радіус сфери Онзагера (1.8).

Довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії вторинного електрона. Оскільки, довжина термалізації дірок є досить малою (порядку 3 нм [10]), то визначальною для проходження сцинтиляційного процесу у наночастинках вважають довжину термалізації електронів. У роботах [94–98] розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями промоделювали методом Монте-Карло із врахуванням густини електронних станів [99–101].

Зважаючи, що кінетична енергія електрона, який зазнає розсіювання, є в діапазоні [E_g, 3E_g], до уваги беруть лише процеси розсіювання на електронах валентної зони і нехтують процесами йонізації гарячими електронами остовних станів через на порядок менший переріз розсіювання на остовних електронах порівняно з валентними електронами [101].

Кінетичні енергії первинного електрона та електрона, який в результаті розсіювання переходить в зону провідності, повинні задовільнити закон збереження енергії [97] (рис.1.17):

$$E_0 = E_{ion} + E_1 + E_2,$$

де E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіювання (первинний електрон); E_{ion} – енергія потрачена на іонізацію вторинного електрона ($E_{ion} = E_g + E_{v1}$, де E_{v1} – енергетична глибина у валентній зоні, з якої вибито електрон); E_1 та E_2 – кінетичні енергії первинного та вторинного електронів після розсіювання. Енергетична глибина з якої вибивається електрон валентної зони вибирається випадково з урахуванням густини електронних станів валентної зони $g(E)$.

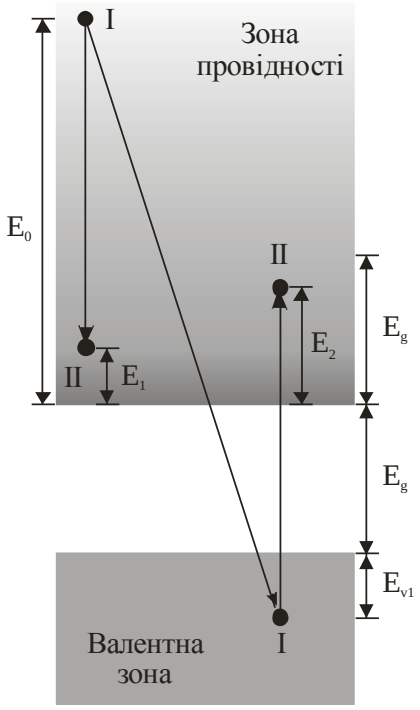


Рисунок 1.17. Схема процесу електрон-електронного розсіювання. Позначення: I – енергетичні положення первинного і вторинного електронів до розсіювання; II – їх положення після процесу розсіювання; E_g – ширина забороненої зони кристала; E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіювання (первинний електрон); E_{v1} – енергетична глибина з якої вибито електрон); E_1 та E_2 – кінетична енергії первинного та вторинного електронів після розсіювання [97].

Спочатку за допомогою генератора випадкових чисел отримувалась величина E_1 – випадкова енергія із діапазону $[0, \underline{E}_0\text{-}E_{ion}]$. Якщо згенерована E_1 попадала в діапазон кінетичних енергій $[0, E_g]$, то E_1 генерувалась заново із врахуванням густини електронних станів $g(E)$ як функції розподілу густини імовірності. Результатом цієї процедури був розподіл вторинних електронів за

кінетичними енергіями $N(E)$, представлений на рис. 1.18 у припущенні, що густина електронних станів валентної зони та зони провідності для більших енергій є рівномірними (тобто, якщо згенерована випадкова величина кінетичної енергії була більша за E_g, то вона вибиралась за величину E_1).

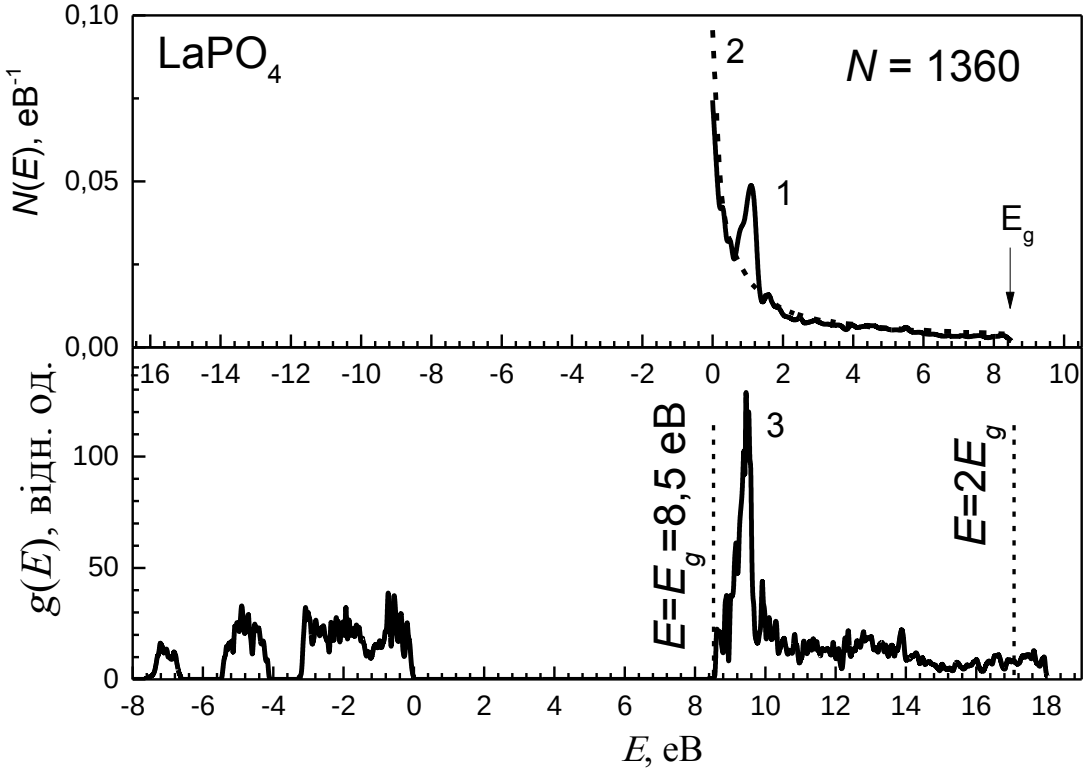


Рисунок 1.18. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями для кристала $LaPO_4$ із врахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (крива 1). Для порівняння приведено розподіл, розрахований для випадку рівномірної густини електронних станів (крива 2). Крива 3 – густина електронних станів валентної зони та зони провідності $LaPO_4$. N – кількість вторинних електронів утворених в результаті поглинання кванта з енергією 20 кеВ [97].

Для розрахунку середньої довжини термалізації електронів з кінетичною енергією E_{e0} за розсіювання на поздовжніх оптичних фононах використовувалось співвідношення [93]:

$$l_{e,LO}^2(E_{e0}) = \frac{8}{9} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^*/m_0} \right)^2 \tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T} \right) \cdot \left(\frac{E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}} \right)^3 / \ln\left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}} \right), \quad (1.9)$$

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

На рис. 1.19 представлені експериментальні та отримані моделюванням

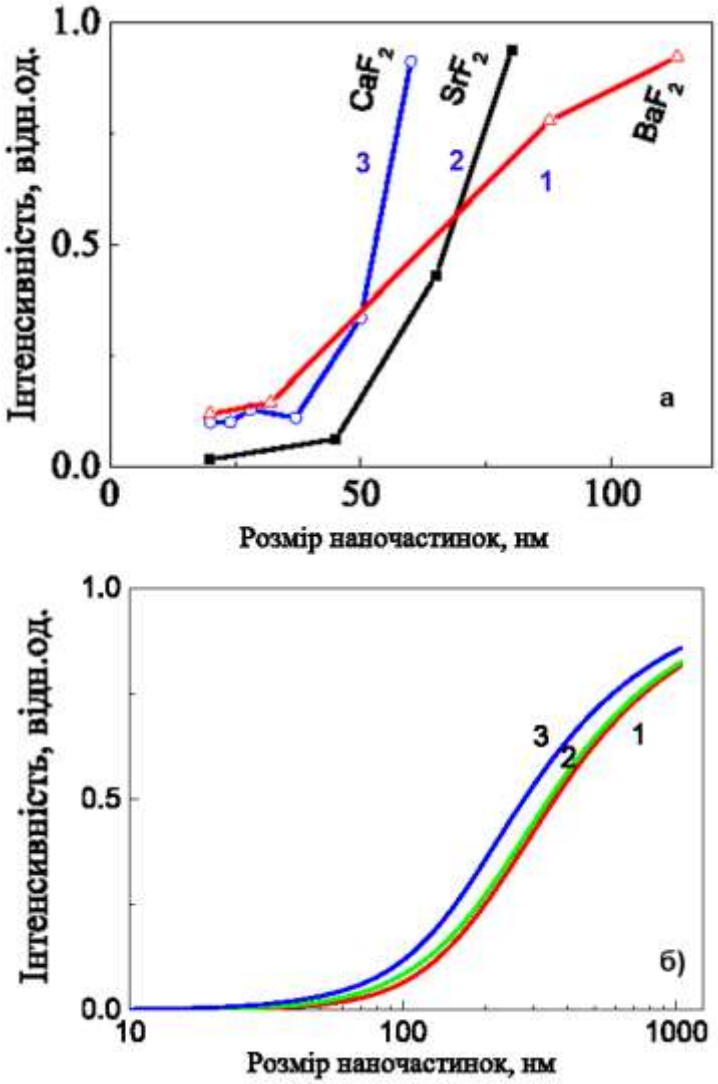


Рисунок 1.19. Експериментальні (а) та промодельовані (б) залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів від розмірів наночастинок BaF_2 (крива 1); SrF_2 (крива 2); CaF_2 (крива 3). Експериментальні криві вимірювались при T = 300 К [97].

залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок за припущення, що основною причиною гасіння їх рентгенолюмінесценції є співмірність довжини термалізації вторинних електронів в зоні провідності, що володіють кінетичною енергією в діапазоні $[0, E_g]$ та розміру наночастинок.

Розраховані залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їх розміру виражають спільну тенденцію: при переході від фосфатів до фторидів зростає мінімальний розмір наночастинок, за якого вони ще володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією. Це відповідає зменшенню частоти фононів у ґратках при переході від фосфатів до фторидів. Зменшення енергії фононних коливань приводить до збільшення кількості актів електрон-фононного розсіювання в процесі релаксації вторинних електронів, а значить до більших довжин термалізації.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.

1. Полімерні сцинтилятори демонструють задовільні сцинтиляційні параметри за світловиходом, швидкодією, технологічні та дешеві у виготовленні. Кристалічні сцинтилятори попри велику поглинальну здатність не мають такої швидкодії як полімерні сцинтилятори. Тому актуальним є розробка композитних полімер-неорганічних сцинтиляторів, які б поєднували переваги органічних та неорганічних сцинтиляторів – швидкодію, велику поглинальну здатність, технологічність, малу вартість одиниці продукції.
2. Механізми сцинтиляційних процесів в об'ємних полімерних та кристалічних сцинтиляторах є відомі. Однак у композитних сцинтиляторах з вкрапленими наночастинками вони вимагають перегляду з врахуванням впливу просторового обмеження на механізми передачі енергії між наночастинками і полімерною матрицею та механізмами гасіння люмінесценції самої наночастинки. Дослідження механізмів передачі енергії у композитних сцинтиляторах між неорганічною та органічною частинами знаходяться на етапі накопичення експериментальних даних.
3. Зростання поглинаючої здатності полістирольної матриці можна забезпечити шляхом введення в неї неорганічних частинок, які мають суттєво більший порівняно з полістиролом ефективний атомний номер Z_{eff}. Люмінесцентний композит на основі полімеру з вбудованими неорганічними структурами матиме більший Z_{eff} і, відповідно, володітиме більшою поглинаючою здатністю.
4. Ведення неорганічних частинок у полімерну матрицю, особливо зі зростанням їхньої концентрації, супроводжується зменшенням прозорості таких композитів, яке пов'язане з втратами на розсіяння світла. Тому актуальним є використання нанорозмірних частинок з розмірами $a < 0{,}1\lambda$, показник заломлення яких є максимально близький до показника заломлення полімерної матриці, що забезпечить зменшення розсіяння світла.

5. Використання наночастинок малих розмірів супроводжується зменшенням інтенсивності їхньої як власної, так і домішкової люмінесценції. Гасіння люмінесценції зі зменшенням їх розміру носить пороговий характер і зумовлена, в основному, втратами енергії збудження на етапах електрон-електронного та електрон-фононного розсіяння. Просторовими параметрами, співвідношення яких визначає поріг гасіння рекомбінаційної люмінесценції наночастинок, є довжина вільного пробігу, довжина термалізації електронів та розмір наночастинки.
6. Можна передбачити, що передача енергії від наночастинок до полімерної матриці може відбуватися за такими механізмами: безвипромінювальна резонансна передача енергії від наночастинок до полімеру або його активаторів; перепоглинання випромінювання наночастинок полімерним сцинтилятором; збудження полімерної матриці електронами, що вилітають з наночастинки за механізмом фотоефекту.

   Згадані механізми передачі енергії від наночастинки до полімерної матриці можуть бути реалізовані одночасно, однак у випадку невеликих розмірів наночастинок виліт електронів за межі наночастинки може бути визначальним механізмом збудження полімерної матриці.
7. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці в випадку малих наночастинок може бути використано як основний підхід до розробки нових полімерних композитних сцинтиляторів. Змінюючи природу, розміри та вміст неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низько-енергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, яке за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю і технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і

монокристалів. Наведені вище міркування свідчать про перспективи істотного підвищення ефективності детектування низько-енергетичних гамма-квантів і нейтронів в результаті створення полімерних композиційних сцинтиляторів, наповнених неорганічними наночастинками.

2 РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ ГАСІННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК У ПРОЦЕСІ ТЕРМАЛІЗАЦІЇ ЕЛЕКТРОНІВ ТА МІГРАЦІЇ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ ДО ПОВЕРХНІ

Аналіз сцинтиляційних механізмів показує, що довжина термалізації є критичним параметром на етапі міграції вільних носіїв заряду в наночастинках [97, 98]. Попередні розрахунки довжини термалізації були зроблені, виходячи з припущення, що ефективна маса електронів не залежить від їх кінетичної енергії, тобто є сталою величиною. Розрахунок довжини термалізації може бути уточнений, якщо взяти до уваги залежність ефективної маси електрона від їх кінетичної енергії. Врахування цієї залежності на прикладі YVO_4 буде одним з аспектів, викладених у розділі.

Після етапу міграції вільних носіїв заряду, який закінчується релаксацією електронів та дірок, наступним є етап міграції електронних збуджень. Під час цього етапу реалізується канал гасіння люмінесценції, який пов’язаний з міграцією електронних збуджень (дифузією екситонів) до поверхні наночастинок. Тобто після утворення електронного збудження виникає новий канал передачі енергії, який реалізується через дифузію електронних збуджень до поверхні наночастинки та їх розпад на поверхневих дефектах. Якщо виходити зі загальних оцінок, що цей шлях може складати близько 10 нм. Тому розміри наночастинок критичні до гасіння люмінесценції на поверхневих дефектах. Через це в розділі загострено увагу на міграційному (за рахунок дифузії електронних збуджень) каналі перенесення енергії, який забезпечує гасіння електронних збуджень на поверхні наночастинок. Дифузійна модель буде розглядатись на прикладі люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF_2, CaF_2 та BaF_2 різного розміру.

2.1 Гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів на етапі міграції збуджень до поверхні. Дифузійна модель

У п.1.3 показана визначальна роль довжини термалізації у гасінні люмінесценції наночастинок. Первинний фотоелектрон, маючи достатньо енергії (кеВ) втрачає її, іонізуючи атоми за рахунок зіткнення з електронами матеріалу (електрон-електронне розсіяння). Коли його енергія стає меншою за енергію йонізації матеріалу, тобто близькою до енергії, що відповідає ширині забороненої зони, вторинний електрон втрачає енергію через зіткнення з фононами кристалічної гратки (електрон-фононне розсіяння). При цьому він проходить у матеріалі відстань, яку називають довжиною термалізації $l_{e,th}$. Таким чином у попередніх роботах розглядався механізм гасіння люмінесценції, зумовлений захопленням електронів поверхневими станами або виліт за межі наночастинок. Дослідження обґрунтували необхідність враховувати співвідношення між розміром частинки та довжиною термалізації електрона в ній. Тобто довжина термалізації встановлює певні обмеження щодо люмінесценції наночастинок, а саме: якщо довжина термалізації більша за розмір наночастинки, то електрони або безвипромінювально релаксують на поверхні наночастинки, або покидають її. В обох випадках такі електрони втрачені для процесу люмінесценції, і люмінесценція гаситься.

Механізми гасіння рекомкомбінаційної люмінесценції не вичерпуються тільки втратами, зумовленими міграцією вільних носіїв заряду на етапі термалізації. Мають місце процеси, пов’язані зі взаємодією екситонів із поверхнею.

Процеси, пов’язані з міграцією екситонів та їх взаємодією з поверхнею, можуть супроводжуватись скороченням часу загасання люмінесценції [102–104]. Міграція екситонів до поверхні наночастинки, очевидно, має визначатись дифузійною довжиною пробігу екситона. Це ще одна характерна відстань, врахування якої необхідно для розуміння люмінесценції наночастинок окрім довжини вільного пробігу та довжини термалізації електронів. Відповідно, це ще один канал гасіння люмінесценції. У розділі розглянуто модель дифузії

екситонів до поверхні наночастинки на прикладі дифузії автолокалізованих екситонів у CaF_2 та SrF_2 та дифузії дірок у випадку остовно-валентної люмінесценції у BaF_2.

2.1.1 Автолокалізовані екситони в монокристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2

Механізм утворення екситона, його структура у кристалах фторидів вивчаються по даний час [105]. Зокрема, утворення автолокалізованого екситона відповідно до робіт [106–108] проходить в кілька етапів. На початку релаксації утворених йонізуючим випромінюванням високоенергетичних фотоелектрона та дірки за пікосекундний проміжок часу утворюється слабко зв'язаний з електроном V_k-центр. Енергія електрона витрачається на деформацію іонної ґратки через електрон-фононну взаємодію, яка формує просторову конфігурацію йонів, у якій розподіл електронного та діркового заряду просторово зміщені, тобто утворюється двогалоїдна молекула F_2 (F_2-молекулярний іон, локалізований на одному аніонному вузлі). Збільшення просторового зміщення у ній веде до остаточного перерозподілу заряду – утворення діркового центру H-типу та аніонної вакансії. Вакансія захоплює електрон, утворюючи F-центр. Таким чином виникає просторова конфігурація H–F: H-центр та F-центр, який займає найближчу аніонну вакансію. Тоді розміри автолокалізованого екситона є співмірні зі сталою гратки (~5Å) і для наночастинок розміром ~10 нм квантово-розмірний ефект не спостерігається.

Енергетична схема АЛЕ [109] містить збуджені триплетні та синглетні стани. Переходи ${}^1\sum_u^+ \to {}^1\sum_u^+$ формують так звану σ-смугу люмінесценції, а ${}^3\sum_u^+ \to {}^1\sum_u^+$ переходи – π-смугу люмінесценції (рис.2.1). Для σ-смуги люмінесценції час випромінювальної релаксації ~10 нс (дозволений перехід), для π-смуги – одиниці мікросекунд (заборонений за мультиплетністю перехід). За низьких температур інтенсивнішою є σ-смуга люмінесценції, за кімнатної та

вище – π-смуга люмінесценції. Спектральне розділення π- та σ-смуг власної люмінесценції на прикладі фторидів CaF_2, SrF_2 та BaF_2 ілюструє рис. 2.2.

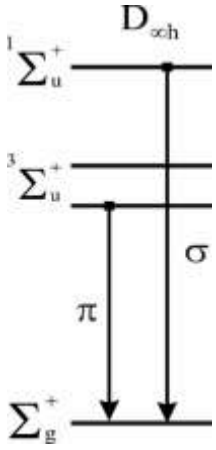


Рисунок 2.1. Схематичне представлення енергетичних станів автолокалізованих екситонів у випадку найближчого оточення із симетрією $D_{\infty h}$ [106].

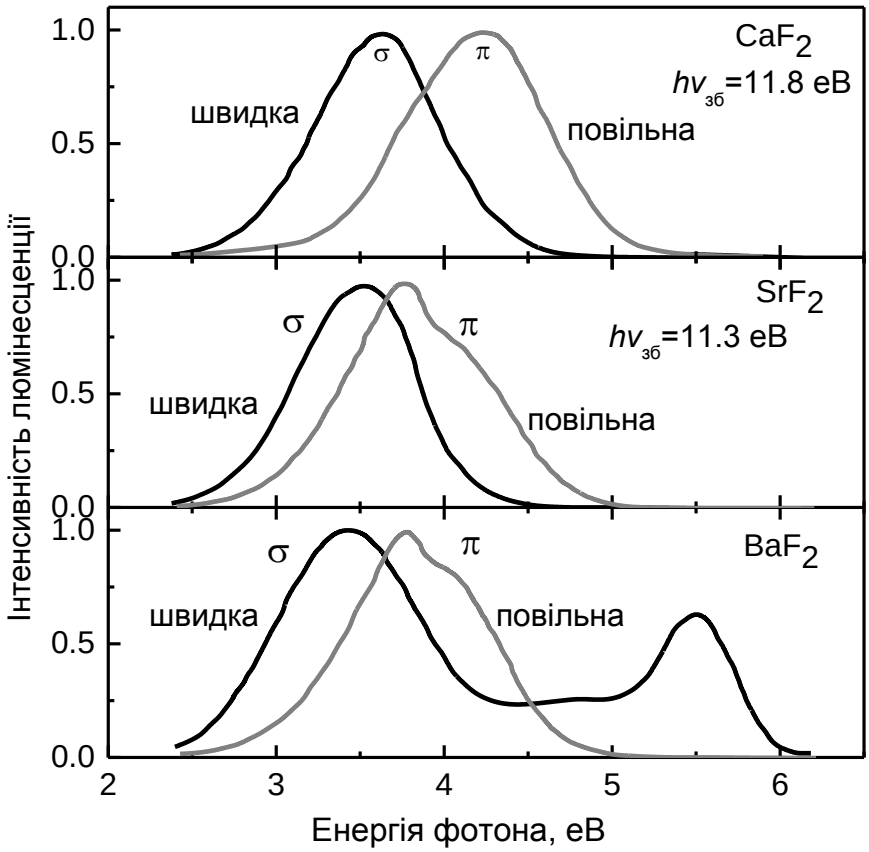


Рисунок 2.2. Спектри σ-смуги (швидка компонента) та π-смуги (повільна компонента) люмінесценції автолокалізованого екситона в кристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2 (T = 17 K). Смуга при ~5,6 еВ для BaF_2 зумовлена випромінювальними остовно-валентними переходами [110].

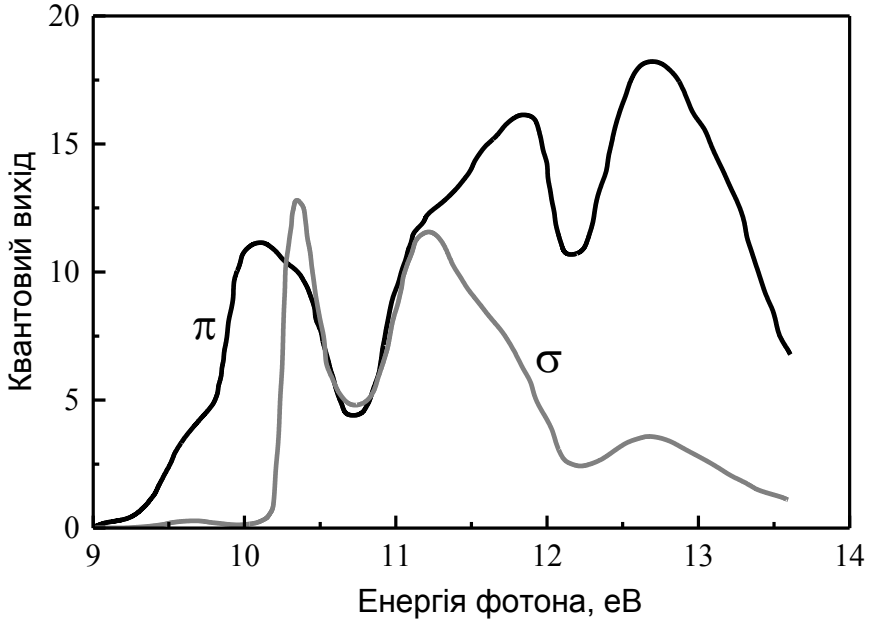


Рисунок 2.3. Спектри збудження для σ-смуги (синглетний екситон) та π-смуги (триплетний екситон) люмінесценції SrF_2 (T = 22 K) [110].

Для фторидів притаманні різні пороги для спектрів збудження люмінесценції синглетного та триплетного екситонів. На рис. 2.3 наведено такі спектри на прикладі отриманих методами люмінесцентної спектроскопії із часовим розділенням спектрів для кристалів SrF_2. Люмінесценція синглетних екситонів збуджується, якщо енергія падаючих на кристал квантів більша за ширину забороненої зони SrF_2 ($h\nu > E_g$), тоді як триплетного екситона збуджується за менших енергій – в області прямого створення екситонів ($h\nu < E_g$),

2.2 Вплив дисперсії ефективної маси на довжину термалізації електронів.

Довжина термалізації електрона, яка є суттєвою для розуміння залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок, визначається зі співвідношення (1.9), яке розглянуте в літературному огляді. У співвідношенні (1.9) можна виділити такі параметри: енергію поздовжніх фононів $\hbar\Omega_{LO}$, на яких відбувається розсіяння електронів; ефективну масу електронів m_e^* та

енергію електрона, що зазнає розсіяння. Розрахунок довжини термалізації для цілого ряду сполук, зокрема оксидів та фторидів, запропонований у роботі [97]. Енергію фононів автори брали з наукової літератури. Енергію електронів брали з врахуванням їх розподілу перед термалізацією. Крім того враховувалась густина електронних станів у зоні провідності для коректного представлення розподілу електронів за енергією, що термалізуються. Ефективну масу приймали сталою для всіх електронів і визначали з найнижчої енергетичної зони провідності. Остання особливість у розрахунках може бути покращена, для чого у роботі пропонується врахувати дисперсію ефективної маси електрона m_e^* по всій зоні провідності.

З метою оцінки врахування впливу ефективної маси, її залежності від енергії електронів у зоні провідності на довжину термалізації проведено розрахунки довжини термалізації електрона для наночастинок YVO_4 відповідно до методики, запропонованої у [97]. Процедура знаходження довжин термалізації передбачає розрахунок зонної структури YVO_4. Зонна структура використовується для отримання залежності ефективної маси електрона від його енергії та густини станів у зоні провідності. Розподіл електронів перед термалізацією розраховується з врахуванням густини енергетичних станів валентної зони, яка відіграє роль функції розподілу імовірності для енергетичного положення електрона, на якому відбувається розсіяння. Розподіл електронів з урахуванням густини станів залежить від ефективної маси електронів, яка у свою чергу є функцією кінетичної енергії електронів. Оцінимо ефективну масу електрона на прикладі кристала YVO_4 та розрахуємо довжину його термалізації.

Розрахунок енергетичної структури.

Розрахунок зонної структури кристалу YVO_4 проводили за допомогою методу проекційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [111], який поєднує риси псевдопотенціала та методу приєднаних плоских хвиль. Хвильову функцію як і в роботі [98] отримували дією оператора

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i \left(\left| \phi_i^a \right\rangle - \left| \tilde{\phi}_i^a \right\rangle \right) \left\langle \tilde{p}_i^a \right| \left| \psi_n \right\rangle \qquad (2.1)$$

на псевдохвильову $\left|\tilde{\psi}_n\right\rangle$, тобто $\left|\psi_n(\mathbf{r})\right\rangle = \tau \left|\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\right\rangle$, де $\left|\phi_i^a(\mathbf{r})\right\rangle$ та $\left|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\right\rangle$ – атомні хвильова та псевдохвильова функції, відповідно, $\left\langle \tilde{p}_i^a \right|$ – функція-проектор. Сумування в (2.1) проводиться за сферами приєднання, які нумерують індексом *a*, а індекс $i = \{n, l, m\}$ відповідає головному *n*, орбітальному *l* та магнітному *m* квантовим числам.

Формалізм PAW полягає в перетворенні стаціонарного рівняння Шредінгера

$$H \left|\psi_n\right\rangle = \left|\tilde{\psi}_n\right\rangle \varepsilon_n \qquad (2.2)$$

до рівняння, у якому невідомою функцією стану є $\left|\tilde{\psi}_n\right\rangle$:

$$\tau^+ H \tau \left|\tilde{\Psi}_n\right\rangle = \tau^+ \tau \left|\tilde{\Psi}_n\right\rangle \varepsilon_n \qquad (2.3)$$

У рівнянні (2.3) шуканий спектр електронів ε_n такий, як і в рівнянні (2.2).

Якщо псевдохвильова функція $\left|\tilde{\psi}_n\right\rangle$ знайдена, то за допомогою оператора (2.1) отримують всеелектронну функцію стану $\left|\psi_n\right\rangle$. Через останню знаходять густину електронів та відповідний їй потенціал Хартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал обирався у формі PBE0 [112–115]. Відповідно до неї обмінно-кореляційна енергія має вид:

$$E_{xc}^{PBEO}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \alpha \left(E_x^{HF}[\Psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\Psi_{sel}] \right), \qquad (2.4)$$

де *PBE* відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [116], а Ψ_{sel} і ρ_{sel} – хвильова функція і електронна густина електронів, відповідно [111, 117, 118].

Всі атомні функції, необхідні для побудови оператора τ, були згенеровані за допомогою програми AtomPAW [119], які в подальших розрахунках були вхідними даними для програми ABINIT [120, 121]. В ітераційний процес самоузгодженого розв’язання задачі про електронний енергетичний спектр було включено 168 зон. Отримана електронна енергетична структура кристалу YVO_4 показана на рис. 2.4.

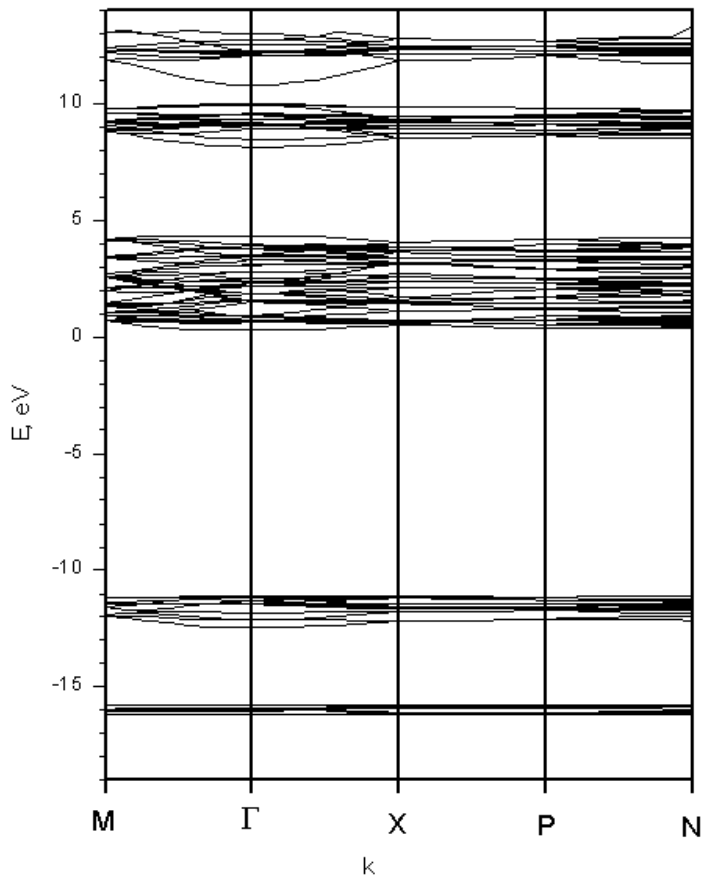


Рисунок. 2.4. Електронна енергетична структура кристалу YVO_4.

Ефективні маси.

Для розрахунку ефективних мас електронів m_e^* в околі точки Г довільної енергетичної зони було згенеровано тривимірну сітку точок хвильових векторів $(k_{ix}, k_{iy}, k_{iz},)$, тобто масив 5×5×5 зі 125 точок у зоні Бріллюена. У цих точках були отримані самоузгоджені власні значення енергії $E(k_{ix}, k_{iy}, k_{iz},)$ і наближені тривимірним інтерполянтом $E(k_x, k_y, k_z,)$ за допомогою бета-сплайнів [122]:

$$E\left(k_x, k_y, k_z\right) = \sum_{l=1}^{nz}\sum_{m=1}^{ny}\sum_{n=1}^{nx} c_{nml} B_{n,kx,tx}\left(k_x\right) B_{m,ky,ty}\left(k_y\right) B_{l,kz,tz}\left(k_z\right).$$

Зі згладженої залежності $E(k_x, k_y, k_z)$ розраховувались обернені ефективні маси за формулою $\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E\left(k_i, k_j, k_z\right)$.

Розрахунок показав, що на дні зони провідності у точці Г обернені ефективні маси електронів дорівнюють: $(m_{xx}^*)^{-1} = 0{,}22879$, $\left(m_{yy}^*\right)^{-1} = 0{,}22879$, $(m_{zz}^*)^{-1} = 0{,}46162$, $\left(m_{xy}^*\right)^{-1} = 0{,}0000$, $\left(m_{yz}^*\right)^{-1} = 0{,}0010$, $\left(m_{yy}^*\right)^{-1} = 0{,}0010$. Недіагональні елементи матриці ефективної маси електронів на 3 порядки менші за діагональні. Це дає підставу знехтувати ними та отримати діагональну матрицю з анізотропною ефективною масою: $(m_{xx}^*)^{-1} = \left(m_{yy}^*\right)^{-1} = 0{,}22879$, $(m_{zz}^*)^{-1} = 0{,}46162$. Значення m_{ii}^* отримувались для 72 гілок енергетичного спектру зони провідності, за якими побудовано залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії (рис. 2.2). Ефективна маса електрона у кристалі YVO_4 немонотонно залежить від його кінетичної енергії. Крива містить два максимуми: головний – на 5 еВ,

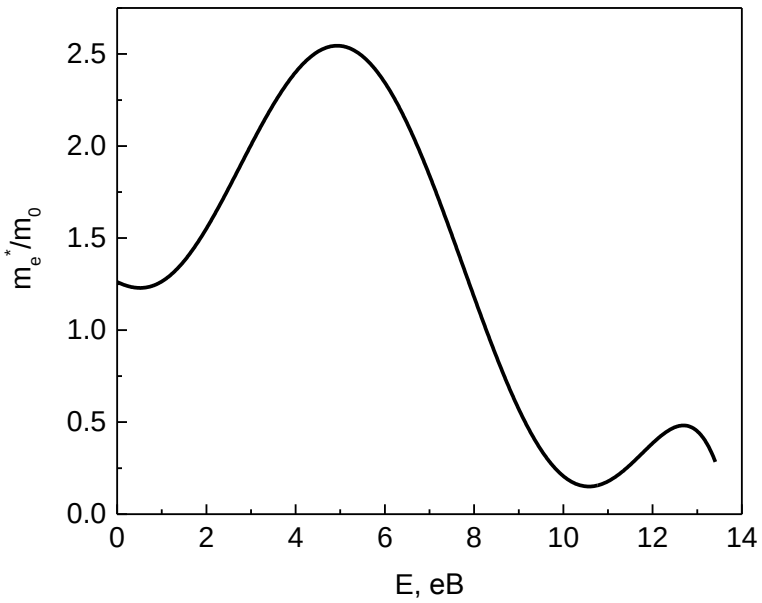


Рисунок 2.5. Залежність ефективної маси електрона від його кінетичної енергії для кристала YVO_4.

слабший – 12,8 еВ. Оцінка середньої ефективної маси електронів у зоні провідності в діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g дає значення $m_e^* = 1{,}5m_e$. Тому для розрахунку довжини термалізації електронів із певною

кінетичною енергією використовували середнє значення його ефективної маси в процесі термалізації.

Розподіл вторинних електронів за енергіями

Моделювання розподілу вторинних електронів за енергіями описано в [97] та в п. 1.4.2. У результаті отримується набір кінетичних енергій вторинних електронів у діапазоні $[0, E_g]$, який визначає їх розподіл за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4. Крива розподілу вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями отримана за таких параметрів: енергія поглинутих рентгенівських квантів – 20 кеВ, ширина забороненої зони YVO_4 – E_g = 3,78 еВ, ширина валентної зони ΔE_v = 4 еВ.

З енергетичної структури кристалу YVO_4 (рис. 2.4) отримали густину станів $g(E)$ зони провідності та валентної зони (рис.2.6, крива 1). Маючи густину станів $g(E)$ розраховували розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями $N(E)$ після етапу помноження електронних збуджень для кристала YVO_4 із врахуванням густини електронних станів $g(E)$ валентної зони та зони провідності (рис.2.6, крива 2). Видно, що головний вплив на форму розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями дає врахування густини станів у зоні провідності.

Оцінимо середню енергію, яка витрачається на утворення однієї електрон-діркової пари. Максимальна кількість генерованих електрон-діркових пар становить $N_{eh} = E_{ph}/E_g$, де E_{ph} = 20 кеВ – енергія кванта йонізуючого випромінювання. Тоді для YVO_4 N_{eh} = 5290. Кількість N вторинних електронів, отриманих у результаті моделювання, складала 3200. Тоді середня енергія на створення однієї електрон-діркової пари становила 1,7 E_g. Отриманий коефіцієнт, очевидно, є дещо занижений, оскільки при моделюванні не враховано розсіювання гарячих електронів на фононах та розсіювання із утворенням плазмонів.

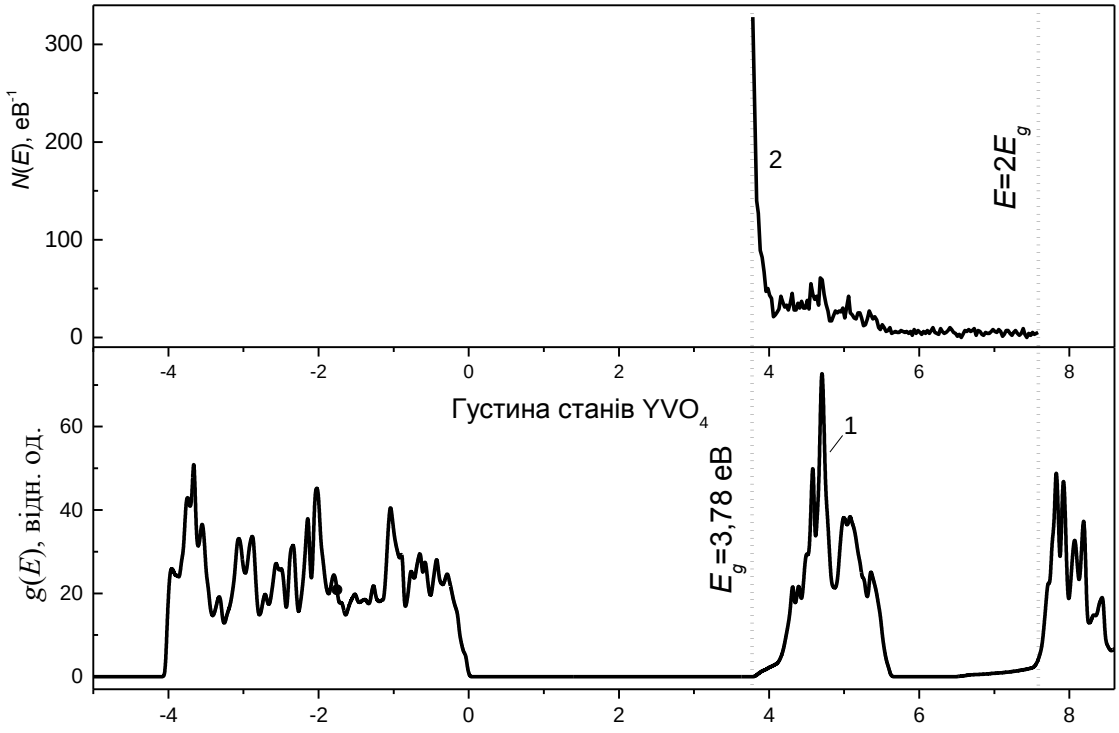


Рисунок 2.6. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями $N(E)$ після етапу помноження електронних збуджень для кристала YVO_4 із врахуванням густини електронних станів $g(E)$ валентної зони та зони провідності (крива 2). Крива 1 – густина електронних станів валентної зони та зони провідності YVO_4.

Довжина термалізації

Розподіл вторинних електронів $n(E_{e0})$ з різними початковими кінетичними енергіями за довжинами термалізації отримують, апроксимуючи його гаусівською функцією (у сферичних координатах), дисперсією якої є середня довжина термалізації електронів $l_{e,l0}$, і множать на функцію нормального розподілу [89]:

$$f\left(r, l^2_{\mathrm{e},l0}(E_{e0})\right) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi} l^3_{e,l0}(E_{\mathrm{e}0})} \exp\left(-\frac{3r^r}{2l^2_{e,l0}(E_{e0})}\right) \qquad (2.5)$$

Для розрахунку середньої довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією E_{e0} використовували співвідношення (1.9):

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

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність ($\tilde{\varepsilon}^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}$, ε_∞ та ε_{st} – оптична та статична діелектричні проникливості, відповідно), m_e^* – ефективна маса електрона, m_0 – маса електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фононів .

Зауважимо, що співвідношення (1.9) враховує тільки одну гілку поздовжніх оптичних фононів з найбільшою енергією. Це пов'язано з результатами роботи [123], в якій було показано, що визначальний вплив на процес термалізації електронів мають оптичні фонони з найбільшою енергією, а фононами з меншою енергією, відповідно, можна знехтувати. Тому вважалось, що процес розсіювання електронів на фононах закінчується, коли кінетична енергія електрона стає меншою за енергію поздовжніх оптичних фононів.

Для моделювання процесу розсіяння електронів та розрахунків за співвідношенням (1.9) використовували взяті з літературних джерел параметри для кристала YVO_4: значення ширини забороненої зони E_g, показника заломлення n, оптичної $\varepsilon_\infty = n^2$ та статичної ε_{st} діелектричних проникностей, ефективної діелектричної проникності $\tilde{\varepsilon}$ ($\tilde{\varepsilon}^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}^{-1}$), енергії поздовжніх оптичних фононів $\hbar\omega_{LO}$. Ці значення приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Параметри кристала YVO_4.

	E_g, еВ	n	ε_∞	ε_{st}	$\tilde{\varepsilon}$	$\hbar\omega_{LO}$, еВ
YVO_4	3,78 [116]	1,99 [124]	3,96	11,7 [117]	6,08	0,1091 [118]

Довжину термалізації електронів із певною кінетичною енергією отримували за середнім значенням його ефективної маси під час термалізації. Так, для електрона із початковою кінетичною енергією 3 еВ, який під час

термалізації зменшує свою енергію до 0,1 еВ брали середнє значення ефективної маси з енергетичного діапазону [0.1, 3].

Довжина термалізації дірок набагато менша за довжину термалізації електронів [10]. Тому для опису сцинтиляційного процесу у наночастинках достатньо врахувати довжину термалізації електронів. Співвідношення (1.9) дозволяє знайти середню довжину термалізації електронів для певної кінетичної енергії. Однак довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії вторинного електрона. Розподіл кінетичних енергій між розсіяним та розсіюючим електронами отримувався, використовуючи генерацію випадкових значень (метод Монте-Карло [100, 125]) з врахуванням густини станів у зоні провідності. Густина станів бралась із зонних розрахунків.

Розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації $F(r)$ отримували, проінтегрувавши в діапазоні $[0, E_g]$ за кінетичними енергіями добуток функції розподілу електронів $n(E_{e0})$ на функцію нормального розподілу $f\left(r, l^2_{e,LO}\left(E_{e0}\right)\right)$ (2.5):

$$F\left(r\right) = \int_0^{E_g} f\left(r, l^2_{e,LO}\left(E_{e0}\right)\right) n\left(E_{e0}\right) dE_{e0}$$

Для обчислення інтеграла $F(r)$ розраховували функцію середньої довжини термалізації для електронів певної кінетичної енергії $l_{e,\mathrm{LO}}(E_{e0})$ за співвідношенням (1.9). Для цього використовували значення фізичних параметрів для YVO_4, наведених у таблиці 2.1.

Середню довжину термалізації вторинних електронів $\langle l \rangle$ оцінювали через нормовану криву розподілу вторинних електронів $l(r)$ зони провідності за довжинами термалізації, використовуючи співвідношення для математичного сподівання: $\langle l \rangle = \int_0^{l_{\max}} r l\left(r\right) dr$. Розподіл, представлений на рис.2.7 дає середню довжину термалізації вторинних електронів в YVO_4 близько 6 нм.

Розглянемо, як впливає врахування залежності ефективної маси електрона на інтенсивність люмінесценції наночастинок різного розміру. Для

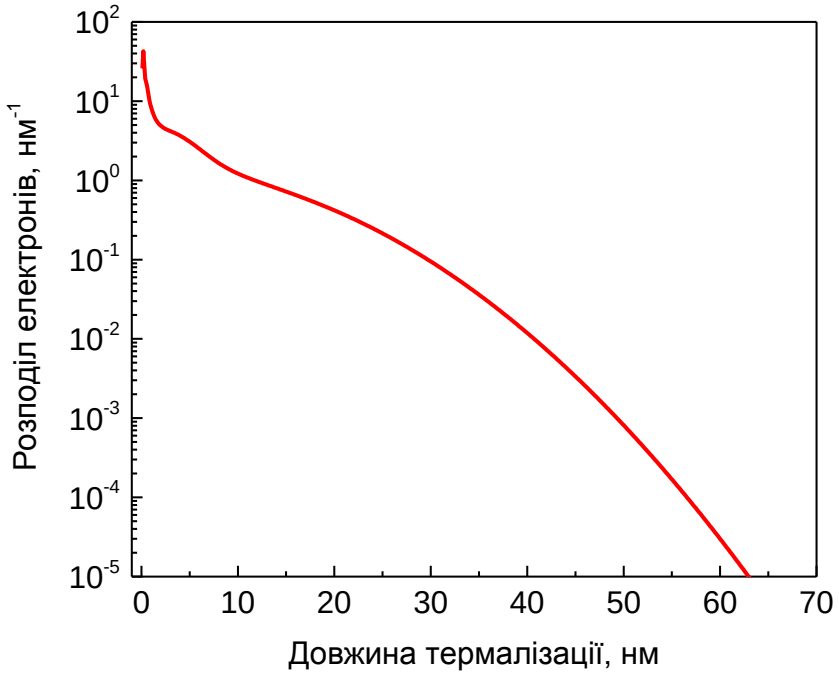


Рисунок 2.7. Розподіл вторинних електронів зони провідності за довжиною термалізації для YVO_4.

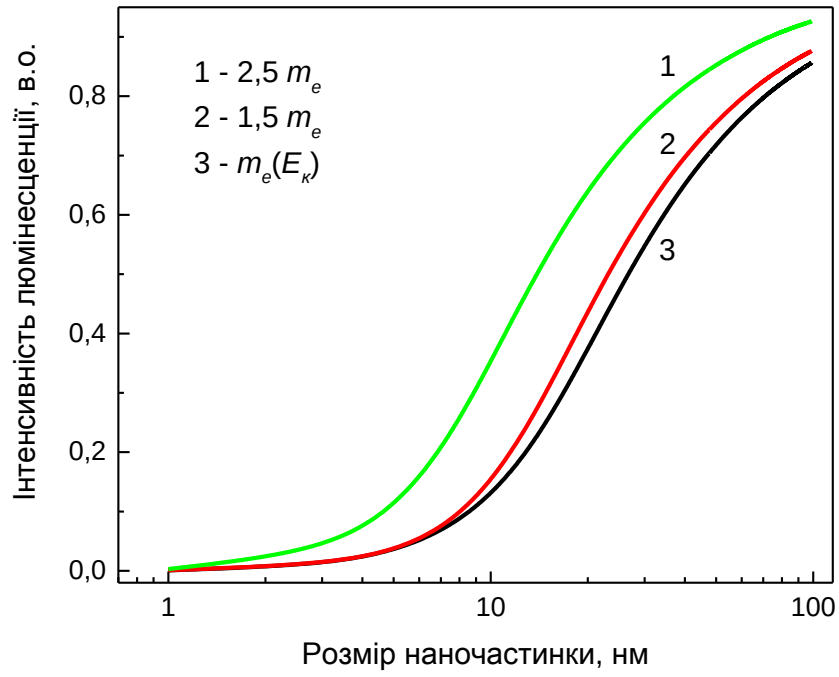


Рисунок 2.8. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO_4 від їх розміру за різних ефективних мас: 1– $m_e^* = 2{,}5m_e$; 2 – $m_e^* = 1{,}5m_e$; 3 – ефективна маса електрона m_e^* є функцією від його кінетичної енергії.

цього за методикою, розвинутою в [97], розраховано залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO_4 від їх розміру. На рис.2.8 представлена залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO_4 від їх розміру для трьох випадків: ефективна маса електрона є константою і дорівнює ефективній масі електрона на дні зони провідності YVO_4 $\left(m_e^* = 1{,}5m_e\right)$(крива 2); є константою і дорівнює $2{,}5m_e$ (крива 1); 3 – ефективна маса електрона є функцією від його кінетичної енергії (крива 3). З рис.2.8 видно, що інтенсивність люмінесценції наночастинок суттєво залежить від величини ефективної маси електрона (криві 1 та 2). Однак інтенсивність люмінесценції з використанням ефективної маси електрона, знайденої зі закону дисперсії енергії електронів від хвильового вектора у найнижчій точці зони провідності (для кристала YVO_4 це т.Г (рис.2.1)), близька до інтенсивності люмінесценції, при розрахунку у якій враховано, що ефективна маса електрона функцією від його кінетичної енергії. Видно, що для модельних розрахунків можна використовувати значення ефективної маси електрона у найнижчій точці зони провідності, апроксимуючи закон дисперсії $E(k)$ параболою, як в [97].

Врахування дисперсії ефективної маси електрона від енергії підтверджує висновки про те, основний вплив на інтенсивність люмінесценції чинять низькоенергетичні електрони (видно з розподілу вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями (рис.2.6, крива 1)), що враховано розрахунком ефективної маси електрона на дні дози провідності. Тому для розрахунків достатньо брати ефективну масу електрона як константу, розраховану на дні зони провідності, вважаючи закон дисперсії у цій точці параболічним.

2.3 Кінетика загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках MeF_2 (Me = Sr, Ca, Ba).

2.3.1 Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF_2

SrF_2 є діелектриком, його ширина забороненої зони становить 11,25 еВ

[71, 72]. Зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок SrF_2 різне для різних енергій збудження, що видно з нормованих спектрів збудження люмінесценції (рис.2.9). Спектри люмінесценції (криві 1 та 2) отримані за збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією, яка відповідає прямому оптичному створенню екситонів (10,2 еВ) для наночастинок SrF_2. Їх люмінесценція за структурою відповідає спектрам випромінювання об'ємних аналогів [126] і складається з асиметричної смуги з максимумом випромінювання $\lambda_{люм}$ = 305 нм (4,06 еВ). Вимірювання спектрів люмінесценції з часовим розділенням за кімнатної температури показали одну константу загасання мікросекундного діапазону, яка відповідає свіченню π-компоненти випромінювання АЛЕ.

На спектрах збудження SrF_2, наведених в [104], виділяються три основні області. За збудження SrF_2 квантами з енергією менше ширини забороненої зони ($h\nu < E_g$) (перша область) відбувається пряме оптичне створення вільних екситонів, які внаслідок електрон-фононної взаємодії релаксують із утворенням автолокалізованих екситонів. У області зона-зонного поглинання ($E_g < h\nu < E_{th}$), де $E_{th}^{eh} = 2E_g\left(1+\frac{m_e^*}{m_h^*}\right)$ – порогова кінетична енергія первинного фотоелектрона, який може утворити вторинну електрон-діркову пару, а m_e^* та m_h^* – ефективні масі електрона та дірки, відповідно [74]) (друга область), утворюються вільні електрони та дірки, які після етапу термалізації утворюють екситонні збудження. Тут енергії збуджуючих квантів недостатньо для процесів фотонного помноження. При вищих енергіях збуджуючих квантів порядку $2E_g$ і більше (третя область) в спектрі збудження простежується наростання інтенсивності люмінесценції внаслідок процесів помноження електронних збуджень.

На рис. 2.10,а показано спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру за збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією, яка відповідає прямому оптичному створенню екситонів (10,2 еВ) за кімнатної

температури [104]. Вони складаються зі смуги з максимумом випромінювання на 4,06 еВ ($\lambda_{люм}$ = 305 нм). Подібними за структурою є спектри люмінесценції за збудження рентгенівськими променями (рис. 2.10,б). Зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок є у наночастинках SrF_2 спостерігається в обох випадках – за оптичного (рис. 2.10,а) та рентгенівського (рис 2.10б) збудження. Однак у випадку рентгенівського збудження гасіння люмінесценції є більшим, ніж за оптичного збудження через додаткові втрати поглинутої енергії під час міграції електронів та дірок до поверхні наночастинки (рис. 2.10в). Структура спектрів випромінювання наночастинок SrF_2 відповідає структурі спектрів випромінювання об'ємних зразків [110, 126].

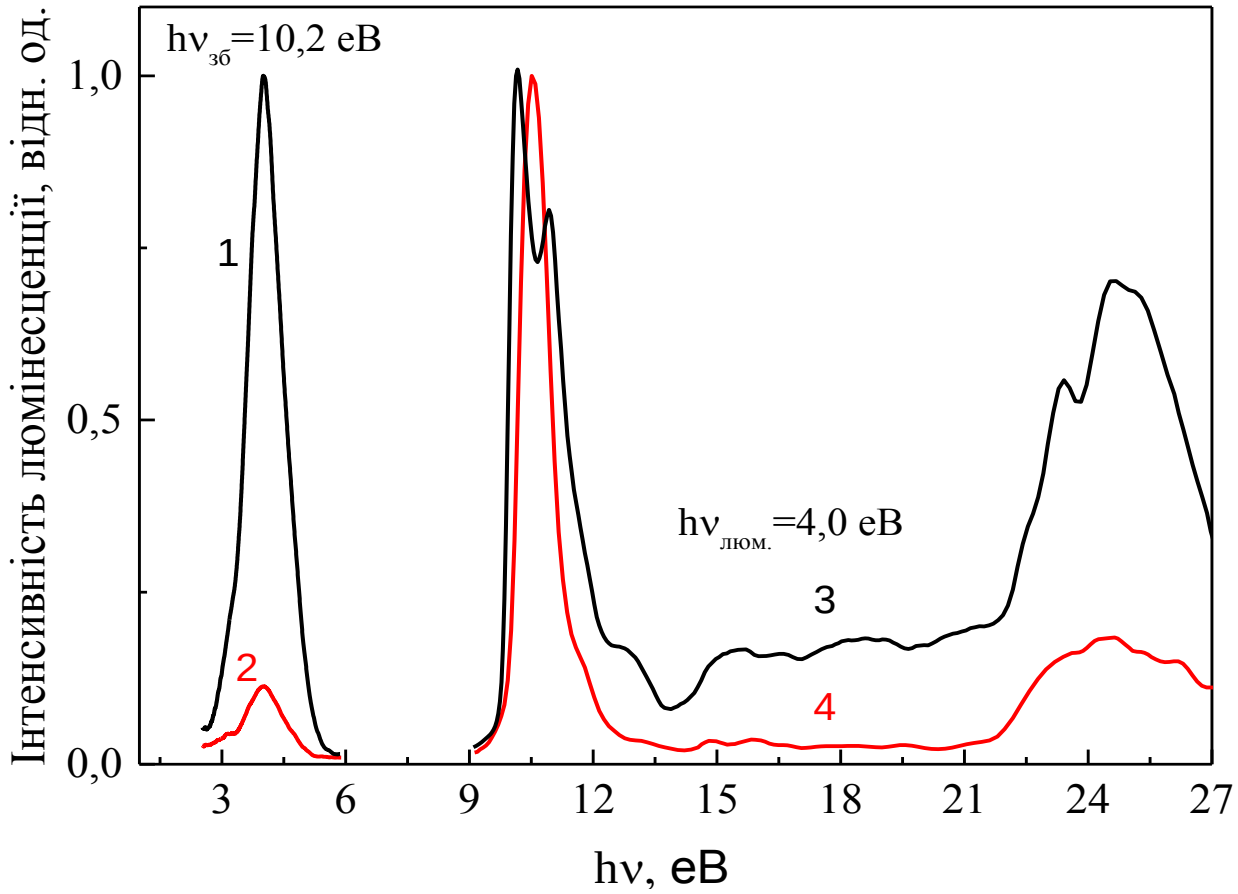


Рисунок. 2.9. Спектри люмінесценції (криві 1,2) та нормовані спектри збудження люмінесценції (криві 3,4) наночастинок SrF_2 розміром: 1 – 85 нм; 2 – 20 нм. *T* = 300 K.

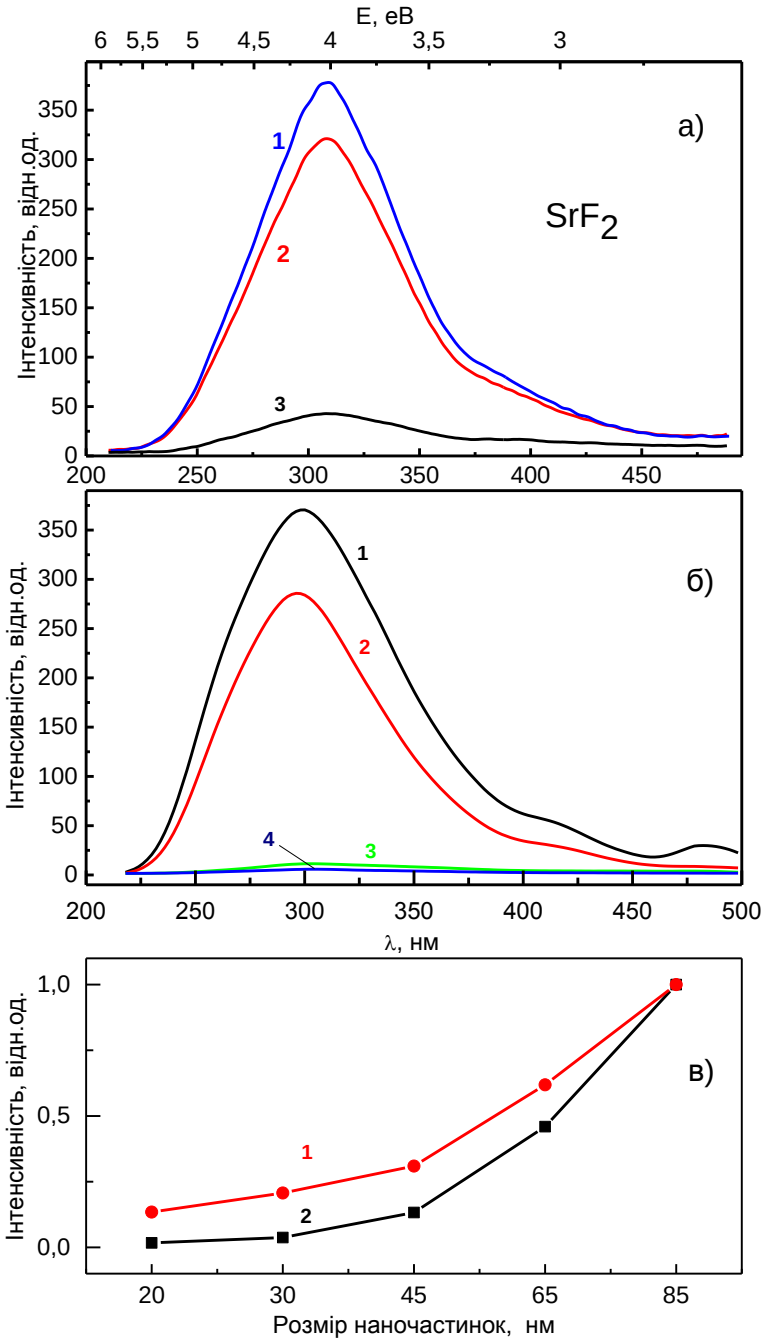


Рисунок 2.10. а – Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 для різних розмірів під час збудження квантами з енергією $h\nu$ = 10,2 еВ ($\lambda_{зб}$ = 120 нм). Криві: 1 – 85 нм, 2 – 65 нм, 3 – 20 нм; б – спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру при рентгенівському збудженні. Криві: 1 – 110 нм, 2 – 85 нм, 3 – 45 нм, 4 – 20 нм; в – залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF_2 від їх розміру: 1 – оптичне збудження, 2 – рентгенівське збудження. T = 300 К [104].

Вимірювання спектрів люмінесценції з часовим розділенням за кімнатної температури показало, що час загасання люмінесценції знаходиться у мікросекундному діапазоні, тобто наявна тільки повільна компонента. Як вже

зазначалось у попередньому розділі, мікросекундний час загасання відповідає свіченню π-компоненти випромінювання триплетних АЛЕ, де випромінювальний перехід відбувається між рівнями ${}^3\sum_u^+ \rightarrow {}^1\sum_u^+$. Швидку компоненту люмінесценції автолокалізованих екситонів (σ-компонента, випромінювальний перехід ${}^1\sum_u^+ \rightarrow {}^1\sum_u^+$) кристалах SrF_2 реєструють лише за низьких температур [127].

Розглянемо кінетику загасання екситонної люмінесценції наночастинок SrF_2 (рис. 2.11). Механізми гасіння люмінесценції в наночастинках – безвипромінювальна рекомбінація екситонів на поверхні наночастинок та гасіння на етапі міграції вільних носіїв заряду по-різному впливають на неї. Безвипромінювальна рекомбінація екситонів на поверхні наночастинок завжди супроводжується скороченням часу загасання люмінесценції. Гасіння на етапі міграції вільних носіїв заряду не повинна супроводжуватись зміною часу загасання люмінесценції, оскільки ці втрати енергії збудження мають місце до утворення екситонів.

Зазначимо, що суттєве зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції АЛЕ у SrF_2 при переході від монокристала до наночастинок розміром 20 нм не корелює з незначним зменшенням радіаційного часу життя автолокалізованих екситонів [128]. Це вказує на те, що визначальний вплив на зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при переході від монокристала до наночастинок, мають втрати енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду.

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції монокристала SrF_2 (рис. 2.11, крива 1) є одноекспоненційною з часом загасання $\tau = 1{,}2$ мкс. Незначна неекспоненційність форми кінетики рентгенолюмінесценції на початковому етапі загасання, можливо, зумовлена наявністю дефектів або неконтрольованих домішок в кристалі. Відсутність етапу розгорання люмінесценції та практично одноекспоненційний характер кінетики загасання люмінесценції вказують на

те, що кінетика рентгенолюмінесценції SrF_2 не спотворена процесами захоплення носіїв заряду пастками на етапі міграції вільних носіїв заряду.

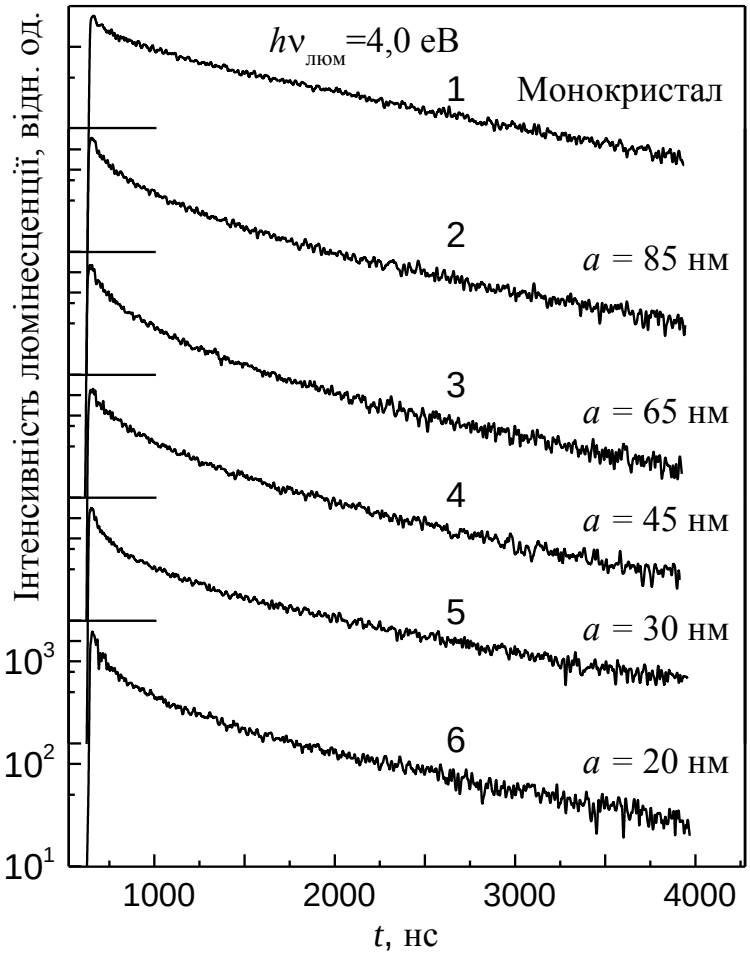


Рисунок 2.11. Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції: 1 – монокристала SrF_2 ; 2-6 – наночастинок SrF_2 різного розміру. T = 300 K.

Модель дифузії екситонів до поверхні наночастинки SrF_2**.**

Відмінність кінетики загасання монокристала SrF_2 (крива 1) від кінетики загасання наночастинок SrF_2 (криві 2-4) полягає у появі на кривих 2-4 чітко вираженої швидкої компоненти люмінесценції (рис.2.11). Причому вклад цієї компоненти зростає за зменшення розміру наночастинок. Для глибшого аналізу причин виникнення швидкої компоненти була використана дифузійна модель, яка враховує дифузію екситонів до поверхні наночастинки. Для спрощення вважали, що на поверхні наночастинок екситони зазнають безвипромінювального розпаду із нескінченно великою швидкістю [104]. Ця

модель є придатна для наночастинок та монокристалів, що виявляють сильну безвипромінювальну релаксацію екситонів на їх поверхні.

Для кубічних наночастинок з лінійними розмірами ($a_0 = a_x = a_y = a_z$), меншими за глибину проникнення ($a_0 k_{ex} << 1$) світла, у [104] було отримано наступний вираз для опису кінетики загасання люмінесценції:

$$I_{lum}(t) = I_{lum}(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\left(R\left(\frac{L^2}{a_0^2}\frac{t}{\tau}\right)\right)^3, \qquad (2.6)$$

де $R(x) = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-(2n+1)^2\pi^2 x\right)$, L – середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів.

На рис. 2.12 показано криві кінетики загасання люмінесценції, розраховані за співвідношенням (2.6). Крива 1, яка відповідає випадку монокристала ($L \ll a_0$), є моноекспоненційною. Зі зменшенням розміру наночастинок (криві 2-4) врахування дифузії екситонів до їхньої поверхні призводить спочатку до появи, а потім і до збільшення вкладу швидкої компоненти на початковому етапі гасіння люмінесценції.

За параметри підгонки для виразу (2.6) брались: τ – радіаційний час життя автолокалізованого екситона; L – середня довжина міграції АЛЕ за час τ; a_0 – розмір наночастинок. Однак такий підхід дає тільки якісну картину загасання люмінесценції – показує появу швидкої компоненти на кривих кінетики загасання люмінесценції. Експериментальні криві не описуються рівнянням (2.6), якщо за параметр a_0 брати значення експериментальних середніх розмірів наночастинок. Це зумовлено тим, що технології вирощування завжди дають деякий розкид розмірів наночастинок навколо середнього розміру a_0, і тому необхідно враховувати розподіл наночастинок за розмірами.

Введемо функцію розподілу наночастинок за розмірами $N(a)$. Тоді вираз (2.6) для кривої кінетики загасання люмінесценції з урахуванням парціального внеску наночастинок різних розмірів набуде вигляду:

$$I(t) = \int_0^{a_{max}} I_{lum}(t,a) N(a) da, \qquad (2.7)$$

де $I_{lum}(t,a)$ – кінетика загасання для наночастинок однакового розміру з виразу (2.6).

Щоб знайти можливий вид функції $N(a)$ розв'язувалось рівняння (2.7), яке є рівнянням Фредгольма I-го роду. Рівняння було розв'язане чисельними методами за схемою, описаною в [129]. Під час чисельного розв'язку замість функції $I(t)$ підставляли експериментальні кінетики загасання (рис. 2.11) та використовували регуляризацію за методом Тихонова [130]. Радіаційний час життя екситона $\tau = 1{,}2$ мкс брали з підгонки експериментально виміряної кінетики загасання монокристала SrF_2 (рис. 2.11, крива 1). Значення середньої довжини дифузії L вибиралося з діапазону 4÷15 нм відповідно до [104, 110].

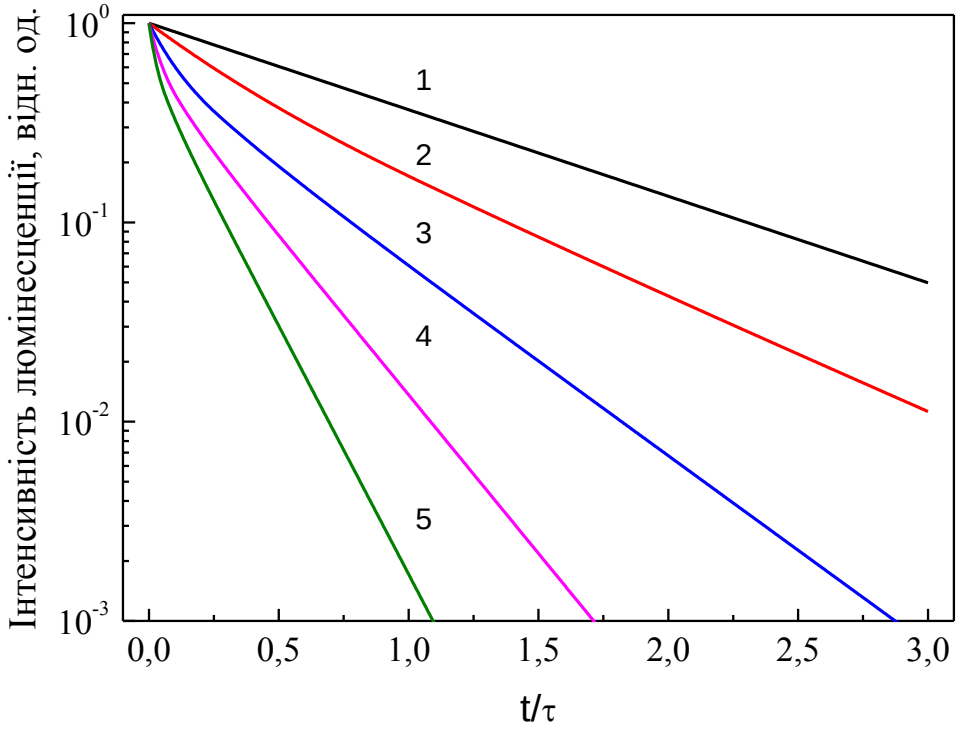


Рисунок 2.12. Криві кінетики загасання побудовані за виразом (2.6) для випадків L/a_0 = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 (криві 1-5, відповідно).

Розв'язок інтегрального рівняння (2.7) зображено на рис. 2.13. Особливістю отриманого розподілу $N(a)$ наночастинок за розмірами є наявність окрім основного вкладу з максимумом поблизу середнього значення $a_0 = 20$ нм додаткового вкладу, зумовленого наявністю наночастинок з розмірами $a > 130$ нм. Це наночастинки, для яких відношення $L/a \ll 1$. Їх кінетика відповідно до рис. 2.11 характеризується одноекспоненціальною кривою, властивою для монокристалів. Результати моделювання, представлені на рис.2.13, є підставою для модифікації виразу (2.7). Наявність у порошкових зразках деякої частини "великих" наночастинок (тобто частинок, які характеризуються кінетикою, характерною для об'ємних матеріалів), обґрунтовує

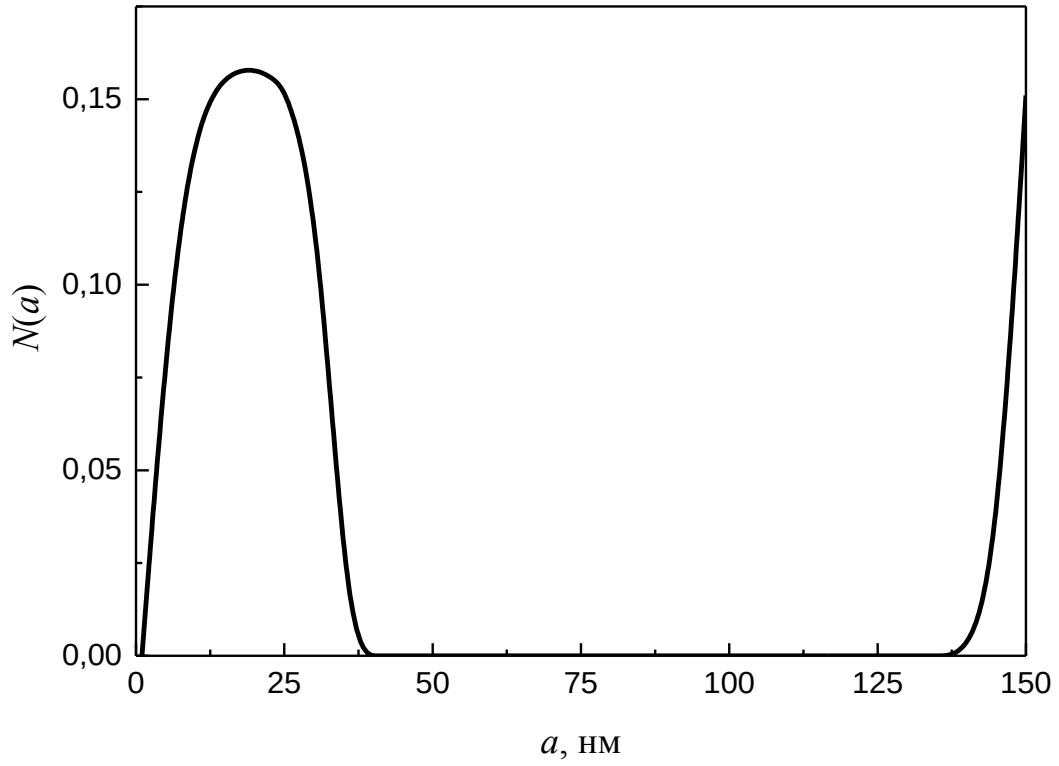


Рисунок 2.13. Функція розподілу наночастинок за розмірами $N(a)$ відповідно до рівняння (2.7) для наночастинок SrF_2 середнього розміру $a_0 = 20$ нм. $L = 10$ нм.

необхідність додати у вираз (2.7) одноекспоненціальний доданок:

$$I(t) = (1 - A)\int_0^{a_{\max}} I_{lum}(t,a)N(a)da + Ae^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (2.8)$$

де величина A визначає вклад в інтенсивність свічення від «великих», а (1-A) – "малих" наночастинок. Для підгонки експериментальних кривих кінетики загасання за допомогою виразу (2.8) в якості розподілу N наночастинок за розмірами a вибрано логарифмічно-нормальний розподіл [131]:

$$N(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\, a \ln(\sigma)} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(a/a_0)}{\ln(\sigma)} \right)^2 \right], \qquad (2.9)$$

де a_0 – середній розмір наночастинок, σ – параметр, який задає ширину розподілу. Підгонкою кінетики загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 отримано оптимальне значення σ = 2. На рис. 2.14 представлено розподіли наночастинок SrF_2 з різними середніми розмірами.

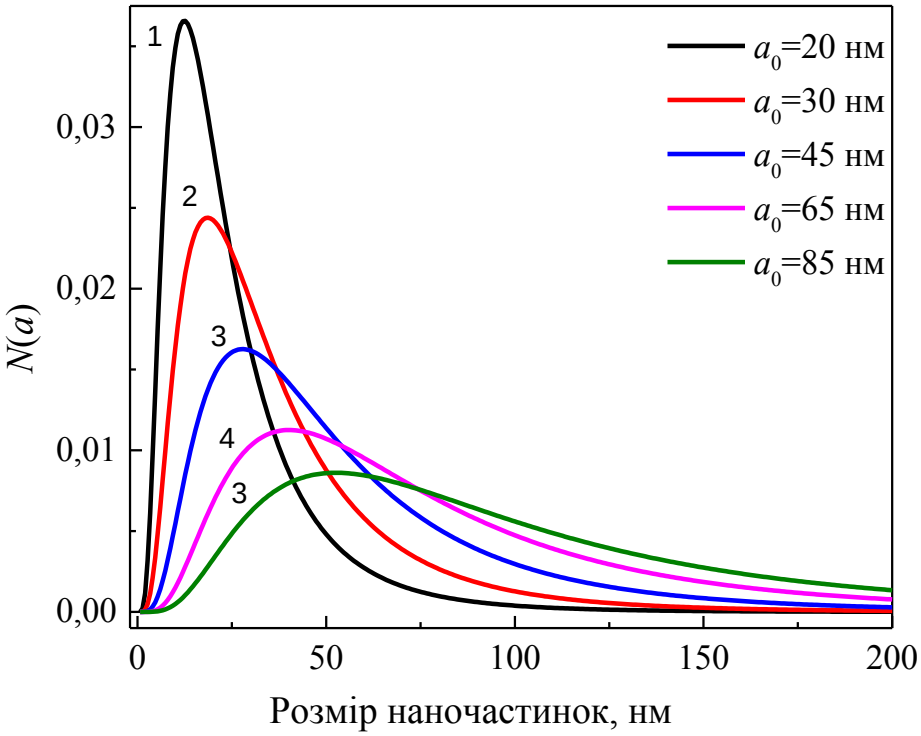


Рисунок 2.14. Логарифмічно-нормальний розподіл з σ = 2 для різних середніх розмірів a_0 : 1 – 20 нм, 2 – 30 нм, 3 – 45 нм, 4– 65 нм і 5 – 85 нм.

Таким чином, використовуючи в якості функції $N(a)$ вираз (2.9) при σ = 2 і радіаційний час життя АЛЕ τ = 1,2 μs, були проведені апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції за

виразом (2.8). Параметрами підгонки були середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів L і вклад у випромінювання від великих наночастинок A. Апроксимації експериментальних кривих для зразків з середнім розміром наночастинок 85 нм (а) і 20 нм (б) наведені на рис. 2.15. Отримані параметри для наночастинок зі середнім розміром a_0 = 85 нм (а) і a_0 = 20 нм (б) наведено в таблиці 2.2.

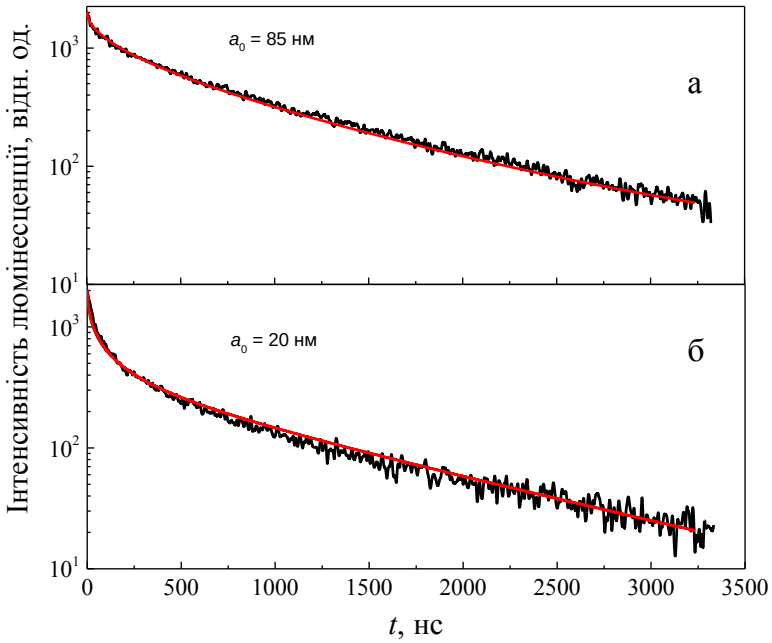


Рисунок 2.15. Експериментальні криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 (чорні криві) і криві апроксимації рівнянням (2.8) (червоні криві) для зразків з середнім розміром наночастинок a_0 = 85 нм (а) і a_0 = 20 нм (б).

Таблиця 2.2. Параметри підгонки експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різного середнього розміру формулою (2.8). L – довжина дифузії АЛЕ; A – відносний вклад "великих" наночастинок в інтенсивність свічення рентгенолюмінесценції.

Середній розмір наночастинок, нм	L, нм	A
20	13	0,11
30	14	0,13
45	15	0,13
65	17	0,08
85	17	0,13

Врахування дифузії екситонів у моделі гасіння люмінесценції АЛЕ дозволяє коректно описати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2 з різним середнім розміром наночастинок. Використання дифузійної моделі опосередкованими методами дає змогу визначати довжину дифузії автолокалізованих екситонів (для SrF_2 довжина дифузії АЛЕ становить13 - 17 нм).

2.3.2 Загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках CaF_2.

Для перевірки дифузійної моделі гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів проведено аналіз кінетики люмінесценції низки кристалів і наночастинок CaF_2.

Наночастинки CaF_2 синтезовані методом хімічного осадження з водно-спиртового (75 % етилового спирту) розчину $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ та NH_4F у еквімолярному відношенні. Особливості отримання наночастинок та визначення їх розмірів приведено в додатках Б та В.

Спектри збудження люмінесценції CaF_2 були проаналізовані у п.1.3. Найбільше падіння інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок було зафіксовано в області зона-зонного поглинання. За умови зона-зонного збудження втрати енергії на етапі термалізації вільних носіїв заряду залежать від температури і, ймовірно, зумовлені зменшенням довжини термалізації носіїв заряду зі зменшенням температури [132].

Розглянемо тепер люмінесценцію автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF_2 різного розміру під дією рентгенівського опромінення за кімнатної температури (рис. 2.16,*а*). Наночастинки CaF_2 великого розміру володіють інтенсивною люмінесценцією АЛЕ з максимумом при 300 нм, яка відтворює форму смуги випромінювання у монокристалах CaF_2 [75]. Зменшення розміру від 140 нм (крива 6) до 40 нм (крива 4) приводить до падіння інтенсивності люмінесценції на порядок. Це ілюструє рис. 2.16,*б*.

Зазначимо, що наночастинки з розмірами у діапазоні 20-37 нм характеризуються приблизно однаковою інтенсивністю люмінесценції. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру за оптичного (крива 1) та рентгенівського (крива 2) збудження в наночастинках CaF_2 має пороговий характер (рис. 2.16,б). Її різке зростання має місце за середнього розміру наночастинок порядку 50 нм. За уявлення про те, що визначальним критерієм гасіння люмінесценції є довжина термалізації електронів $l_{e,th}$, величину 50 нм можна вважати експериментальною оцінкою довжини термалі-

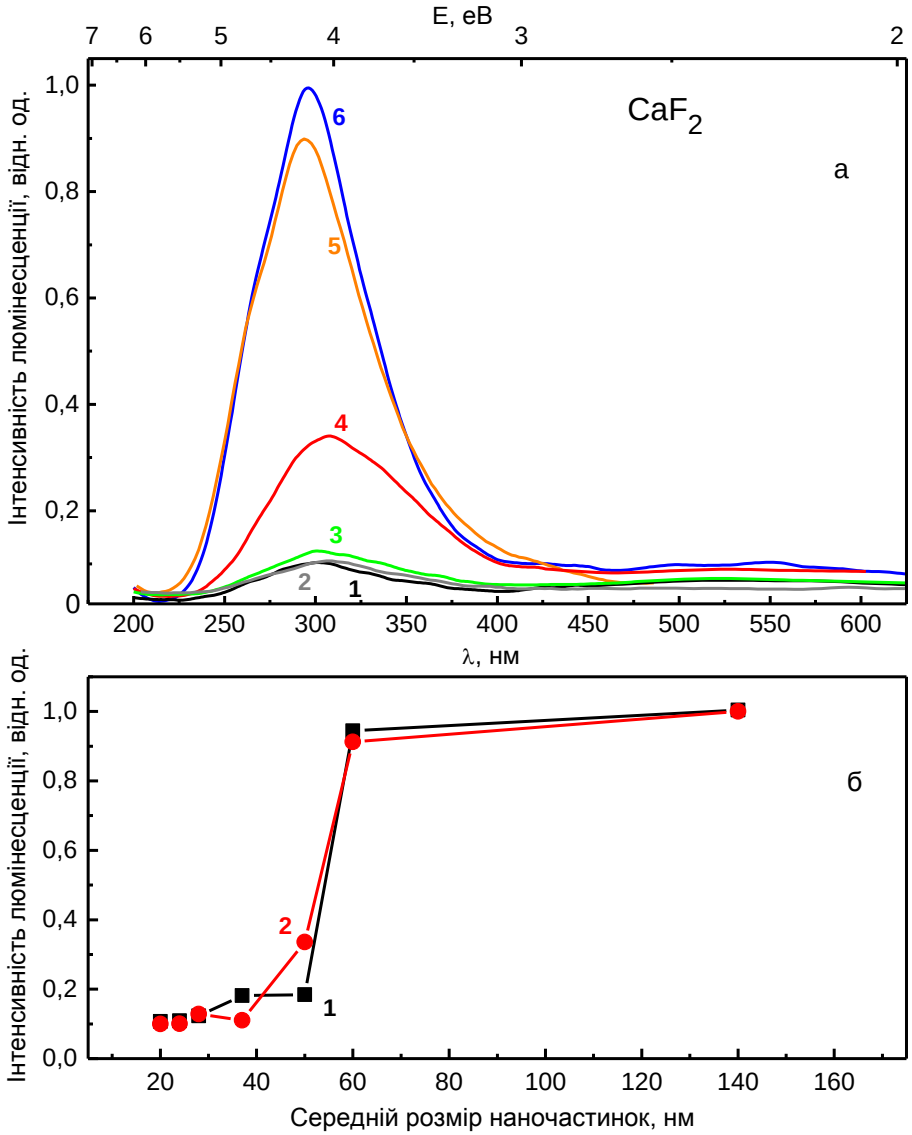


Рисунок 2.16. а) Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за температури 300 К. Криві: 1 – 20 нм; 2 – 25 нм; 3 – 36 нм; 4 – 50 нм; 5 – 60 нм; 6 – 140 нм; б) Залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2: 1 – зона-зонне фотозбудження ($h\nu_{зб}$ = 16 еВ); 2 – рентгенівське збудження [75].

зації $l_{e,th}$ електронів в CaF_2. Однак зазначимо: для окремих наночастинок під дією йонізуючого випромінювання слід очікувати, що суттєву, а подекуди і визначальну роль буде відігравати довжина вільного пробігу електронів $l_{e,e}$.

Розглянемо кінетику загасання екситонної люмінесценції наночастинок CaF_2 (рис. 2.17). Гасіння на етапі міграції вільних носіїв заряду не повинне супроводжуватись зміною часу загасання люмінесценції, оскільки, як вже зазначалось раніше, ці втрати енергії збудження мають місце до утворення екситонів. У такому випадку скорочення часу загасання люмінесценції зумовлене тільки безвипромінювальною релаксацією на поверхні наночастинок.

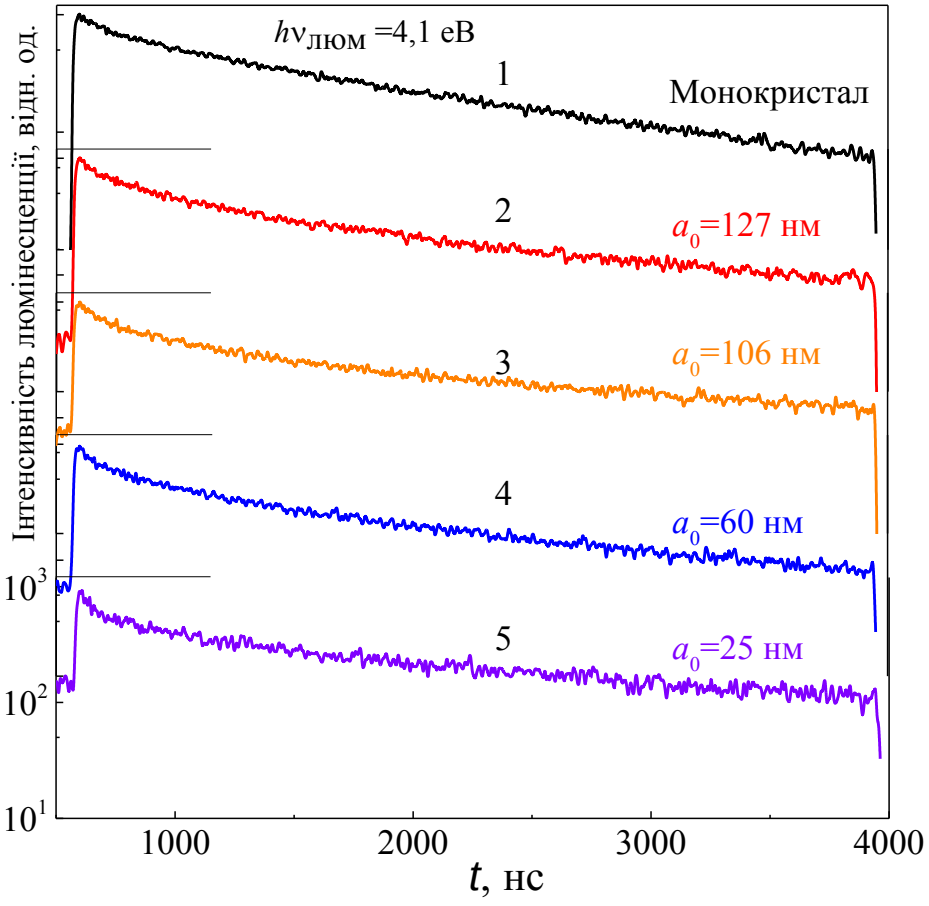


Рисунок 2.17. Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції монокристала CaF_2 (крива 1) та наночастинок CaF_2 різного розміру (криві 2-5). T = 300 K.

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції монокристала CaF_2 (рис. 2.17, крива 1) є одноекспоненційною з часом загасання τ = 1,3 мкс, який співмірний з

радіаційним часом життя АЛЕ. Незначна неекспоненційність форми кінетики рентгенолюмінесценції на початковому етапі загасання, можливо, зумовлена наявністю дефектів або неконтрольованих домішок у кристалі.

На кривих 2-4 кінетики загасання люмінесценції у наночастинках CaF_2 появляється швидка компонента, вклад якої зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Як і у випадну наночастинок SrF_2, для аналізу залежностей скористаємось дифузійною моделлю гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію екситонів до поверхні і описана в [133]. Для підгонки експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції (рис. 2.17) врахуємо функцію розподілу наночастинок за розмірами $N(a)$.

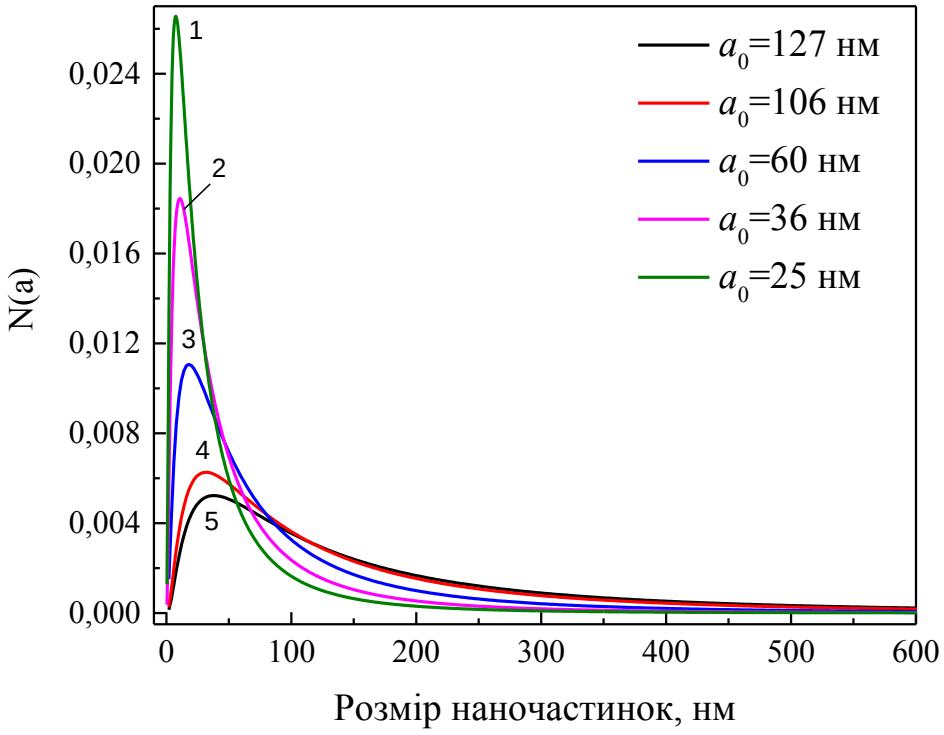


Рисунок 2.18 – Логарифмічно-нормальний розподіл з σ = 3 для різних середніх розмірів a_0 : 1 – 25нм, 2 – 36 нм, 3 – 60 нм, 4– 106 нм і 5 – 127 нм.

Використовуючи в якості функції $N(a)$ логарифмічно-нормальний розподіл (2.9) з підібраним оптимальним значенням σ = 3 (криві $N(a)$ для різних розмірів наночастинок представлено на рис. 2.18) і радіаційний час життя АЛЕ τ = 1,3 μs, проводились апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції за виразом (2.8). За параметри підгонки

брались середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів L і вклад у випромінювання від великих наночастинок A. Апроксимації експериментальних кривих для зразків з середнім розміром наночастинок 127 нм (а) і 25 нм (б) наведені на рис. 2.19. Отримані параметри для наночастинок зі середнім розміром 85 нм (а) і 20 нм (б) наведено в таблиці 2.3.

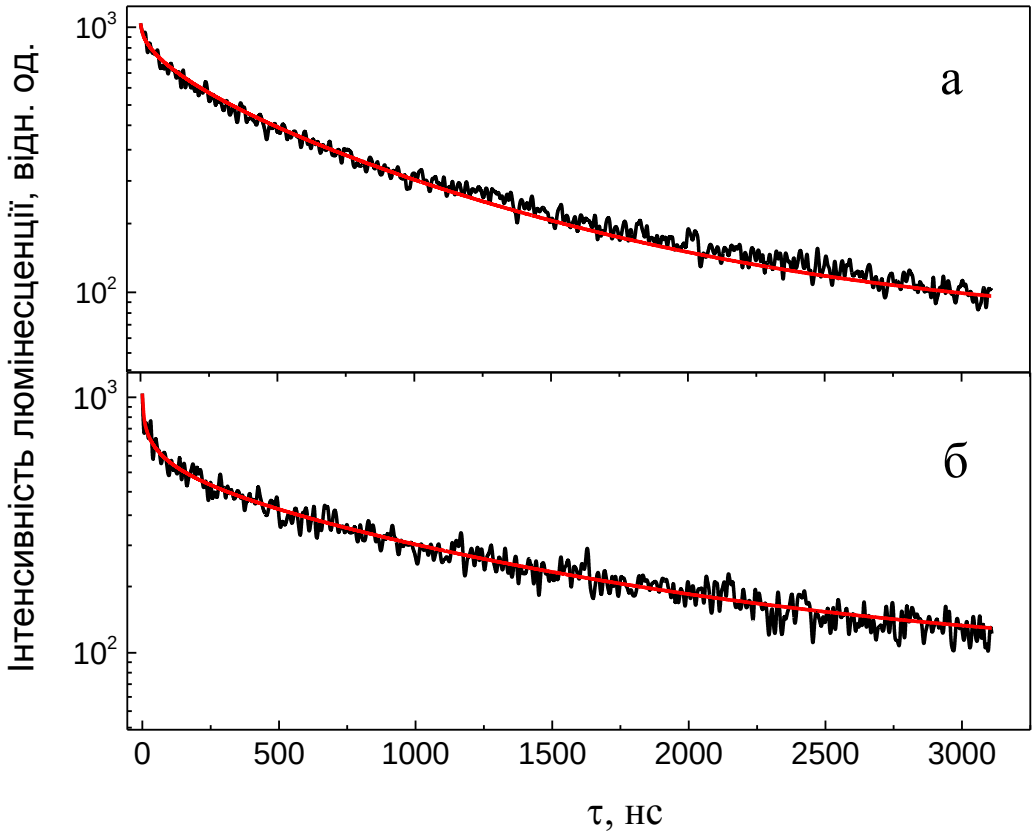


Рисунок 2.19. Експериментальні криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 (чорні криві) і криві апроксимації рівнянням 2.8 (червоні криві) для зразків з середнім розміром a_0 = 127 нм (а) і a_0 = 25 нм (б).

Як видно з прикладів апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 (рис. 2.19), запропонована модель гасіння люмінесценції АЛЕ добре описує експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в наночастинках CaF_2 різного розміру і дозволяє оцінити дифузійну довжину автолокалізованих екситонів у матеріалі (15 - 20 нм).

Таблиця 2.3. Параметри підгонки експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного середнього розміру за формулою (2.8). L – довжина дифузії АЛЕ; A – відносний вклад «великих» наночастинок в інтенсивність свічення рентгенолюмінесценції.

Середній розмір наночастинок, нм	L, нм	A, відн. одн.
25	15	0,29
36	15	0,23
60	16	0,2
106	18	0,2
127	20	0,18

2.3.3 Довжина дифузії остовних дірок в наночастинках BaF_2.

Матеріали, які володіють остовно-валентною люмінесценцією (ОВЛ), є цікавими, як швидкі наносекундні сцинтилятори. Це пов'язано з особливостями ОВЛ: короткими часами загасання (~1 нс) та відносно високим світловим виходом (2000 фотонів/МеВ для BaF_2) за високої температурної стабільності цих параметрів [134]. ОВЛ є результатом рекомбінації електронів валентної зони із дірками, локалізованими у вершині найближчої остовної зони, і є можливою, коли збудження викликає створення дірок у остовній зоні.

У області прямого створення екситонів ($h\nu \leq E_g = 11$ еВ [72]) структура спектра люмінесценції наночастинок BaF_2 не залежить від їх розміру і відтворює аналогічний спектр монокристалів [135]. За умови збудження фотонами із енергією більшою за енергію, яка відповідає фотоіонізації катіону $5pBa^{2+}$ ($h\nu > 18$ еВ), у спектрі люмінесценції одночасно простежуються смуги ОВЛ та АЛЕ (рис. 2.20). Збільшення енергії збуджуючих фотонів, більше за поріг збудження ОВЛ, не змінює структури спектра люмінесценції, але призводить до перерозподілу інтенсивності між смугами ОВЛ та АЛЕ – суттєвого збільшення інтенсивності люмінесценції АЛЕ (рис. 2.20).

На рис. 2.21 представлені залежності спектрів люмінесценції наночастинок BaF_2 від їх розмірів за збудження квантами з енергією

$h\nu$ = 18,8 еВ. Інтенсивність свічення автолокалізованих екситонів сильно залежить від розмірів наночастинок. Гасіння люмінесценції АЛЕ зі зменшенням розмірів наночастинок пов'язане з наступними міркуваннями. Вторинні електрони за високоенергетичного збудження гасять свою енергію, стикаючись

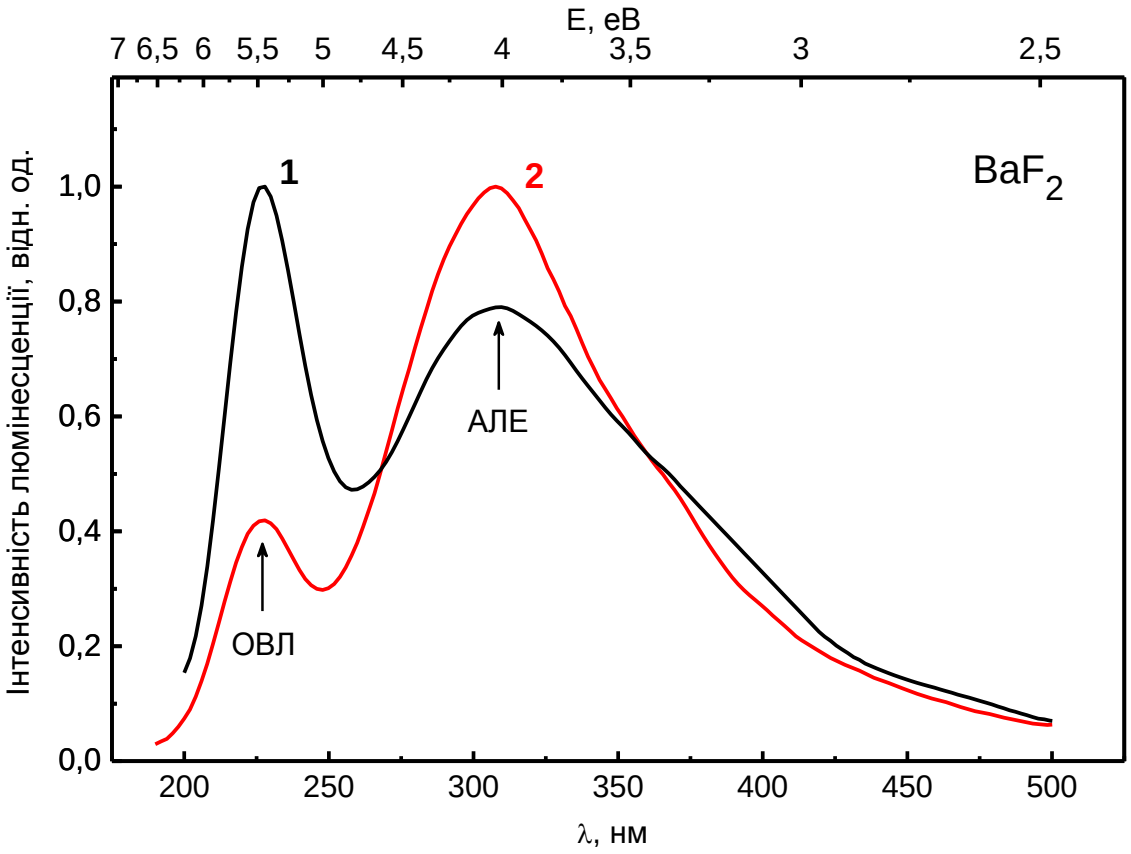


Рисунок 2.20. Спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 (a = 113 нм) за умови збудження квантами з енергією $h\nu$ = 18,8 еВ (крива 1) та 33,5 еВ (крива 2). T = 300 К [80].

із фононами. Під час цього процесу вони можуть проходити відстань, яка більша за розміри наночастинок. У такому випадку електрон або досягне поверхні наночастинки і там безвипромінювально релаксує, або вийде за її межі. Чим менші розміри наночастинок тим більша частина електронів досягне поверхні наночастинки і там безвипромінювально релаксує чи виходить за їх межі і не буде брати участі у створенні екситона. В обох випадках для люмінесцентних процесів у середині наночастинок такі електрони втрачені, і

через це буде спостерігатись гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів.

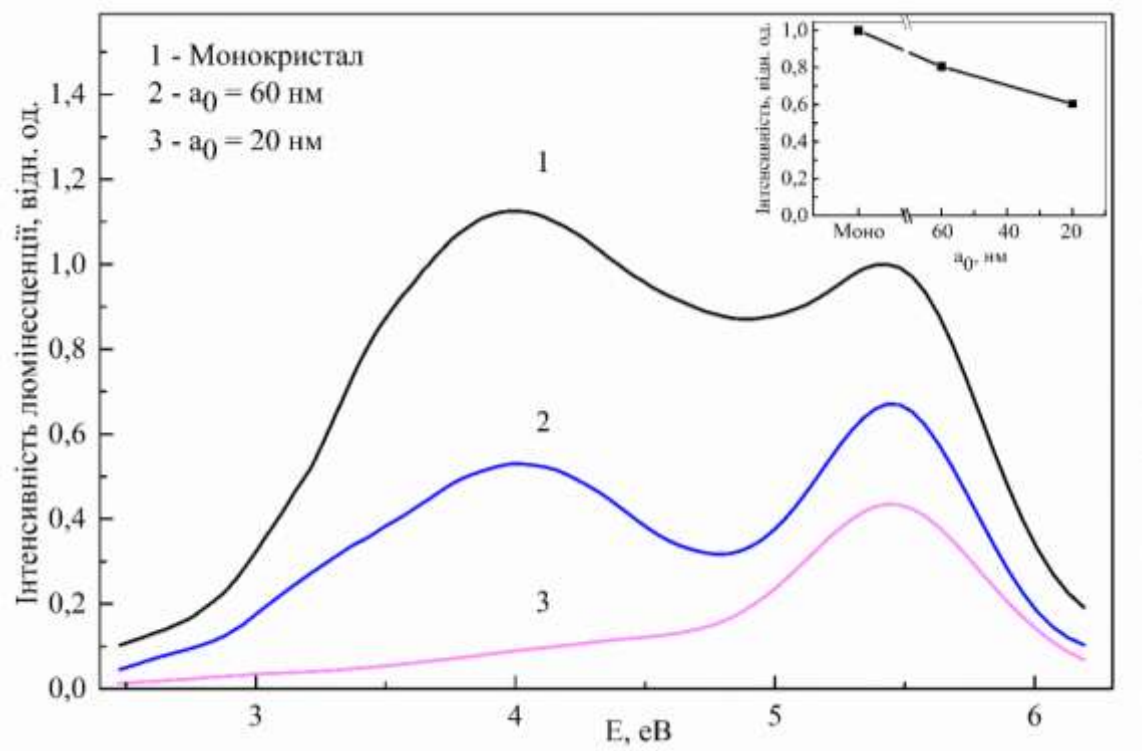


Рисунок 2.21. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF_2 від їхнього розміру за збудження квантами з енергією $h\nu$ = 18,8 еВ: 1 – монокристал, 2 – 60 нм, 3 – 20 нм [80].

Інша ситуація з ОВЛ. Основним просторовим параметром, який може впливати на інтенсивність люмінесценції, є довжина дифузії дірки. Час життя утворених в остовній зоні дірок відповідає часу загасання остовно-валентної люмінесценції і становить ~10^{-9} с.

Одним з матеріалів, які володіють остовно-валентною люмінесценцією, є BaF_2. Ще у 80-х роках минулого століття у кристалах BaF_2 була виявлена інтенсивна смуга люмінесценції з максимумом при 220 нм [135], що пізніше була ідентифікована як остовно –валентна люмінесценція. У роботах [80, 136] було показано, що інтенсивність ОВЛ майже не залежить від розміру нанокристалів. Натомість інтенсивність власної [75, 80, 137] та домішкової [45, 56, 73, 89, 90] люмінесценції АЛЕ сильно залежить від розміру наночастинок .

Схема енергетичних зон і переходів, які формують ОВЛ та люмінесценцію АЛЕ у кристалах BaF_2 представлена на рис. 2.22. У результаті електронного переходу 1 в остовній зоні утворюється дірка, яка релаксує до вершини остовної зони $5pBa^{2+}$ і надалі рекомбінує з довільним електроном з усього континууму валентної зони (перехід 2), створюючи квант остовно-валентної люмінесценції. Тому процеси гасіння остовно-валентної люмінесценції визначаються можливістю безвипромінювальної релаксації остовної дірки.

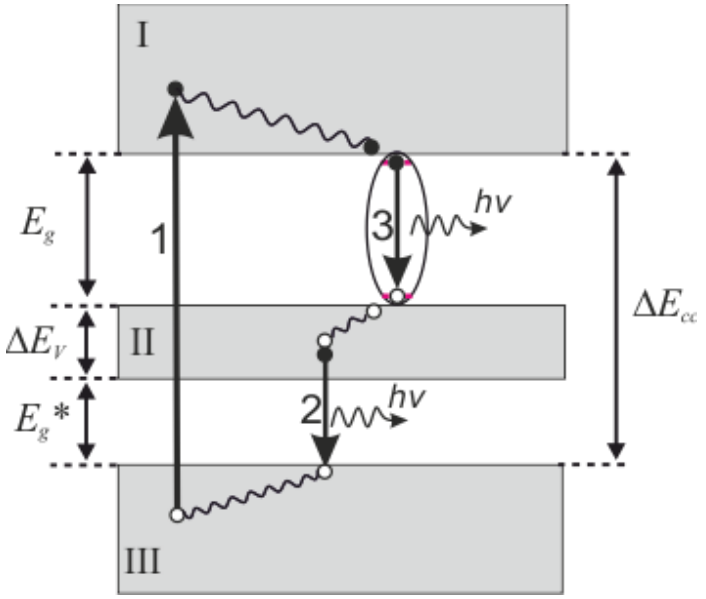


Рисунок 2.22. Схема енергетичних зон і переходів, які формують ОВЛ (2) та люмінесценцію АЛЕ (3) у кристалах BaF_2. I – зона провідності; II – валентна зона; III – остовна зона; ΔE_{cc} – енергетична щілина між дном зони провідності і вершиною остовної зони, ΔE_V – ширина валентної зони, E_g – ширина забороненої зони, E_{g^*} – енергетична щілина між остовною та валентною зонами [80].

У рамках уявлень кластерної моделі [138, 139] розмір збудження – це катіон, на якому локалізована дірка та його найближче аніонне оточення. Розмір цього збудження складає 1,2–3 нм. Електрони, які беруть участь у випромінювальній остовно-валентній рекомбінації, належать до сукупності електронів валентної зони, і, відповідно, тут не потрібно враховувати розмірні параметри. Тому на етапі релаксації вільних носіїв заряду для ОВЛ

визначальними будуть процеси релаксації дірок, а не електронів, як це є у випадку люмінесценції автолокалізованих екситонів. Отже основним просторовим обмеженням для ОВЛ буде довжина дифузії *L* дірки у остовній зоні.

Літературні дані щодо довжини дифузії остовних дірок в BaF_2 різняться. У роботі [140] на основі аналізу остовно-валентної люмінесценції у системі RbF-CsF автори оцінюють довжину дифузії остовних дірок як 1,5 нм. На основі досліджень на часу загасання ОВЛ від кута падаючого на кристал флюориду барію збуджуючого в ультрафіолетовому діапазоні світла у роботі [141] довжину дифузії остовних дірок оцінюють у декілька нанометрів. Близькою є оцінка *L* у роботі [142]: 0 – 3 нм.

Зважаючи на вищесказане, розмір збуджень ОВЛ та довжина дифузії основних дірок є менші за розмір досліджуваних наночастинок. Це обґрунтовує слабку залежність інтенсивності ОВЛ люмінесценції від їх розміру.

Таким чином важливим параметром, від якого залежить інтенсивність ОВЛ, є довжина дифузії остовних дірок *L*. Застосуємо розроблену у статті [133] модель для визначення довжини дифузії автолокалізованих екситонів у SrF_2 до визначення довжини дифузії остовної дірки у BaF_2. Для цього необхідно проаналізувати кінетику загасання наночастинок BaF_2.

На рис. 2.23а представлені криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру за збудження квантами з енергією $h\nu$ = 18,8 еВ (поріг збудження ОВЛ). Як видно з рисунку, криві загасання люмінесценції мають неекспоненціальний характер. Крім того зі зменшенням розміру наночастинок час загасання ОВЛ скорочується.

Запропонований у статті [133] спосіб визначення довжини дифузії АЛЕ за формою кінетики загасання люмінесценції вимагає детального аналізу кривих загасання люмінесценції. У випадку BaF_2 час збуджуючого імпульсу є співмірним з власним часом загасання кристалу BaF_2 (рис.2.23) [143]. Для виділення реальних експериментальних кривих загасання люмінесценції, так як час збуджуючого імпульсу є співмірним з власним часом загасання кристалу BaF_2, проводили деконволюцію виміряного сигналу та збуджуючого імпульсу

за допомогою програмного забезпечення DecayFit 1.4 [144]. Отримані криві представлені на рис. 2.23,б. Перевірка правильності процедури деконволюції проводилась шляхом розрахунку згортки отриманої кривої і збуджуючого імпульсу для наночастинок розміром 20 та 60 нм.

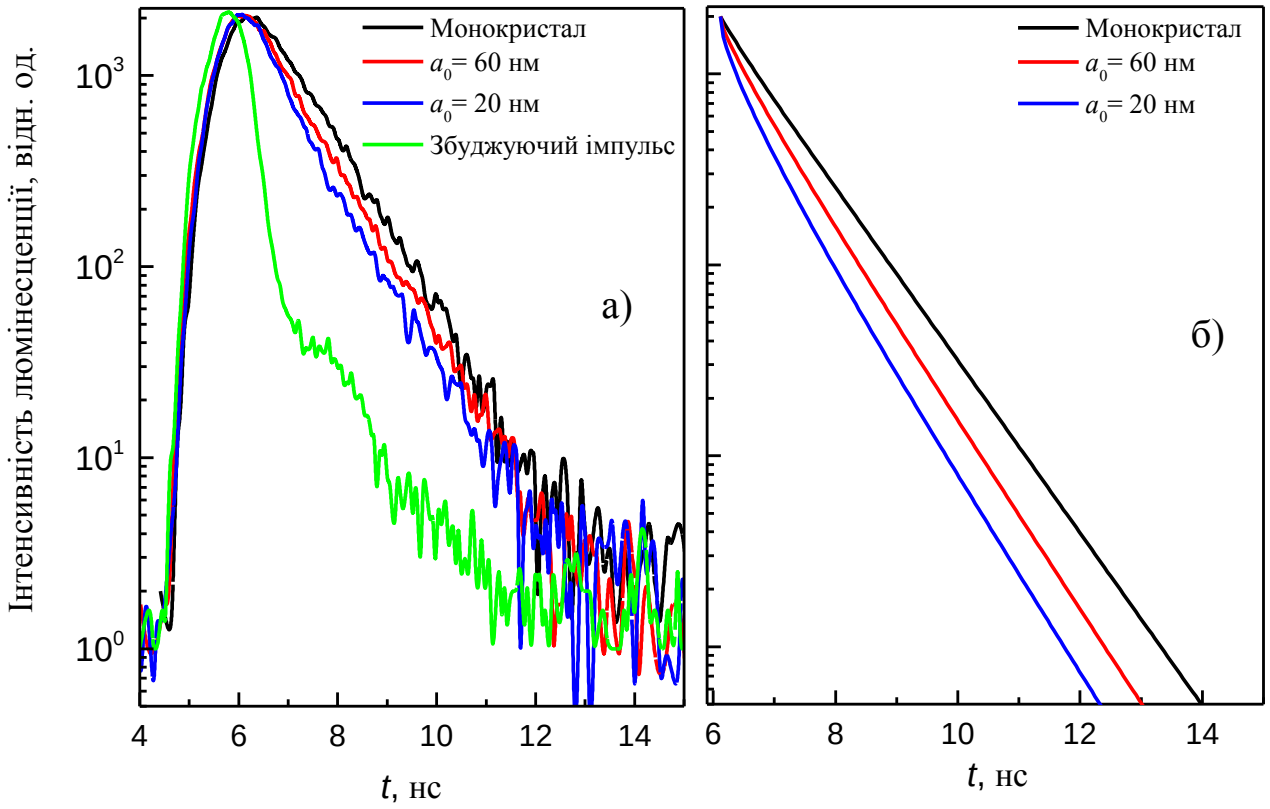


Рисунок 2.23. Криві кінетики загасання монокристалу та наночастинок BaF_2 розміром 20 нм та 60 нм (а) (енергія збудження $h\nu$ = 18,8 еВ), та результат їхньої деконволюції з урахуванням збуджуючого імпульсу (б).

Щоб отримати розподіл наночастинок за розміром з досліджень рентгенівської дифракції визначали середні розміри досліджуваних наночастинок і брали логарифмічно-нормальний розподіл (2.9). Змодельовані розподіли наночастинок за розмірами представлено на рис. 2.24. Підгонкою кінетики загасання люмінесценції наночастинок BaF_2 отримано оптимальне значення σ = 2.

На рис. 2.25 представлені результати апроксимації кривих отриманих після деконволюції експериментальних кривих кінетики загасання ОВЛ наночастнок BaF_2 різного розміру співвідношенням (2.8), а на рис. 2.26 –

результати розрахунку згорток кінетики загасання люмінесценції наночастинок після деконволюції і збуджуючого імпульсу для наночастинок BaF_2 розміром 20 та 60 нм. Параметри підгонок приведені в таблиці 2.4.

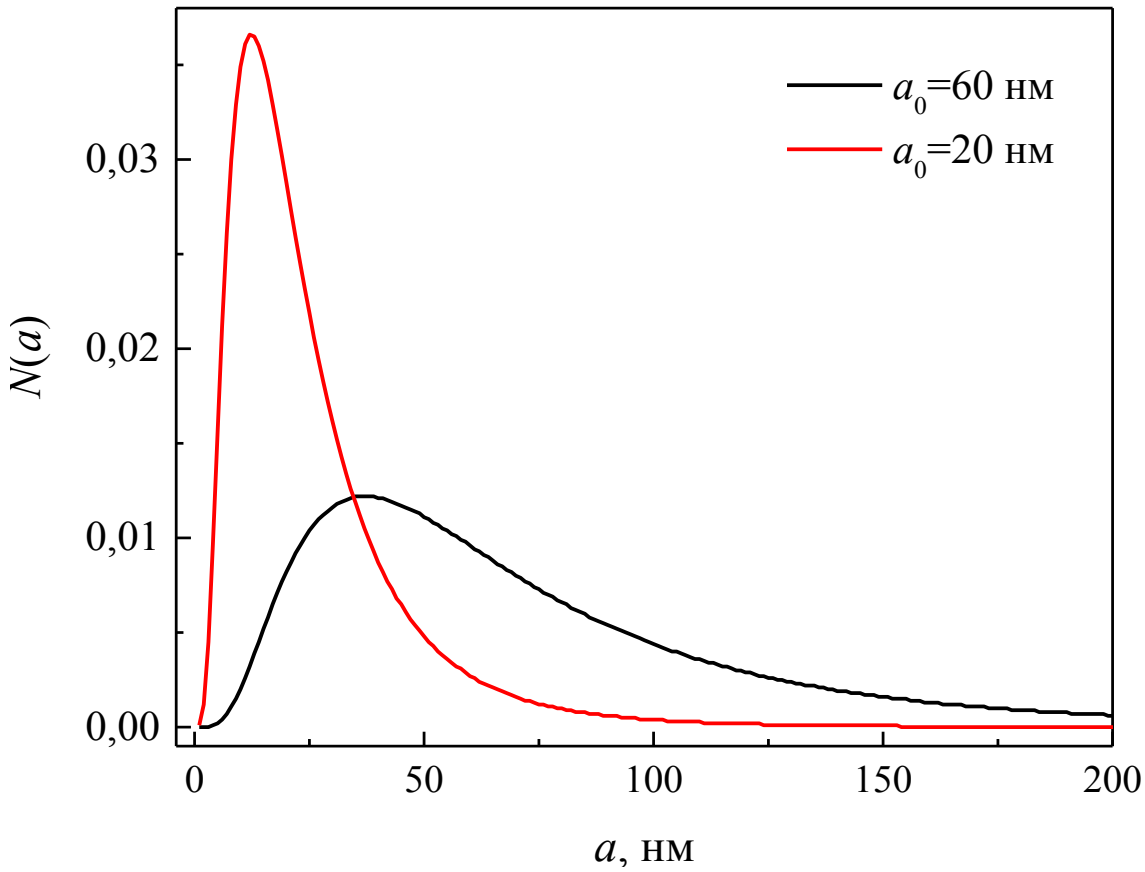


Рисунок 2.24. Логарифмічно-нормальний розподіл наночастинок BaF_2 середнього розміру 20 та 60 нм (σ = 2).

Таблиця 2.4. Параметри підгонки кривих кінетики загасання нанокристалів BaF_2 формулою (3.4). a_0 – середній розмір наночастинок BaF_2, τ – час загасання ОВЛ монокристала BaF_2, L – довжина дифузії остовної дірки.

a_0, нм	τ, нс	L, нм
20	0,95	1,9
60	0,95	2,7

Таким чином, результати дослідження кінетики загасання ОВЛ наночастинок BaF_2 показують, що на відміну від монокристалічного BaF_2 кінетика загасання остовно-валентної люмінесценції є неекспоненціальною.

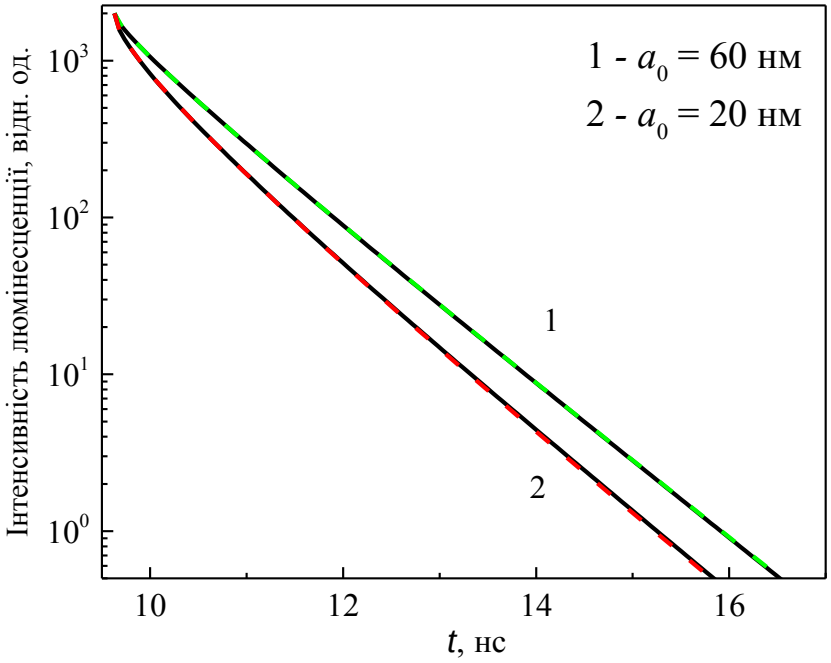


Рисунок 2.25. Криві кінетики загасання наночастинок BaF_2 різного розміру (чорні криві 1,2) і їх апроксимація формулою (2.8) (штрихові криві 1,2).

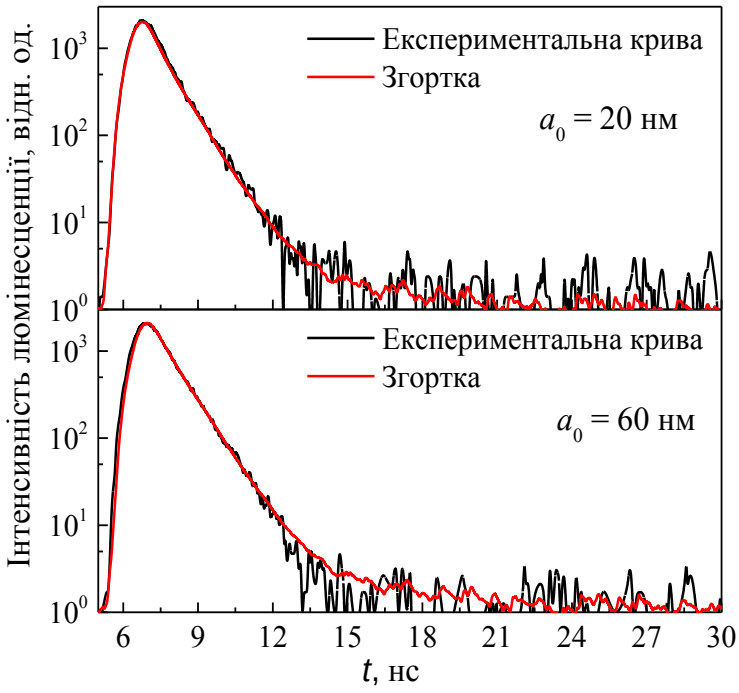


Рисунок 2.26. Результати розрахунку згорток кінетики загасання люмінесценції наночастинок після деконволюції і збуджуючого імпульсу для наночастинок BaF_2 розміром 20 та 60 нм (рис. 2.23б).

Неекспоненціальність наростає зі зменшенням розмірів наночастинок. Передбачається, що це зумовлено процесами гасіння люмінесценції в результаті безвипромінювальної ,релаксації остовних дірок на поверхні наночастинок. Застосування дифузійної моделі до остовно-валентної люмінесценції наночастинок BaF_2 дозволяє оцінити довжину дифузії остовних дірок 5pBa як величину порядку 2-3 нм.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

1. На основі розрахунків зонної енергетичної структури YVO_4 методом проекційних приєднаних хвиль у наближенні параболічної зони визначено ефективні маси електронів на дні зони провідності у точці Г, середню ефективну масу електронів для енергії в інтервалі від 0 до E_g ($m_e^* = 1{,}5m_e$) та залежність ефективної маси від енергії електрона.
2. Отримано розподіл вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4, який вказує на переважну локалізацію густини розподілу електронів біля дна зони провідності.
3. Використовуючи 1) довжини термалізації електронів залежно від енергії, ефективної маси, енергії фононів, 2) нормальний розподіл електронів за довжинами термалізації залежно від їхньої кінетичної енергії, 3) розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння розраховано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації в YVO_4. Розрахована за цією методикою середня довжина термалізації вторинних електронів в кристалі YVO_4 становить близько 6 нм.
4. Побудовано залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції в YVO_4 залежно від розміру наночастинок з урахуванням різних ефективних мас електронів. Оптимальні результати отримані за умови, що електрони мають ефективну масу таку, як на дні зони провідності.
5. З’ясовано, що порівняно з експоненційним загасанням люмінесценції ($\tau \sim 1$ мкс) в монокристалах, у кінетиці загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 та CaF_2 наявна чітко виражена швидка компонента ($\tau \sim 0{,}1$ мкс). Вклад швидкої компоненти зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Поява швидкої компоненти люмінесценції може бути пов’язана з безвипромінювальною релаксацією автолокалізованих екситонів на поверхні наночастинок. Зростання її вкладу зі зменшенням розміру

наночастинок пов'язане зі збільшенням ролі приповерхневої релаксації екситонів.

6. Для пояснення особливостей кінетики загасання люмінесценції використано модель гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду із нескінченно великою швидкістю. Моделювання кривих загасання люмінесценції здійснювалось, крім того, з врахуванням розподілу наночастинок за розмірами у вигляді логарифмічно-нормального розподілу.
7. Врахування дифузії екситонів у моделі гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів дозволяє коректно описувати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2 та CaF_2 з різним середнім розміром наночастинок і опосередкованими методами визначати довжину дифузії автолокалізованих екситонів у таких матеріалах, які складають ~15 нм та ~18 нм.
8. Модель гасіння люмінесценції наночастинок з врахуванням дифузії дірок, використана для аналізу кривих кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції у кристалах та наночастинках BaF_2, дозволяє оцінити довжину дифузії дірок в 5p Ba^{2+} остовній зоні. Оцінена довжина дифузії остовних дірок для наночастинок BaF_2 складає ~3 нм. Запропонований підхід до аналізу часових параметрів наночастинок різного розміру у порівнянні з монокристалом може бути використаний для оцінки довжини дифузії остовних дірок в інших матеріалах, що виявляють остовно-валентну люмінесценцію.

Результати досліджень, представлених у даному розділі, опубліковано у роботах [128, 132, 133].

3 РОЗДІЛ 3. ПОЛІСТИРОЛЬНІ КОМПОЗИТИ З ВКРАПЛЕНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЄЮ В ОБЛАСТІ ПОГЛИНАННЯ МАТРИЦІ ТА АКТИВАТОРІВ

У попередньому розділі показано, що інтенсивність люмінесценції є функцією розміру наночастинок. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок стає зрозумілою, якщо проаналізувати стадії та механізми сцинтиляційного процесу. Зважаючи на малі розміри наночастинок та співмірні з ними характерні розміри міграційних процесів у наносцинтиляторах, кожна стадія сцинтиляційного процесу характеризується своїми критичними параметрами. На стадії електрон-електронного розсіювання критичним параметром є довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$. Для випадку електрон-фононної взаємодії (етап міграції вільних носіїв заряду) критичним параметром є довжина термалізації електронів $l_{e,th}$, на етапі міграції електронних збуджень – довжина дифузії екситонів L. Тому для успішного використання люмінесцентних наночастинок як матеріалу для детекторів йонізуючого випромінювання, необхідно враховувати всі три обмежувальні фактори, пов’язані з їх розміром.

Якщо розмір наночастинки менший за довжину вільного пробігу, довжину термалізації електронів чи дифузійну довжину екситонів, то в люмінесценції наночастинок спостерігається різке зменшення її інтенсивності та, у ряді випадків, зміна часу загасання люмінесценції через безвипромінювальну релаксацію екситонів на поверхні наночастинок.

Як вже зазначалось у попередніх розділах, у всіх випадках зі зменшенням розміру наночастинок їх люмінесценція гаситься. Однак, якщо помістити такі наночастинки у полімер з люмінесцентними домішками, то електрони, які вилітають з наночастинок, будуть його збуджувати. У такому композиті – полімерному сцинтиляторі з вкрапленими наночастинками, можна отримати

люмінесценцію навіть від тих електронів, які покинули наночастинки. Електрони можуть ефективно захоплюватись полімерним сцинтилятором і давати швидку люмінесценцію, яка за часом загасання буде відповідати константі часу загасання полімерного сцинтилятора без наночастинок. З другої сторони поглинаюча здатність полімерного сцинтилятора з вкрапленими наночастинками буде суттєво більшою за поглинаючу здатність полістирольного сцинтилятора без наночастинок, оскільки ефективний атомний номер Z_{eff} полістирольного композиту є значно більший за Z_{eff} люмінесцентного полістиролу без наночастинок.

При введенні наночастинок у полістирол можливі різні процеси обміну енергії між полістиролом і наночастинками, між наночастинкою та полістиролом. У цій роботі ми обмежились випадком передачі енергії від наночастинки до полістирольного сцинтилятора.

Передача енергії збудження рентгенівського випромінювання від наночастинок до полістирольної матриці передбачає наступні механізми:

- безвипромінювальну резонансну передачу енергії від наночастинок до полістиролу або його активаторів (n-терфеніл та POPOP);
- перепоглинання випромінювання наночастинок полімерною матрицею;
- збудження полімерної матриці електронами, які вилітають з наночастинки за механізмом фотоефекту.

Залежно від спектрального положення смуг поглинання полістиролу та його активаторів і смуг випромінювання наночастинок можна виділити 3 випадки (див. рис. 3.1), за яких має місце перенесення енергії від наночастинки до полістирольної матриці:

а) смуга випромінювання наночастинки (NP) перекривається зі смугою поглинання полістиролу (PS) (рис.3.1а);
б) смуга випромінювання наночастинки NP перекривається зі смугою поглинання активатора (рис. 3.1б);

в) наночастинки не мають люмінесценції ні в області поглинання полістиролу, ні активаторів, але можуть емітувати електрони під дією рентгенівського випромінювання за механізмом фотоефекту (рис.3.1в).

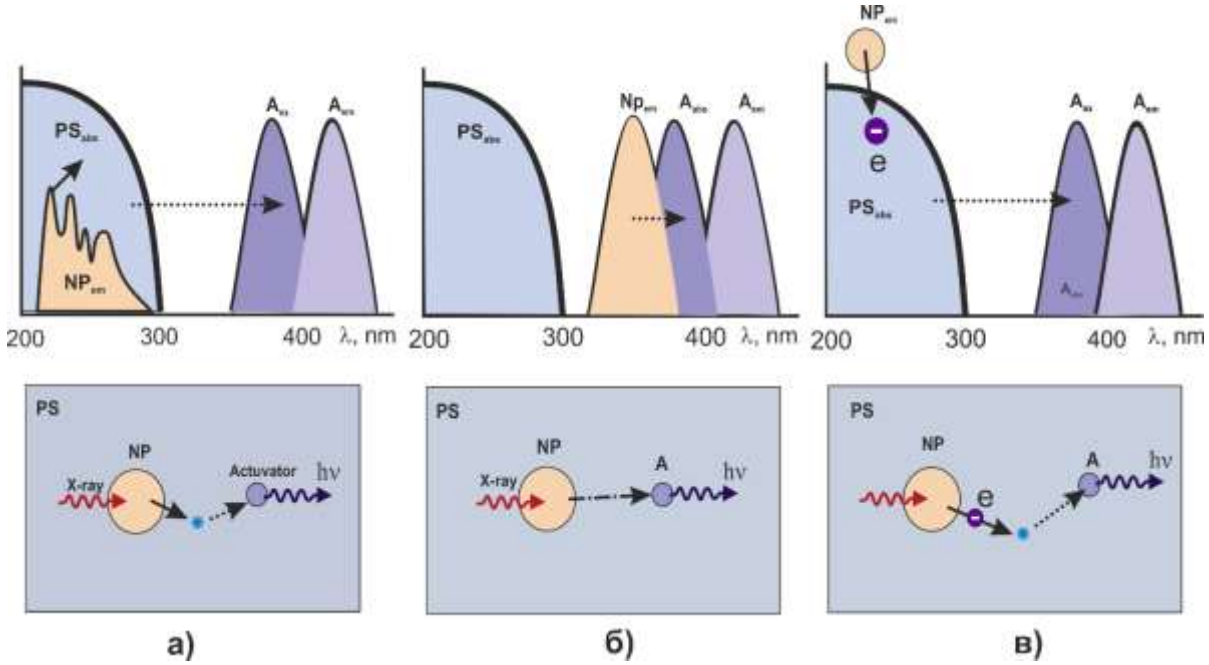


Рисунок 3.1. Спектральне положення смуг поглинання та випромінювання: а) смуга випромінювання наночастинки (NP) перекривається зі смугою поглинання полістиролу (PS); б) смуга випромінювання наночастинки NP перекривається зі смугою поглинання активатора A; в) нелюмінесцентні наночастинки NP.

У цьому розділі розглядаються спектрально-кінетичні характеристики люмінесценції композитів з вкрапленими наночастинками, які володіють власною або домішковою люмінесценцією, спектральний діапазон якої перекривається з смугою поглинання полістиролу та активатора.

3.1 Люмінесценція полістиролу за рентгенівського збудження

Зважаючи на те, що люмінесценція полістирольного композиту з вкрапленими неорганічними наночастинками може залежати від властивостей полістирольної матриці, ми дослідили люмінесцентні характеристики полістирольної матриці без наночастинок.

На рис. 3.2 представлено спектр люмінесценції полістиролу при його збудженні в області максимуму поглинання [26] ($\lambda_{зб}$ = 255 нм) за кімнатної температури. Спостерігається безструктурна смуга люмінесценції малої інтенсивності з максимумом в околі 325 нм, яка приписується випромінюванню залишкового стиролу. Вважається, що чистий полістирол майже не випромінює. Це є результатом того, що збуджені стани молекул (екситони) ефективно мігрують до поверхні, до розпадаються безвипромінювально. Тому для візуалізації екситонів у полістирол додають люмінесцентну домішку n-терфеніл. Полістирол (екситони) за резонансним механізмом передає люмінесцентній домішці поглинуту енергію. Квантовий вихід n-терфінілу у полістиролі близький до одиниці.

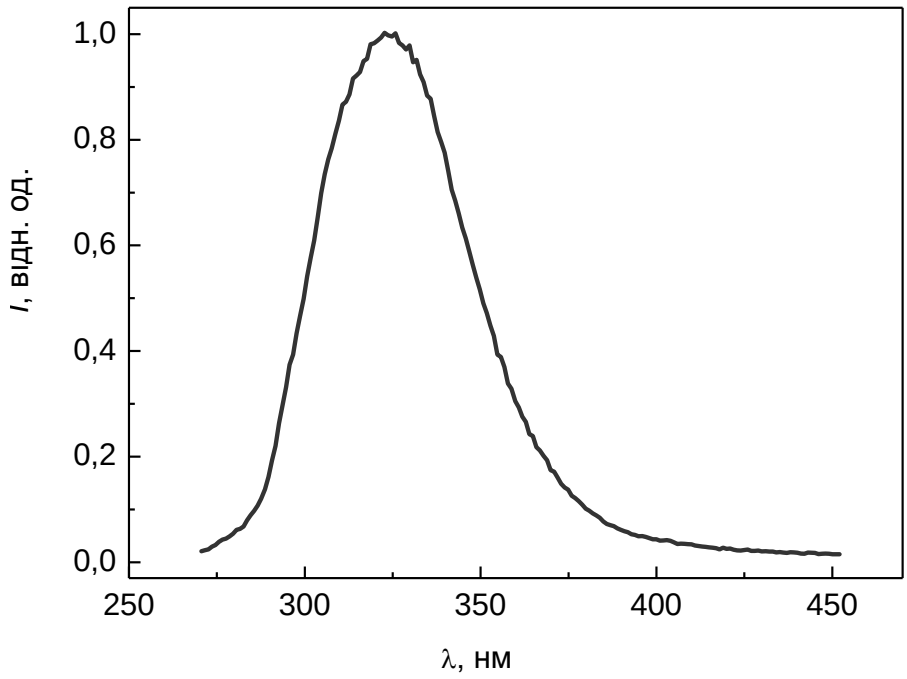


Рисунок 3.2. Спектри люмінесценції полістиролу за збудження в області максимуму його поглинання ($\lambda_{зб}$ = 255 нм).

Необхідною передумовою реалізації резонансного механізму є перекриття смуги випромінювання полістиролу та смуги поглинання n-терфенілу (рис. 1.6.) [26]. Зазвичай концентрація n-терфінілу у люмінесцентному полімері становить 1-5 ваг.%. За цих концентрацій,

зважаючи, що смуги поглинання та випромінювання n-терфінілу частково перекриваються, мало б спостерігатись гасіння люмінесценції через перепоглинання. Щоб уникнути сенсибілізації, у люмінесцентний полістирол вводять домішку POPOP, яка одночасно виконує роль зміщувача спектра випромінювання в область максимальної чутливості фотопомножувача. Тому за матрицю у полістирольних композитах використовують люмінесцентний полістирол з домішкою n-терфінілу (максимум випромінювання на 350 нм) та зміщувачем спектра POPOP (максимум випромінювання на 420 нм).

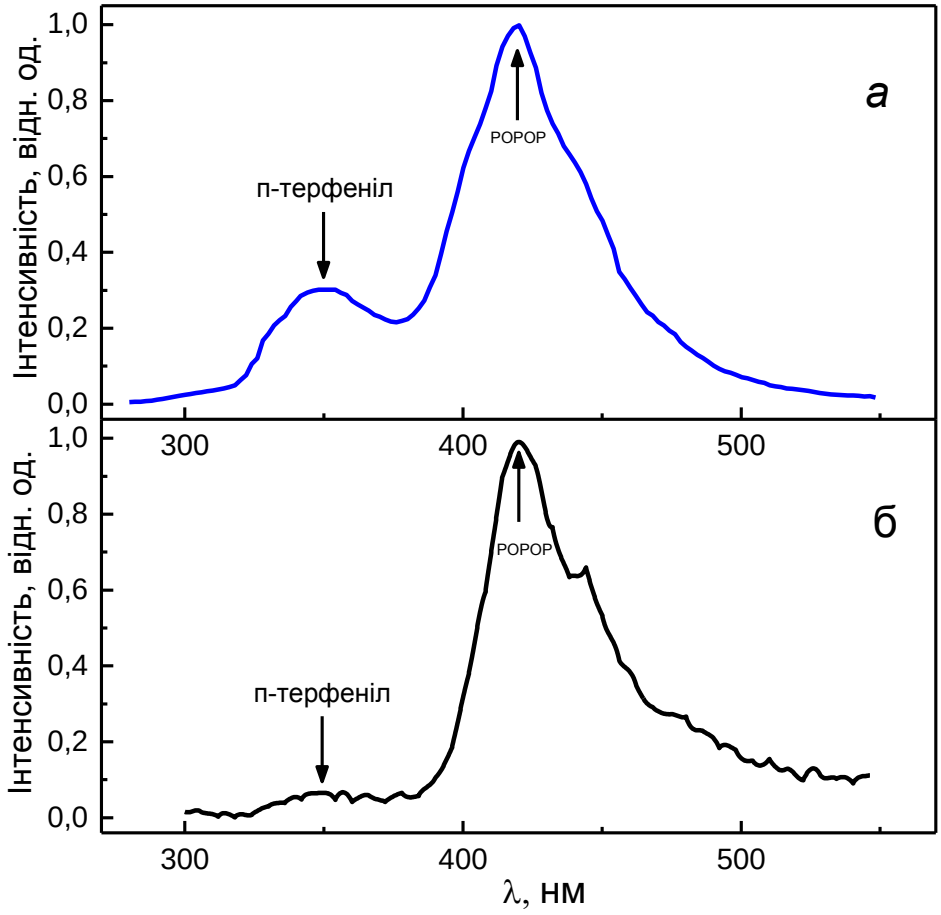


Рисунок 3.3. Спектри рентгенолюмінесценції люмінесцентного полістиролу різної товщини: 0,3 мм (*а*) та 2 мм (*б*). T = 300 К.

На рис. 3.3 показано залежність кривих рентгенолюмінесценції полістиролу від товщини плівки. Для тонких плівок у спектрі люмінесценції полістиролу спостерігаються два максимуми випромінювання на 350 та 420 нм,

що відповідають максимумам смуг люмінесценції n-терфенілу та POPOP (рис.3.3а). У товстих зразках відсутній пік на 350 нм (рис.3.3б). Це пов'язано з тим, що у товстих плівках випромінювання люмінесцентної домішки n-терфініл встигає перепоглинутися POPOP. У тонких зразках частина енергії, що випромінюється n-терфінілом, не встигає перепоглинутися POPOP, оскільки його на порядок менше, ніж n-терфінілу. Через це спостерігаються обидва піки, що відповідають випромінюванню і POPOP, і n-терфенілу.

За оптичного збудженні смуги на 350 і 420 нм, що відповідають випромінюванню активаторів полістиролу n-терфінілу та POPOP, мають близькі часи загасання 1,0 та 1,3 нс, відповідно. У випадку збудження рентгенівськими квантами спектри випромінювання на ділянках максимумів смуг виділялись монохроматором зі спектральною шириною 8 нм. Криві загасання цих смуг наведені на рис. 3.4. Ці смуги демонструють близькі часи загасання ~2,9 та ~3,0 нс, відповідно .

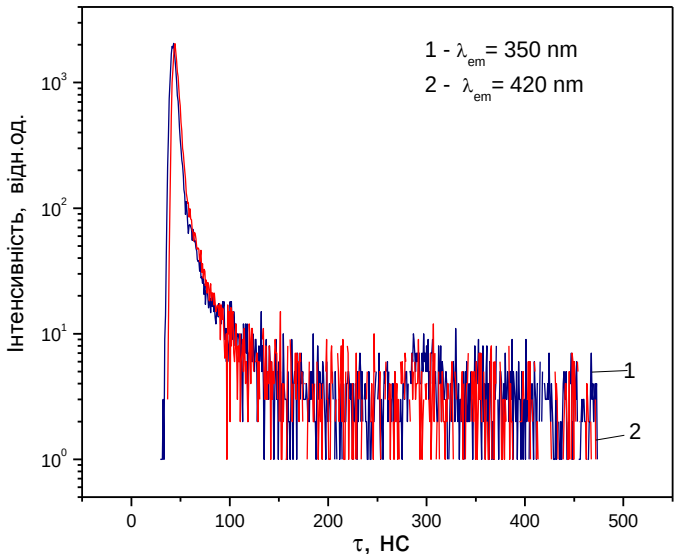


Рисунок 3.4. Кінетика загасання n-терфінілу (крива 1) та POPOP (крива 2) у полістиролі за рентгенівського збудження.

Враховуючи близькі значення часових констант n-терфінілу та POPOP 1,0 та 1,3 нс у випадку оптичного збудження; та часи загасання близько 3 нс для обидвох смуг у випадку рентгенівського збудження за тривалість збуджуючого рентгенівського імпульсу ~2 нс, дослідження часових параметрів

випромінювання нанокомпозиту проводили, записуючи кінетику загасання люмінесценції, спектрально виділяючи обидві смуги.

Полістирольний сцинтилятор, для якого властива негігроскопічність, має високу швидкодію (~3 нс). Недоліком пластмасових сцинтиляторів є їх мала поглинаюча здатність відносно йонізуючого електромагнітного випромінювання та нейтронів. Збільшення поглинаючої здатності може бути досягнуто за рахунок використання нанокомпозитів, що представляють собою полімерну матрицю із вкрапленими неорганічними наночастинками. Ці об'єкти будуть предметом вивчення у наступних пунктах розділу, де буде продемонстровано зростаючу ефективність детектування йонізуючого випромінювання такими композитами у випадку їх наповнення неорганічними наночастинками.

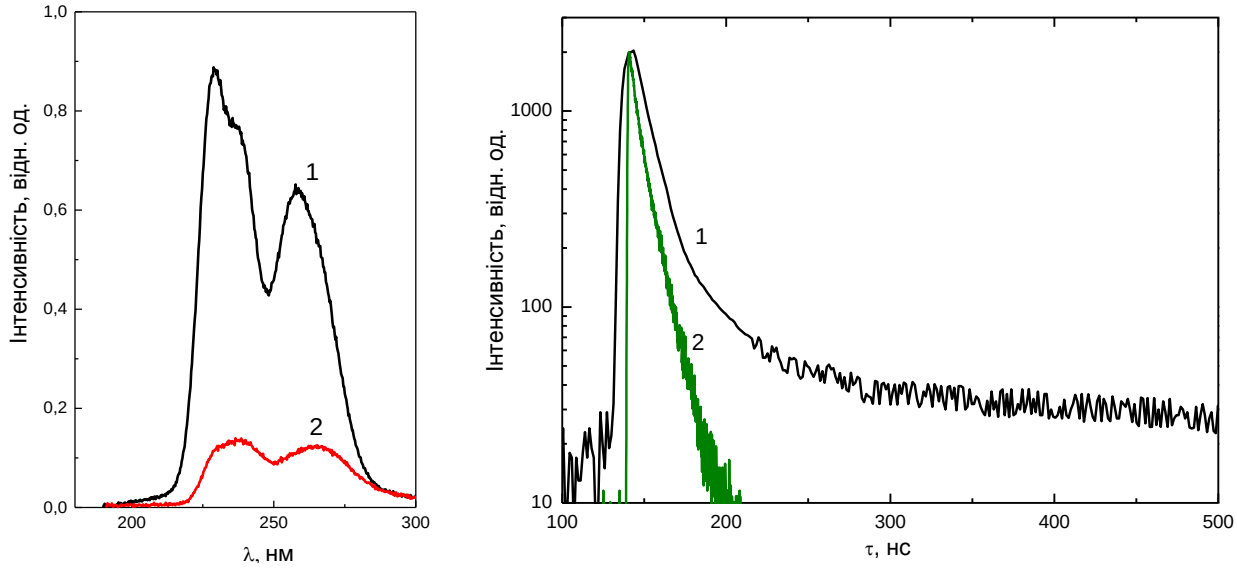
3.2 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr.

Розглянемо випадок, коли смуга випромінювання наночастинок перекривається зі смугою поглинання полістирольної матриці (рис. 3.1а). За таких умов можна очікувати, що енергія рентгенівського випромінювання, поглинута неорганічними наночастинками, буде ефективно передавитись безпосередньо до полістирольної матриці. Для реалізації цього випадку було вибрано $LaPO_4$, легований йонами празеодиму. Іони Pr^{3+} в матриці $LaPO_4$ випромінюють в діапазоні 220 – 285 нм завдяки 5d - 4f випромінювальним переходам (рис. 3.2а).

Наночастинки $LaPO_4$:Pr були синтезовані за допомогою методу гомогенної нуклеації з водних розчинів відповідних солей і мали середній розмір 8 нм. Особливості отримання наночастинок, методика виготовлення композитних полімерних зразків приведені в додатках Б та В.

Відомо [12], що невідпалені наночастинки $LaPO_4$-Pr володіють гексагональною симетрією кристалічної гратки (просторова група $P6_222$), а

відпалені з розміром $a \geq 16$ нм – граткою моноклінної симетрії (просторова група $P2_1/c$). Моноклінною симетрією володіють мікрокристали $LaPO_4$. Невідпалені наночастинки мали середній розмір 8 нм, відпалені за температури 900°С – 50 нм.



а) б)

Рисунок 3.5. а) Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr з розмірами 8 (крива 2) і 40 нм (крива 1); б) – кінетика загасання люмінесценції у випадку рентгенівського збудження (крива 1) та за оптичного збудження з $\lambda_{зб} = 180$ нм (крива 2) наночастинок $LaPO_4$-Pr з розміром 8 нм.

Люмінесценція 5d - 4f іонів Pr^{3+} в мікрокристалах та наночастинках за оптичного збудження вивчалась в [86, 145]. Виявилось, що особливості, властиві для випадку оптичного збудження, характерні і для спектрів 5d - 4f випромінювальних переходів в наночастинках у випадку рентгенівського збудження. При температурі 300 К спектр випромінювання наночастинки з розміром $a \geq 16$ нм містить смуги люмінесценції з часом загасання $\tau \approx 12$ нс (рис.3.5б, крива 1), який близький до константи загасання у випадку оптичного збудження $\tau \approx 8$ нс (рис. 3.5б, крива 2). Наночастинки $LaPO_4$-Pr з розміром $a \leq 16$ нм мають тетрагональну симетрію, а 5d - 4f смуги дещо зміщені у сторону довгих довжин хвиль і розміщені при 230 та 260 нм (рис. 3.5а, крива 2). Зростання часу загасання 5d - 4f люмінесценції йонів Pr^{3+} в $LaPO_4$-Pr при збудженні Х-променями порівняно з оптичним збудженням можуть бути

зумовлені процесами захоплення та звільнення вільних носіїв заряду пастками. Зазначимо, що аналогічна ситуація спостерігалася в люмінофорі $LiYP_4O_{12}:Ce^{3+}$. При переході від оптичного до рентгенівського збудження у $LiYP_4O_{12}:Ce^{3+}$ зростання часу загасання зумовлене часом, необхідним для міграції вільних носіїв до центрів Ce^{3+} [146, 147].

Положення 5d - 4f смуг добре узгоджується із спектром поглинання полістиролу, який інтенсивно поглинає для $\lambda \leq 295$ нм [26, 148]. Перекриття фундаментального поглинання полістиролу та 5d - 4f смуг випромінювання іонів Pr^{3+} в $LaPO_4$ є обов'язковою умовою для передачі енергії від іонів Pr^{3+} до полістиролу.

Додавання наночастинок $LaPO_4$-Pr в полістирольний сцинтилятор призводить до суттєвого збільшення інтенсивності рентгенолюмінесценції (рис.3.6) [149]. Так, для зразка зі вмістом наночастинок 7 ваг.% та товщиною 2 мм інтенсивність люмінесценції зростає в 4 рази, а для зразка із вмістом 20 ваг.% – в 7 разів (таблиця 3.1). Для порівняння вказано світловихід відомого неорганічного сцинтилятора – порошку BaF_2 тієї ж товщини, що і плівка з люмінесцентного полістиролу без наночастинок.

Таблиця 3.1. Порівняння інтенсивності рентгенолюмінесценції композитів на основі полістиролу, наповненого наночастинками $LaPO_4$:Pr

Зразок	Відносний світловихід
Люмінесцентний полістирол	1,0
Люмінесцентний полістирол + $LaPO_4$-Pr (7 ваг.%)	4,0
Люмінесцентний полістирол + $LaPO_4$-Pr (20 ваг.%)	6,7
BaF_2 (порошок)	15,7

Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок однакової товщини 0,3 мм із вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру показано на рис. 3.7. Спектр містить дві смуги із максимумами на 350 та 420 нм, що відповідають свіченню люмінесцентної домішки полістиролу n-терфінілу та зміщувача спектру POPOP [26], відповідно. Тобто спектри рентгенолюмінес

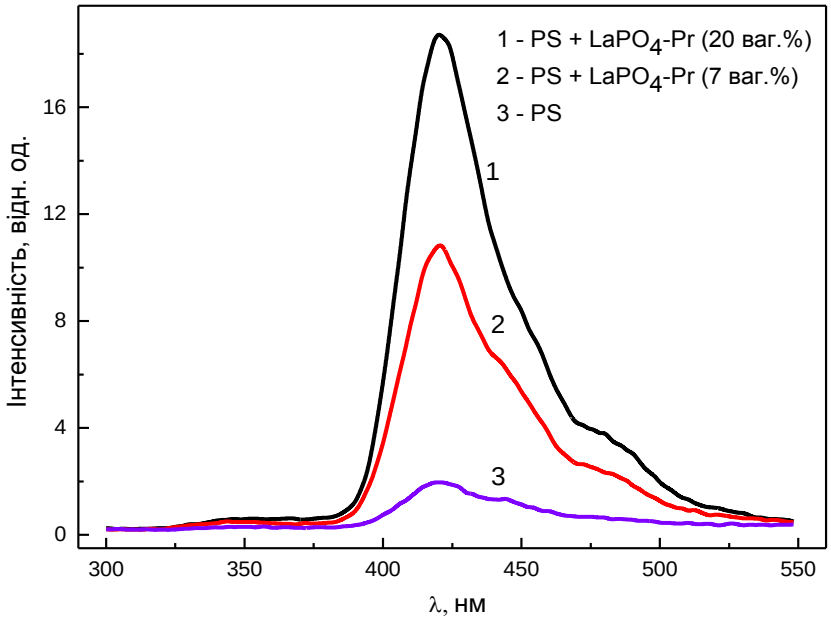


Рисунок 3.6. Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастиноками $LaPO_4$-Pr. 1 – композит із вмістом наночастинок $LaPO_4$-Pr (20 ваг.%), 2 – композит із вмістом наночастинок $LaPO_4$-Pr (7 ваг.%); 3 – сцинтиляційний полістирол без наночастинок. Товщина 2 мм.

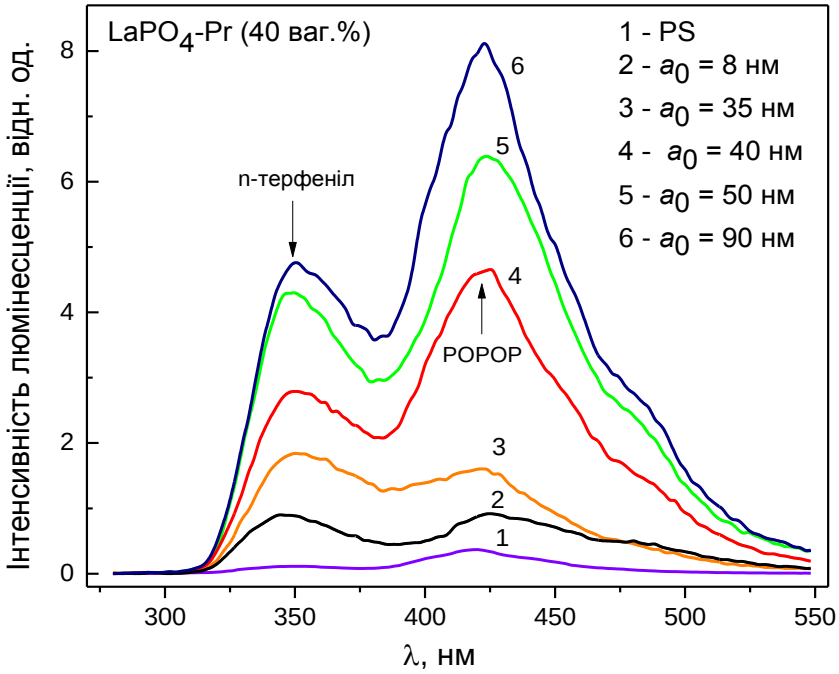


Рисунок 3.7. Спектри люмінесценції плівкових полістирольних композитів, наповнених наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру (криві 2-6) та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1) при збудженні рентгенівським випромінюванням з середньою енергією E = 23 кеВ. Криві: 1 – полістирольний сцинтилятор без наночастинок, 2 – a = 8 нм, 3 – a = 35 нм, 4 – a = 40 нм, 5 – a = 50 нм, 6 – a = 90 нм. Товщина плівок 0,3 мм, концентрація наночастинок – 40 ваг.%.

ценції полістирольного нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr (криві 2-6) за своєю формою практично повністю відтворюють спектр випромінювання полістирольного сцинтилятора без наночастинок (крива 1), який формується люмінесценцією n-терфенілу (смуга з максимумом на 350 нм) та POPOP (смуга з максимумом на 420 нм) (рис. 3.1а). Світловихід полістирольного плівкового нанокомпозиту з 90 нм наночастинками $LaPO_4$-Pr (40 ваг.%) зростає у 30 разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок.

Рис. 3.8 демонструє кінетику загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки $LaPO_4$-Pr різного розміру. Крива 4 суттєво відрізняється від решти кривих значно більшим часом загасання, який скрадає ~12 нс і відповідає наночастинкам з розміром ~90 нм. Як зазначалось вище, час 12 нс характерний для константи загасання 5d-4f люмінесценції йонів Pr в кристалах $LaPO_4$ за збудження рентгенівськими квантами. Починаючи з розміру наночастинок 50 нм і менше, час загасання люмінесценції суттєво (на порядок) скорочується і становить ~3 нс. Цей час загасання відповідає люмінесценції полістирольного сцинтилятора, який не містить наночастинок.

Поглинання рентгенівського кванту за механізмом фотоефекту приводить до генерації дірки на глибоких рівнях іонів наночастинки та високоенергетичних електронів (первинних електронів), кінетична енергія яких дорівнює різниці енергій поглинутого кванта та енергії іонізації йона. Остання залежить від оболонки, з якої був вибитий первинний фотоелектрон. Високоенергетична дірка за рахунок Оже-процесів та рентгенівського характеристичного випромінювання релаксує у валентну зону та локалізується у вигляді V_k-центру. Довжина вільного пробігу дірки до локалізації ([10], п.2.2.4) складає декілька нанометрів. Електрон з кінетичною енергією $E > E_g$ (E_g = 8,6 еВ – ширина забороненої зони $LaPO_4$) у зоні провідності зазнає електрон-електронного розсіяння, а електрон з $E < E_g$ – електрон-фононного. Довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ залежить від його початкової кінетичної енергії та визначається універсальною кривою розсіяння електронів

[150]. Вторинний електрон втрачає свою енергію до моменту, коли його кінетична енергія не буде дорівнювати тепловій енергії гратки. Шлях, який при цьому проходить електрон, визначає довжину термалізації електрона $l_{e,th}$ і для $LaPO_4$ складає приблизно 40 нм [98].

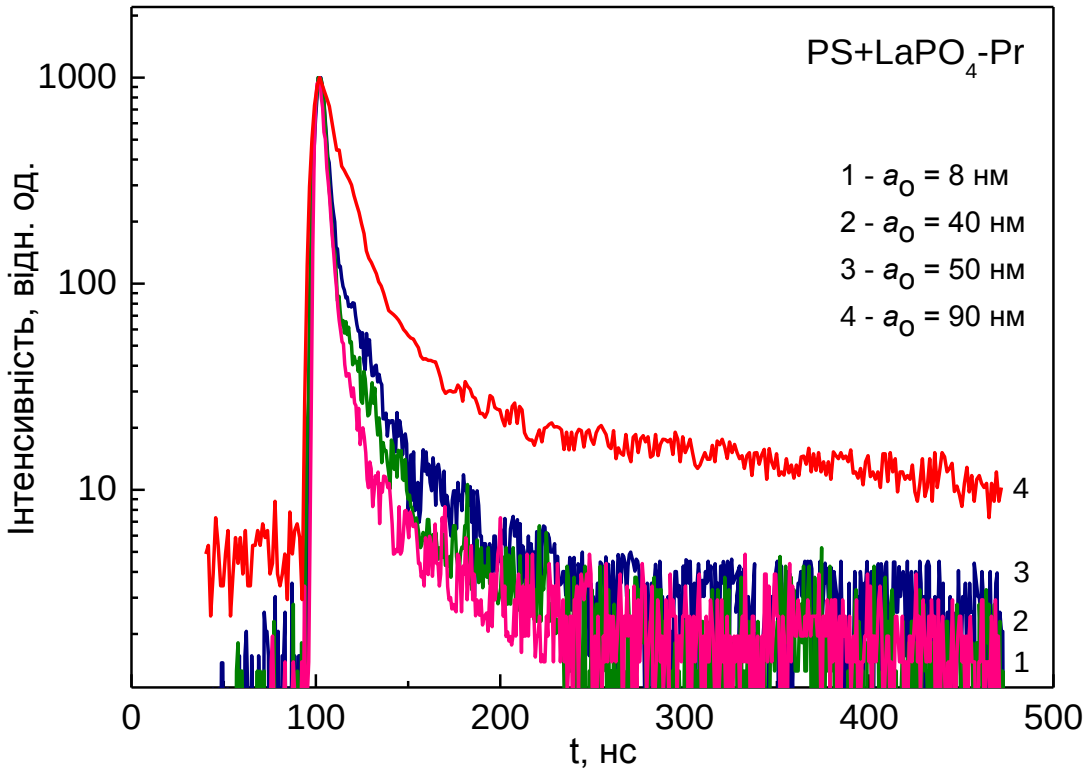


Рисунок 3.8. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки $LaPO_4$-Pr різного розміру. Криві 1 – 8 нм; 2 – 40 нм; 3 – 50 нм; 4 – 90 нм.

Процес люмінесценції йонів празеодиму в умовах рентгенівського збудження проходить за рекомбінаційним механізмом. Спочатку проходить рекомбінація дірки, яка знаходиться у валентній зоні, з іонами Pr^{3+} ($Pr^{3+} + h = Pr^{4+}$). Як вже зазначалось, довжина вільного пробігу дірки мала – декілька нанометрів [98], що менше за розмір наночастинки. Однак наступна рекомбінація електрона з іоном Pr^{4+} ($Pr^{4+} + e = Pr^{3+}* = Pr^{3+} + h\nu$) відповідальна за розмірні ефекти в рентгенолюмінесценції йонів празеодиму. Як вже зазначалось, довжина вільного пробігу електронів залежить від їх кінетичної енергії і може сягати десятків нанометрів [98]. Наступний крок – це передача

енергії збудження від іонів празеодиму до полістирольної матриці, яка може відбуватися безвипромінювально або випромінювально за рахунок перепоглинання. Для передачі енергії за обидвома механізмами необхідною є умова резонансу між енергією випромінювання іонів та енергією поглинальних переходів органічних молекул матриці. У нашому випадку частина смуги випромінювання йона празеодиму (230-260 нм) попадає в область поглинання полістиролу [148], і через це зі збуджених станів празеодиму можлива передача енергії збудження до матриці шляхом перепоглинання. Для реалізації передачі енергії безвипромінювальним шляхом за резонансним механізмом необхідно, щоб віддаль між донором (іоном празеодиму) та акцептором (молекулами полістирольної матриці) була у межах декількох нанометрів. Йони празеодиму знаходяться в наночастинках, розмір яких складає десятки нанометрів. Тому частка домішкових іонів празеодиму, які знаходитимуться від молекул полістиролу на віддалі декількох нанометрів для безвипромінювальної передачі енергії, є незначна. Через це обґрунтованим виглядає твердження про те, що основний механізм передачі енергії від празеодиму до полістиролу є випромінювальним і здійснюється шляхом перепоглинання завдяки перекриттю областей випромінювання іонів празеодиму та поглинання полістиролу.

Чи реалізується цей механізм, можна судити з аналізу кінетики загасання люмінесцентних кривих композиту. Власний час загасання люмінесценції домішок полістиролу n-терфенілу та POPOP ($\tau \sim 3$ нс) на порядок менший за такий для іонів празеодиму в наночастинках $LaPO_4$-Pr ($\tau \sim 12$ нс). За таких умов кінетика загасання люмінесценції полістирольного сцинтилятора з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr повинна відтворювати кінетику рентгенолюмінесценції іонів празеодиму. Власне це спостерігається для плівкового композиту з наночастинками $LaPO_4$-Pr розміром ~90 нм (рис.3.5, крива 4). Час загасання полістирольного нанокомпозиту з великими наночастинками становить близько 12 нс. Такий час загасання люмінесценції є властивий для 5d-4f-випромінювання іонів Pr^{3+}. Тому є підстави припустити, що у полістирольному композиті з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr з

середнім розміром 90 нм переважає випромінювальний механізм передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Тобто реалізується випромінювальний канал передачі енергії від наночастинок по полістирольної матриці шляхом перепоглинання нею свічення наночастинок $LaPO_4$-Pr.

Криві загасання рентгенолюмінесценції плівкового композиту з розмірами наночастинок 50 нм і менше містять окрім повільної компоненти з часом загасання близько 12 нс швидку компоненту з часом загасання ~3 нс. Час загасання ~3 нс характерний для люмінесценції полістиролу без наночастинок. Важливим є те, що за зменшення розмірів наночастинок інтенсивність рентгенолюмінесценції плівкового композиту зменшується (рис.3.9, крива 2), однак менше, ніж в наночастинках $LaPO_4$-Pr відповідного розміру (крива 1). Спостережувану якісну (на порядок) зміну часу загасання можна пояснити, врахувавши співвідношення між довжиною вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, довжиною термалізації електронів $l_{e,th}$ та розмірами a наночастинок.

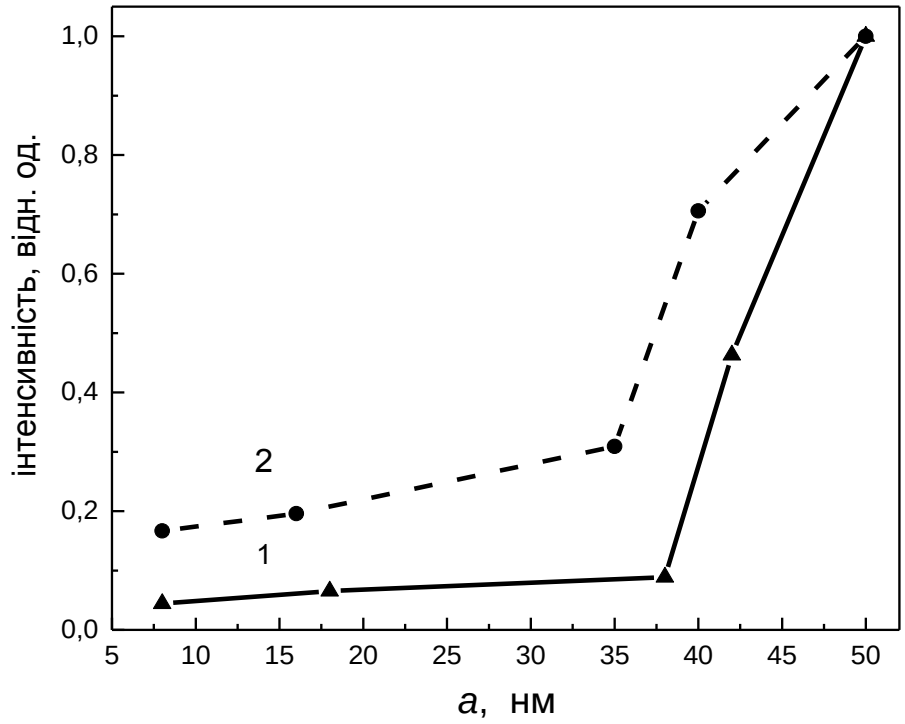


Рисунок 3.9. Залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr від їх розмірів a (крива 1) та плівкових композитів із вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру (крива 2).

Поглинання іонізуючого випромінювання у полістирольного нанокомпозиті неоднорідне. Під дією рентгенівського випромінювання відбувається звільнення фотоелектронів. Ефективне зарядове число Z_{eff} неорганічної наночастинки є значно більшим за Z_{eff} органічної матриці. Відповідно основна частина енергії йонізуючого випромінювання поглинається в наночастинках. Довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ високоенергетичного фотоелектрона може бути визначена з універсальної кривої електрон-електронного розсіювання. Для фотоелектронів з енергією 23 кеВ довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ складає ~20 нм [10]. Як вже зазначалось, оцінена довжина термалізації в $LaPO_4$-Pr становить ~40 нм [98].

Довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ і частково довжина термалізації електрона $l_{e,th}$ задають товщину шару наночастинки, з якого фотоелектрони можуть виходити за її межі і спричинювати люмінесценцію полістирольної матриці. Якщо розмір наночастинки $LaPO_4$-Pr є співмірний або менший за $l_{e,e}$, то енергія збудження іонізуючого випромінювання буде переважно передаватися до полістирольної матриці шляхом емісії електронів з наночастинок $LaPO_4$-Pr. Відповідно фотоелектрони не будуть рекомбінувати з центрами випромінювання всередині наночастинок $LaPO_4$-Pr і люмінесценція іонів празеодиму в наночастинках розміром 50 нм і менше буде гаситися (рис. 3.7, крива 2). За таких умов час загасання сцинтиляційного імпульсу буде коротким (~3 нс), оскільки він визначатиметься виключно люмінесцентно-кінетичними властивостями органічної складової композиту. Тому наявність швидкої компоненти (рис. 4, криві 1-3), яка відтворює параметри кінетики полістиролу, відповідає збудженню полістиролу електронами, емітованими з наночастинки за механізмом фотоефекту.

За зменшення розмірів наночастинок $LaPO_4$-Pr вклад повільної компоненти суттєво зменшується: при розмірі 50 нм він складає 10%; при 8 нм – 1 %. Натомість основною стає швидка компонента з часом загасання ~3 нс, притаманна кінетиці загасання полістирольного сцинтилятора. Тобто передача енергії збудження безвипромінювальним шляхом унаслідок

зовнішнього фотоефекту (вильоту електронів із неорганічних частинок під дією рентгенівського випромінювання) є домінуючою для наночастинок, менших за 50 нм.

3.3 Рентгенолюмінесценція полістирольного нанокомпозиту із вкрапленими частинками SrF_2

У попередньому параграфі було розглянуто механізми трансформації електронних збуджень у композитному люмінесцентному матеріалі з вкрапленими неорганічними наночастинками $LaPO_4$-Pr на основі полістиролу. Особливістю композиту було те, що домішкова люмінесценція йонів Pr^{3+} (220 – 285 нм) у $LaPO_4$ перекривається з областю поглинання полістирольної матриці (<290 нм) (рис. 3.1а). За таких умов зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції нанокомпозиту порівняно з люмінесцентним полістиролом без наночастинок зумовлено передачею енергії від наночастинок до полістиролу двома каналами – безвипромінювальним (виліт електронів за межі наночастинки) та випромінювальним (перепоглинання свічення йонів Pr^{3+} полістирольною матрицею).

Розглянемо тепер випадок, коли область люмінесценції наночастинок перекривається зі смугою поглинання активатора полістиролу n-терфенілу (рис. 3.1б). Є низка діелектричних матеріалів – зокрема SrF_2, CaF_2, BaF_2, які відповідають цій умові. Почнемо досліджувати трансформацію поглинутої енергії у таких композитах починаючи зі SrF_2. SrF_2 цікавий також тим, що для монокристалів SrF_2 виявлено високі показники сцинтиляційного світловиходу.

Методика отримання полістирольних плівкових зразків з вкрапленими наночастинками приведена в додатках Б та В.

Ширина забороненої зони кристала SrF_2 складає E_g = 11,3 еВ [72]. За збудження квантами в області оптичного створення екситонів (10,2 еВ) наночастинки SrF_2 виявляють спектри люмінесценції (рис. 2.10а) [104], подібні за структурою до спектрів їхніх об’ємних аналогів [127]. Спектри складаються з широкої смуги випромінювання АЛЕ з максимумом в області

$\lambda_{люм}$ = 305 нм, яка знаходиться у спектральному інтервалі від 210 нм до 450 нм. Подібна картина спостерігається за рентгенівського збудження (рис. 2.10б). В обох випадках зі зменшенням розміру люмінесценція наночастинок SrF_2 гаситься. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок за синхротронного та рентгенівського збудження представлено на рис. 2.10в. Гасіння люмінесценції зі зменшенням розміру частинок носить пороговий характер, однак є слабшим, ніж за рентгенівського збудження.

Спектри люмінесценції сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з вбудованими наночастинками SrF_2 за рентгенівського збудження з середньою енергією 23 кеВ представлено на рис.3.10 [151]. Їх формують дві смуги люмінесценції з максимумами при 350 і 425 нм, які відповідають свіченню n-терфенілу та POPOP, відповідно.

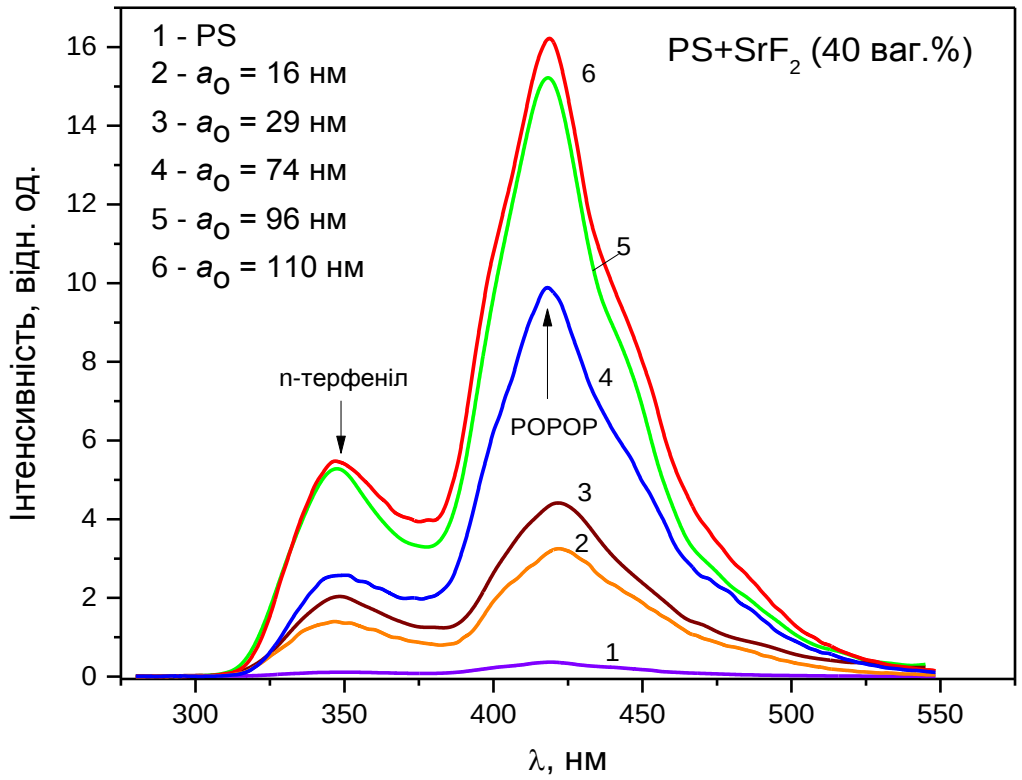


Рисунок 3.10. Залежність інтенсивності люмінесценції сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з наночастинками SrF_2 за рентгенівського збудження з середньою енергією E = 23 кеВ від розмірів наночастинок: 2 – 16 нм, 3 – 29 нм, 4 – 74 нм, 5 – 96 нм, 6 – 110 нм. 1 – полістирольна плівка без наночастинок. Концентрація наночастинок дорівнювала 40 ваг.%, товщина плівок –0,3 мм.

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів вкрапленими наночастинками SrF_2 різного з розміру представлена на рис.3.11. Звертають на себе увагу наявність швидкої та повільної компонент для великих наночастинок з середнім розміром 74 - 110 нм (криві 3-5) та ідентичність констант загасання для полістирольного композиту з крупними наночастинками до часів загасання, які демонструють наночастинки SrF_2 з розміром 110 нм (крива 6) та монокристал SrF_2 (крива 7). Так, для наночастинок з середнім розміром 105 нм у сцинтиляційному імпульсі (крива 5) присутні швидка та повільна компоненти загасання із часовими константами ~2,8 нс та ~620 нс. Константа швидкої компоненти загасання люмінесценції композиту

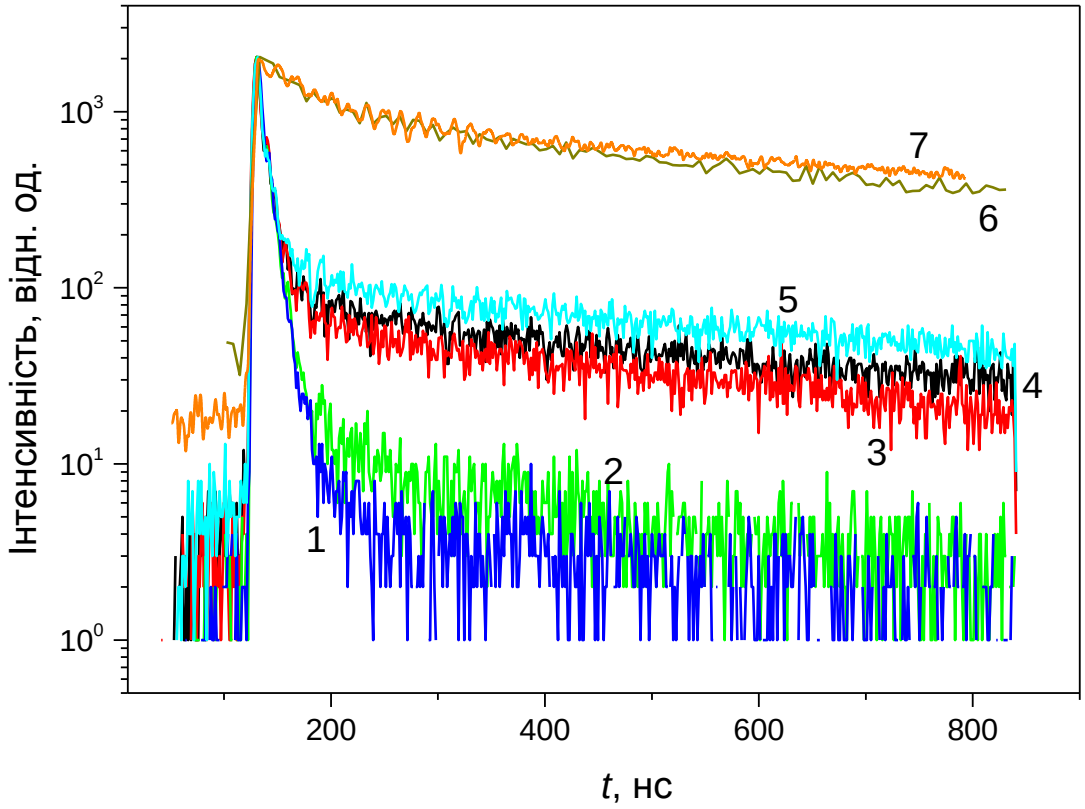


Рисунок 3.11. Залежність кінетики загасання люмінесценції полістирольних композитів від розмірів вкраплених наночастинок SrF_2 (40 ваг.%): 2 – 16 нм, 3 – 29 нм, 4 – 74 нм, 5 – 96 нм, 6 – 110 нм, 1 – кінетика загасання люмінесценції люмінесцентного полістиролу. 7 – кінетика загасання люмінесценції монокристала SrF_2. Товщина плівок становила 0,3 мм.

відповідає константі загасання полістирольного сцинтилятора. Повільна відповідає часу випромінювальної анігіляції автолокалізованого екситону у

вигляді V_k+e, який випромінює у смузі із максимумом при 305 нм [126, 127]. Наявність різних параметрів загасання люмінесценції може свідчити про декілька механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці.

Смуга випромінювання автолокалізованого екситону в SrF_2 [104, 105] узгоджується зі смугою поглинання активатора полістиролу – n-терфенілу [26]. Час загасання повільної компоненти відповідає константі загасання монокристалу SrF_2 у випадку перепоглинання свічення автолокалізованого екситону матрицею композиту – люмінесцентним полістиролом. Через це повільна компонента відповідає випромінювальному характеру передачі енергії від наночастинок до полістиролу. Швидка компонента відтворює параметри кінетики полістиролу і може бути зумовлена збудженням полістиролу електронами, емітованих із наночастинки.

Розглянемо, як залежать інтенсивності швидкої та повільної компонент загасання люмінесценції полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками SrF_2 від розмірів наночастинок (рис.3.12). Інтенсивність повільної компоненти суттєво зменшується при скороченні розмірів наночастинок, тоді як швидка компонента має тенденцію до невеликого зростання.

Як і у випадку з наночастинками, спостережувані спектрально-кінетичні параметри люмінесценції нанокомпозитів та залежності їх інтенсивності від розмірів наночастинок можуть бути пояснені на основі співвідношення між довжиною вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, довжиною термалізації електронів $l_{e,th}$ та розмірами наночастинок a. Однак зазначимо, що довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ в наночастинках, вкраплених у полістирольну матрицю, відіграє набагато більшу роль, ніж у випадку порошкових зразків. Високоенергетичний фотоелектрон, який утворився у результаті поглинання неорганічною наночастинкою кванта йонізуючого випромінювання, якщо довжина вільного пробігу більша за розміри наночастинки ($l_{e,e} > a$), може вийти за її межі. У випадку нанопорошку такий електрон швидше за все натрапить на іншу наночастинку, і в кінцевому рахунку його релаксація приведе до

сцинтиляційного спалаху. У випадку ж полістирольного нанокомпозиту, високоенергетичний електрон, який покинув наночастинку, передасть свою енергію полістирольній матриці, в ній пролераксує та ініціює сцинтиляційний спалах.

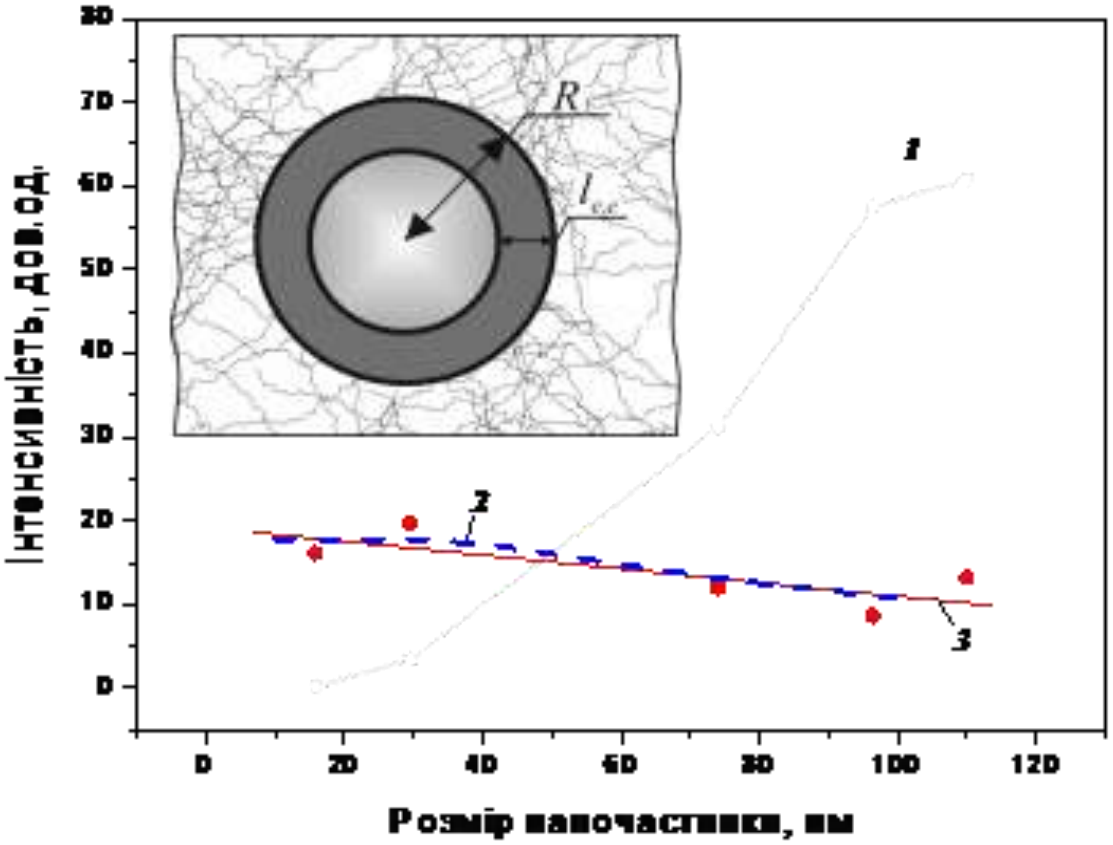


Рисунок 3.12. Залежність інтенсивності люмінесценції наповнених наночастинками SrF_2 полістирольних плівок від розміру наночастинок при збудженні імпульсним рентгенівським випромінюванням: 1 – повільна компонента; 2 – швидка компонента; 3 – теоретично розрахована швидка компонента.

Таким чином, на першому етапі релаксації високоенергетичних електронних збуджень на валентних електронах довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$, який виникає при поглинанні кванта рентгенівського випромінювання за механізмом фотоефекту, може перевищувати розміри наночастинки. Довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ високоенергетичного фотоелектрона, що визначається розсіюванням фотоелектронів на валентних електронах, може бути знайдена з універсальної кривої електрон-електронного

розсіювання. Для фотоелектронів зі середньою енергією 23 кеВ довжина вільного пробігу складає ~20 нм [10]. Отже, довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ є важливим параметром для люмінесценції полістирольних нанокомпозитів, оскільки фотоелектрони, що виходять за межі наночастинки, будуть спричинювати люмінесценцію полістирольної матриці. Саме тому наявність швидкої компоненти (рис.3.12, крива 2), яка відтворює параметри кінетики полістиролу, відповідає збудженню полістиролу електронами, емітованими з наночастинки за механізмом фотоефекту.

Електрон з енергією $E < 2E_g$ немає достатньо енергії для подальшого помноження електронних збуджень і втрачає енергію внаслідок розсіювання на фононах аж до того моменту, доки його кінетична енергія не буде дорівнювати тепловій енергії гратки. Шлях, який при цьому проходить електрон, визначає довжина термалізації електрона $l_{e,ph}$ (середня відстань, яку долають електрони під час релаксації енергії на фононах). Теоретично оцінена середня довжина термалізації електронів для SrF_2 є в околі ~70 нм [97]. Інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції АЛЕ наночастинок визначатиме співвідношення між розміром наночастинки та довжиною термалізації електронів. За перевищення довжини термалізації розмірів наночастинок люмінесценція АЛЕ мала б гаситись. Таким уявленням відповідає хід залежності інтенсивності повільної компоненти люмінесценції композиту (рис. 3.12, крива1) від розмірів вкраплених у нього наночастинок. Найбільше зменшення інтенсивності повільної складової люмінесценції має місце для композитів з вкрапленими наночастинками зі середнім розміром 20 нм..

Механізм збудження та гасіння люмінесценції наповнених наночастинками полістирольних сцинтиляторів може бути уточнений через аналіз кінетики загасання рентгенолюмінесценції таких композитів (рис. 3.11).

Незначна залежність часової константи повільної компоненти загасання люмінесценції від розмірів наночастинок є додатковим підтвердженням можливості виходу термалізованих електронів за межі наночастинки (рис. 3.12). За зменшення інтенсивності люмінесценції на порядок константа

загасання τ з 620 нс для наночастинок з середнім розміром 110 нм зменшується до 500 нс для наночастинок з середнім розміром 74 нм. Незначна зміна часової константи повільної компоненти не узгоджується зі зменшенням інтенсивності люмінесценції на порядок. Відоме гасіння люмінесценції, спричинене перенесенням енергії зі збуджених станів випромінювальних центрів до дефектів на поверхні наночастинки за механізмом мультипольної взаємодії. Однак за таких умов кінетика післясвічення мала би суттєво скорочуватись. Тобто у цьому випадку зменшення інтенсивності люмінесценції корелює зі зменшенням константи загасання люмінесценції. Якщо гасіння люмінесценції, спричинене зменшенням кількості електрон-діркових рекомбінацій через вихід електронів за межі наночастинки, то таке гасіння люмінесценції не супроводжується значною зміною часових констант. Саме така закономірність спостерігається для люмінесценції наночастинок SrF_2 зі зміною розмірів наночастинок.

У той же час інтенсивність швидкої компоненти свічення зростає, оскільки вихід фотоелектронів та частково термалізованих електронів за межі наночастинки мав би збільшувати інтенсивність свічення полістиролу (швидкої компоненти). Однак, оскільки енергія термалізованих електронів, здатних викликати люмінесценцію полістиролу, є, о основному, нижча, ніж ширина забороненої зони полістиролу ~4,2 еВ, то більш імовірно, що люмінесценція полістиролу буде зумовлена не частково термалізованими електронами, а високоенергетичними фотоелектронами з енергією значно більшою ніж E_g = 10 еВ. Передумовою для цього є довжина вільного пробігу електрона, яка складає біля 20 нм для квантів збудження з середньою енергією 23 кеВ. Умови для виходу фотоелектронів зі зменшенням розмірів наночастинки будуть покращуватися.

Оскільки наявність швидкої компоненти люмінесценції визначається вильотом фотоелектронів за межі наночастинки за рахунок фотоефекту, то інтенсивність люмінесценції швидкої компоненти композиту має бути пропорційна частині об’єму V_0 наночастинки SrF_2, з якого електрони можуть

виходити у полімер. Це припущення є основним у моделі для розрахунку залежності інтенсивності швидкої компоненти свічення композитного полістирольного матеріалу з вкрапленими наночастинками SrF_2 від розмірів R наночастинок (див. вставку до рис.3.12). Товщина поверхневого шару наночастинки, з якого електрони можуть вилітати за межі наночастинки, залежить від довжини вільного пробігу електрона $l_{e,e}$. Як вже зазначалось, в наночастинках SrF_2 під дією рентгенівського випромінювання з середньою енергією кванта 23 кеВ довжина вільного пробігу фотоелектрона $l_{e,e}$ дорівнює ~20 нм. Інтенсивність люмінесценції розраховувалась для полістирольного сцинтилятора з концентрацією наночастинок SrF_2 40 ваг.%. Зауважимо, що за умови однакового об'єму нанокомпозиту маса m наночастинок SrF_2 була однаковою у зразках композитних полістирольних сцинтиляторів, наповнених наночастинками різних розмірів. За зменшення розміру R наночастинок для забезпечення сталої маси наночастинок їх кількість $N = \frac{3m}{4\pi R^3}$ у полістирольному сцинтиляторі зростає. За умови $R > l_{e,e}$ об'єм V, з якого електрони можуть виходити у полімер, визначали з виразу $V = NV_0 = \frac{4}{3}N\pi\left(R^3 - \left(R - l_{e,e}\right)^3\right)$. Якщо $l_{e,e} \le R$, то об'єм, з якого наночастинки можуть виходити у полімер, дорівнює $V = \frac{4}{3}\pi R^3 N$.

Розраховану залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції у полістирольних композитах від розміру наночастинок SrF_2 зображено на рис. 3.12, крива 3. Інтенсивність розрахованої швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту зростає зі зменшенням розміру R наночастинок SrF_2 доти, доки розмір наночастинки R є більший за довжину вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ ($R > l_{e,e}$). За такої умови частина фотоелектронів, що утворюється всередині наночастинки, не може вийти з неї і через це не дає вкладу у швидку компоненту. Коли розмір наночастинки R дорівнює або менший за довжину вільного пробігу електрона ($R \le l_{e,e}$), електрони можуть

виходити у полімер зі всього об'єму наночастинок SrF_2. Для полімерного композиту з вкрапленими наночастинками таких розмірів інтенсивність люмінесценції є максимальною і перестає залежати від розміру наночастинки *R* (крива 3). Отже, теоретично розрахована крива 3 знаходиться в добрій відповідності з експериментальною кривою 2 і є ще одним аргументом на користь того, що швидка компонента люмінесценції нанокомпозиту зумовлена вильотом електронів за межі наночастинок SrF_2 в полістирол за механізмом фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання.

3.4 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2

3.4.1 Особливості люмінесценції BaF_2

Монокристали BaF_2 є відомими сцинтиляційними матеріалами [72]. Вони мають низький світловий вихід остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) – близько 2000 фот/МеВ [152] і виявляють ОВЛ із основним максимумом на 225 нм та значно менш інтенсивним в області вакуумного ультрафіолету – на 195 нм [153]. Причому дірки, утворені в найближчій до валентної остовній зоні, перш ніж випромінювально прорекомбінувати із електронами валентної зони, релаксують до мінімального значення енергії в остовній зоні [154]. Тому остовно-валентні переходи відбуваються між дірками, що розташовані у вершині остовної зони і електронами з усього континууму валентної зони. Смуги люмінесценції виникають під час рекомбінації електронів валентної зони $2pF^-$ з дірками $5pBa^{2+}$ остовної зони і характеризуються часом післясвічення менше 1 нс [12, 134]. Разом з цим у монокристалах BaF_2 є присутня інтенсивна смуга випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ) із максимумом в області 300 нм (рис.2.20), зумовлена рекомбінацією електрона і дірки у вигляді V_k-центру, яка володіє відносно тривалим післясвіченням – близько 0,6 мкс [136]. Як видно з рис. 3.13, смуга ОВЛ та частково смуга АЛЕ перекривається зі смугою поглинання полістиролу, що створює передумови для передачі енергії

йонізуючого випромінювання, поглинутого композитом до полістирольної матриці.

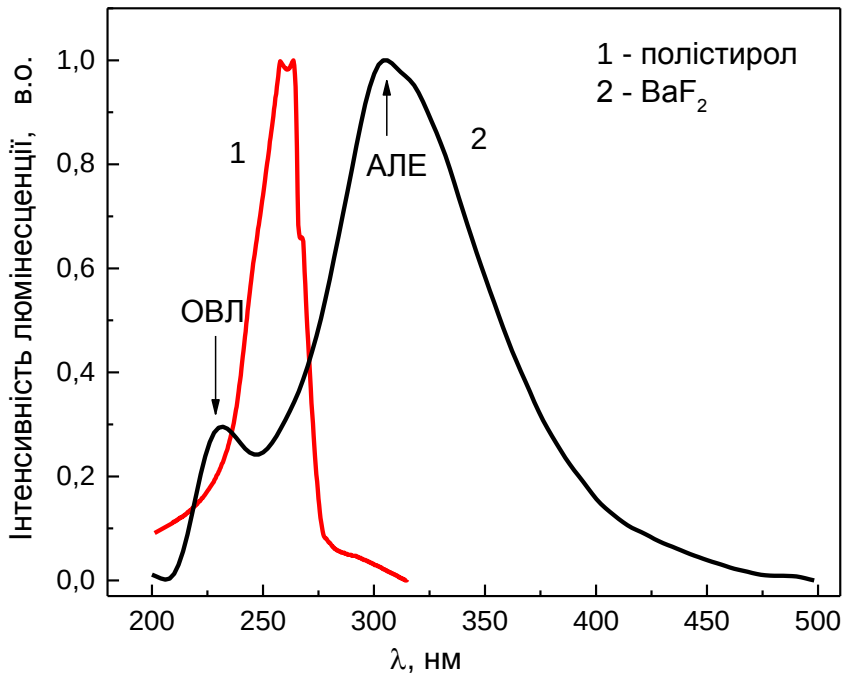


Рисунок 3.13. Нормовані смуга поглинання полістиролу (крива 1) [26] та смуги рентгенолюмінесценції наночастинок BaF_2 з середнім розміром 88 нм [136].

Таким чином особливістю люмінесценції кристалів BaF_2 є те, що вони володіють як остовно-валентною люмінесценцією, яка є швидкою (порядку 1 нс), так і люмінесценцією автолокалізованих екситонів, яка є повільнішою за ОВЛ на два порядки. Тому наявність свічення АЛЕ у кристалах BaF_2 обмежує використання кристалів BaF_2 як сцинтиляторів для реєстрації швидкозмінних процесів. Безумовно були спроби погасити люмінесценцію АЛЕ. Основним методом гасіння екситонної люмінесценції було введення в кристали BaF_2 домішок іонів рідкісноземельних елементів та лужно-земельних металів. Введення домішок суттєво зменшувало інтенсивність АЛЕ, але одночасно гасило і люмінесценцію ОВЛ, яка відповідає швидкій компоненті випромінювання кристала [105, 155–158].

При переході від об’ємних матеріалів до наночастинок слід враховувати просторові параметри, пов’язані з процесами, які проходять в матеріалі після

поглинання ним квантів йонізуючого випромінювання. У попередніх параграфах було показано, що зі зменшенням розміру наночастинок $LaPO_4$-Pr та SrF_2 їх екситонна люмінесценція гаситься. Однак для наночастинок BaF_2, який володіє двома видами люмінесценції – ОВЛ та рекомбінаційною, ситуація інша. Темп зменшення інтенсивності люмінесценції у наночастинках BaF_2 зі зменшенням їх розміру відрізняється для різних видів люмінесценції. Якщо наночастинки BaF_2 помістити у полістирольну матрицю, відкривається можливість вияснити, чи впливає ОВЛ на інтенсивність люмінесценції такого композиту, і чи можливо в кінцевому підсумку отримати швидкий сцинтилятор. Тому вивчалась люмінесценція полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками BaF_2 різного розміру.

3.4.2 Люмінесценція плівкових композитів, наповнених наночастинками BaF_2

Наночастинки BaF_2 синтезувались методом осадження за участю етилового спирту – стабілізатора швидкості синтезу частинок. Особливості отримання наночастинок, визначення їх розмірів та виготовлення композитних полістирольних зразків з вкрапленими наночастинками приведено в додатках Б та В.

Спектри рентгенолюмінесценції плівкових композитів різної товщини, наповнених наночастинками зі середнім розміром 20 нм, представлено на рис. 3.14. Вміст наночастинок у композитах складав 40 ваг.%. У спектрах спостерігаються дві смуги випромінювання із максимумами при 350 та 425 нм. Дані смуги відповідають випромінюванню люмінесцентних домішок полістиролу: n-терфенілу та POPOP, відповідно. Зі збільшення товщини плівок від 0,1 до 0,4 мм зростає інтенсивність випромінювання плівки та інтенсивність смуги 425 нм відносно інтенсивності смуги 350 нм. Збільшення інтенсивності смуги зміщувача спектру POPOP зі зростанням товщини плівок зумовлено тим, що в тонких плівках свічення смуги 350 нм повністю POPOP не поглинається

через малу концентрацію останнього. Тому зі збільшення товщини зразка інтенсивність смуги на 350 нм зменшується, а на 425 нм зростає. Однак з подальшим збільшенням товщини полівки інтенсивність люмінесценції смуги на 425 нм починає зменшуватись через зменшення прозорості нанокомпозиту. Тобто у товстих плівках (більше 0,4 мм) суттєву роль починають відігравати процеси розсіяння.

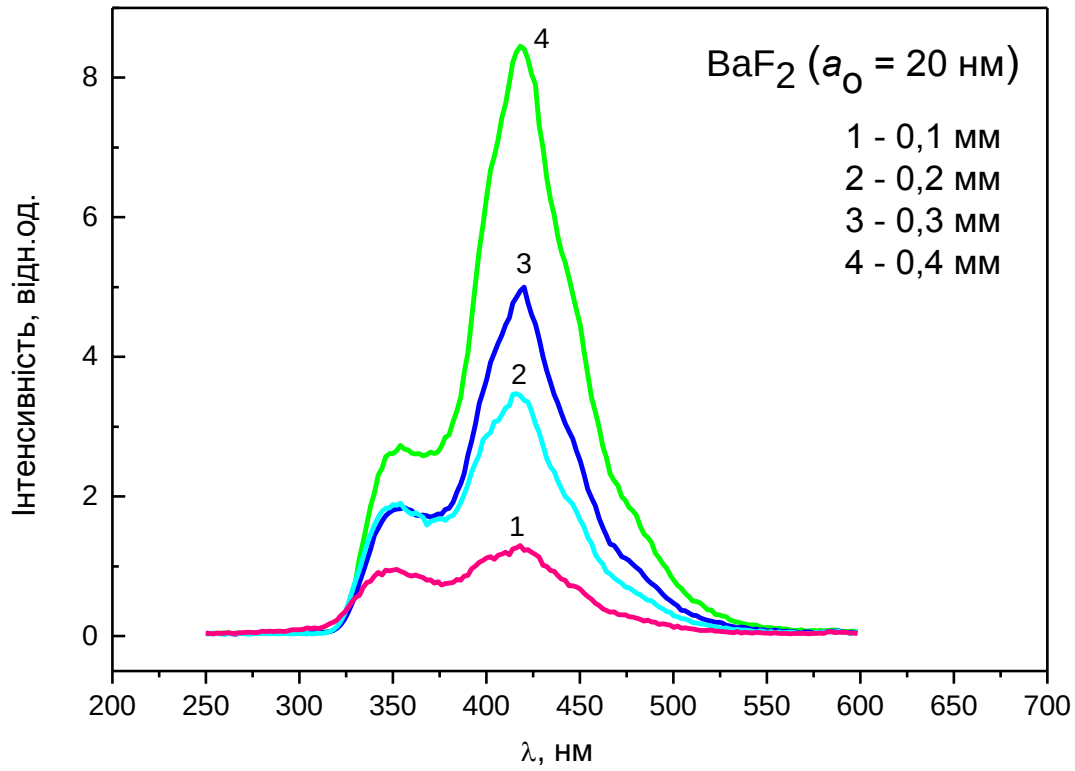


Рисунок 3.14. Спектри люмінесценції плівкових композитів різної товщини із вмістом 40 ваг.% наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм під час збудження рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – товщина плівки 0,1 мм, 2 – 0,2 мм; 3 – 0,3 мм; 4 – 0,4 мм.

На рис. 3.15 представлено залежність спектрів люмінесценції плівкових композитів від вмісту наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм. Інтенсивність люмінесценції нанокомпозиту зростає практично прямопропорційно зі зростанням концентрації наночастинок від 5 до 40 ваг.% у композитних плівках товщиною 0,3 мм. Це вказує на те, що до 40 ваг% зростанням вмісту наночастинок слабо впливає на зменшення прозорості композитних плівок і, відповідно, на величину світловиходу. Тому для

подальших досліджень ви використовували полістирольні композити з ваговою вмістом наночастинок 40 ваг.%

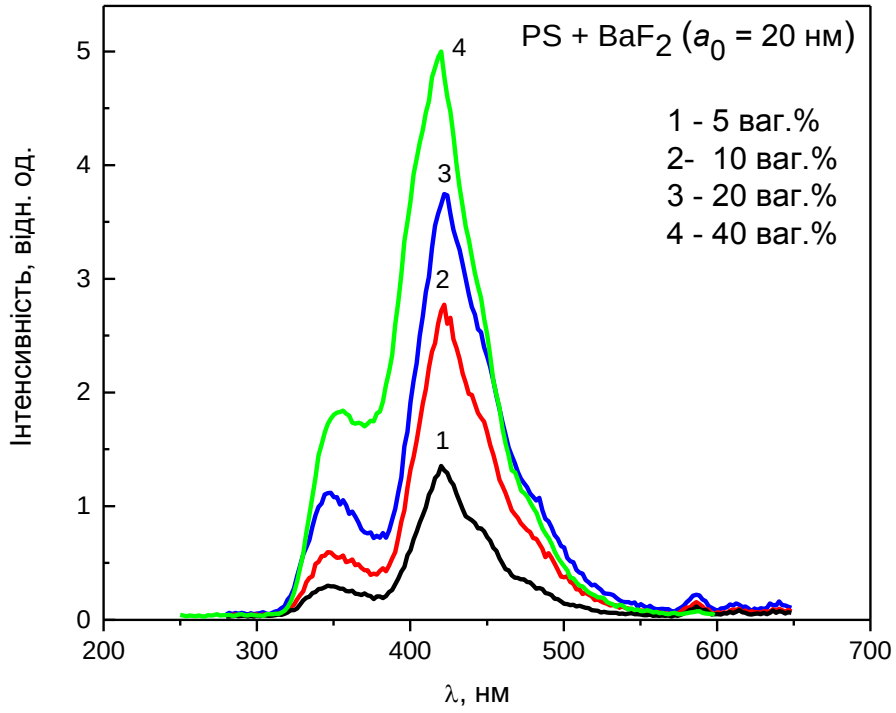


Рисунок 3.15. Спектри люмінесценції за умов збудження рентгенівським випромінюванням плівкових композитів із різним вмістом наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм. Криві: 1 – 5 ваг.%, 2 – 10 ваг.%; 3 – 20 ваг.%; 4 – 40 ваг.%. Товщина плівок 0,3 мм.

На рис. 3.16 показано спектри люмінесценції плівкових композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинками BaF_2 різного розміру від 20 до 100 нм. Спостерігається різке зростання інтенсивності полістирольних нанокомпозитів за наявності 40 ваг.% наночастинок BaF_2 [149]. Зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції полістирольного нанокомпозиту з неорганічними наночастинками порівняно з інтенсивністю люмінесценції полістирольної плівки без наночастинок залежно від заповнення наночастинками BaF_2 та товщини полістирольних нанокомпозитів (рис. 3.14, 3.15 та 3.16) є прогнозованою. У всіх цих випадках збільшується частка неорганічної компоненти у полістирольній матриці, зростає поглинаюча здатність полістирольного нанокомпозиту, і, відповідно, енергія, поглинута композитом. Це приводить до зростання інтенсивності його люмінесценції.

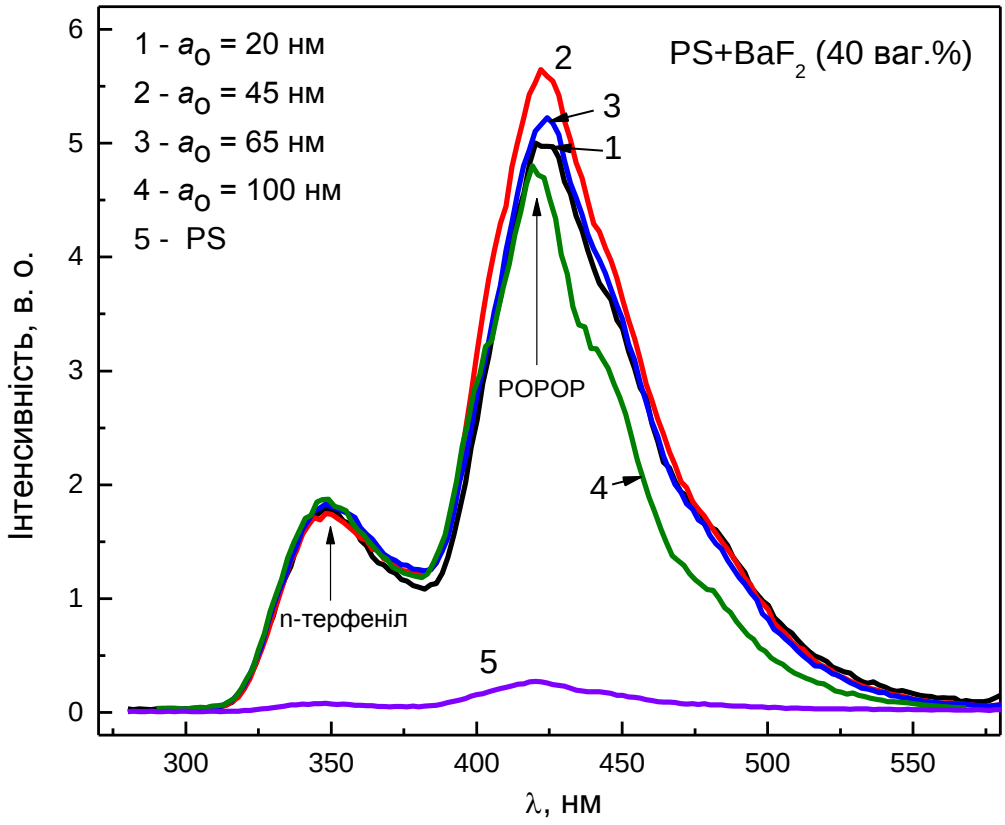


Рисунок 3.16. Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням плівкових композитів із диспергованими наночастинками BaF_2 різного розміру. Криві: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм, 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм. 5 – полістирольна плівка без наночастинок. Товщина плівок 0,3 мм.

Разом з цим спеціальної уваги вимагає той факт, що у порошкових зразках BaF_2 спостерігається різке зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок так, що за розмірів 20 нм їх люмінесценція практично погашена [136]. У той же час люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 зі зменшенням їх розміру майже не змінюється.

Для пояснення цього факту проаналізуємо можливі механізми перенесення поглинутої наночастинками енергії до полістирольної матриці.

Враховуючи результати, отримані у попередніх пунктах цього параграфу, можлива реалізація двох каналів перенесення енергії від наночастинок BaF_2 до полістирольної матриці: реабсорбція власного випромінювання наночастинок полістиролом та збудження полістиролу за рахунок емітованих з наночастинок

BaF_2 електронів унаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання.

BaF_2 володіє власною люмінесценцією, яка складається з двох смуг різної природи: екситонною автолокалізованих екситонів з максимумом при 300 нм та остовно-валентною з максимумом при 220 нм [136]. На люмінесценцію АЛЕ припадає 80% світловиходу, відповідно на ОВЛ – 20% (рис.3.13, крива 2). Однак зі зменшенням розмірів наночастинок інтенсивність люмінесценції АЛЕ практично гаситься, тоді як інтенсивність остовно-валентної люмінесценції падає значно менше – тільки на 50%. Інтенсивність люмінесценції нанокомпозитів, наповнених наночастинками з розміром ~20 нм (випадок, коли інтенсивність АЛЕ погашена), практично співмірна з інтенсивністю люмінесценції нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками з середнім розміром 100 нм (рис.3.16, крива 1). Цей результат з огляду на залежність інтенсивності власної рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок [136] вказує на те, що частина поглинутої енергії передається від наночастинок малого розміру до полістирольної матриці без участі люмінесцентних центрів всередині наночастинок. Слабка залежність інтенсивності люмінесценції нанокомпозиту залежно від розмірів вкраплених у нього наночастинок (рис. 3.16) може бути результатом конкуренції цих двох механізмів передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці.

Внести остаточну ясність у правдивість висловлених припущень можуть вимірювання кінетики загасання люмінесценції полістирольних композитів. У випадку малих наночастинок, оскільки їх власна люмінесценція відсутня, кінетика післясвічення полістирольного композиту з вкрапленими малими наночастинками не має залежати від часових параметрів люмінесценції наночастинок, а тільки від люмінесцентних параметрів полістирольної матриці. У кінетиці післясвічення полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками BaF_2 малого розміру не повинна спостерігатися довга компонента (~600 нс), притаманна для люмінесценції АЛЕ у BaF_2. Це пов’язано з тим, що для малих наночастинок рентгенолюмінесценція автолокалізованих екситонів відсутня і

спектральні та кінетичні параметри нанокомпозиту повинні відтворювати характерні параметри для полістирольного сцинтилятора.

Розглянемо кінетику загасання збудженої рентгенівським квантами люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками різного розміру. Як видно з рис. 3.17, кінетика люмінесценції композиту з вкрапленими наночастинками BaF_2 малого розміру (20 нм, крива 1), не містить довгої компоненти загасання, яка притаманна люмінесценції автолокалізованих екситонів. Крива 1 є моноекспоненційною і містить тільки складову з часом загасання активатора полістиролу n-терфенілу (τ ~ 3 нс).

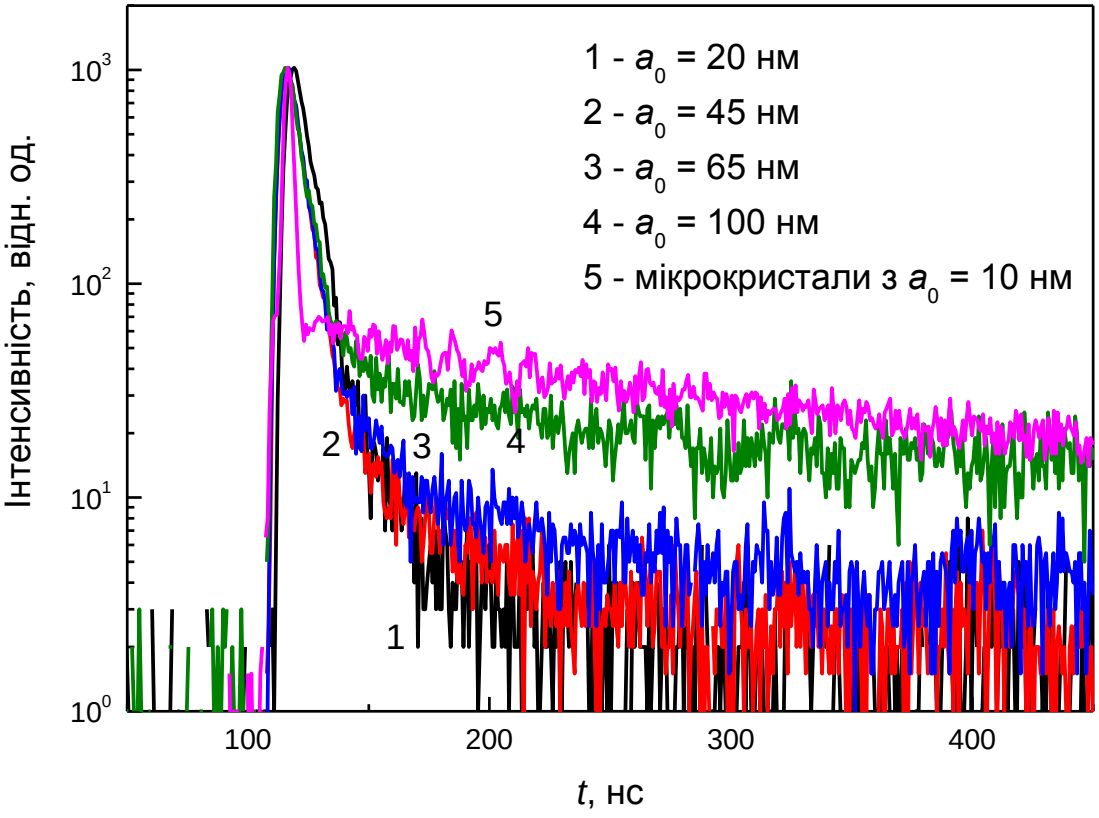


Рисунок 3.17. Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів наповнених частинками BaF_2 різного розміру: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм; 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм; 5 – мікрокристали BaF_2 з середнім розміром 10 мкм.

Збільшення розміру вкраплених у полістирольний композит наночастинок приводить до появи повільної компоненти загасання люмінесценції з часовою константою в околі ~600 нс (рис. 3.17, криві 2-4). Її вклад зростає зі збільшенням розміру наночастинок. Для композиту з

вкрапленими наночастинками розміром 100 нм (крива 4), повільна компонента чітко спостерігається. Більше того, крива 4 співпадає за формою із кінетикою післясвічення автолокалізованих екситонів у кристалі BaF_2 (крива 5). Це свідчить про передачу поглинутої енергії від наночастинок BaF_2 великого розміру (100 нм) до полістирольного оточення частково випромінювальним шляхом.

На рис.3.18 показано, що залежності інтенсивності полістирольного наносцинтилятора для повільної ($\tau \sim 600$ нс, крива 2) та швидкої ($\tau \sim 3$ нс, крива 1) компонент загасання люмінесценції, які мають протилежний хід зі зменшенням розміру наночастинок. Крива 2 демонструє зменшення вкладу повільної складової люмінесценції із зменшенням розміру наночастинок та відтворює зміну інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів (смуга 300 нм) для BaF_2 залежно від розмірів наночастинок [136]. Крива 1

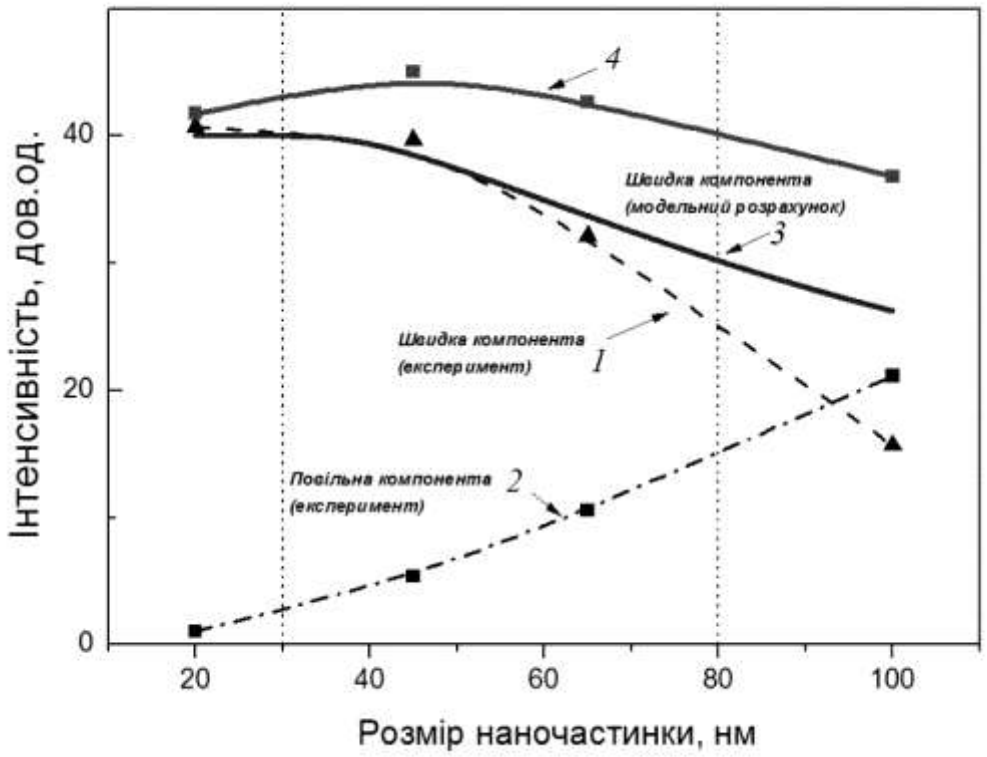


Рисунок 3.18. Інтенсивності випромінювання полістирольної плівки з диспергованими наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) за рентгенівського збудження: 1 – швидка компонента (експеримент); 2 – повільна компонента; 3 – теоретично розрахована швидка компонента; 4 – сумарна інтенсивність.

індикує наростання інтенсивності швидкої компоненти сцинтиляційного імпульсу та переважаючий вклад в люмінесценцію нанокомпозиту швидкої компоненти для наночастинок малого розміру. Зазначимо, що перерозподіл інтенсивностей швидкої та повільно компонент зі зміною розміру наночастинок BaF_2 відбувається при майже незмінній сумарній інтенсивності нанокомпозиту (крива 4), що і спостерігалося на рис.3.16.

Щоб оцінити ефективність полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками BaF_2 на рис. 3.19 порівнюються інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора без наночастинок, полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками BaF_2 та мікрокристалів BaF_2. Інтенсивність випромінювання плівки із диспергованими наночастинками перевищує таку для

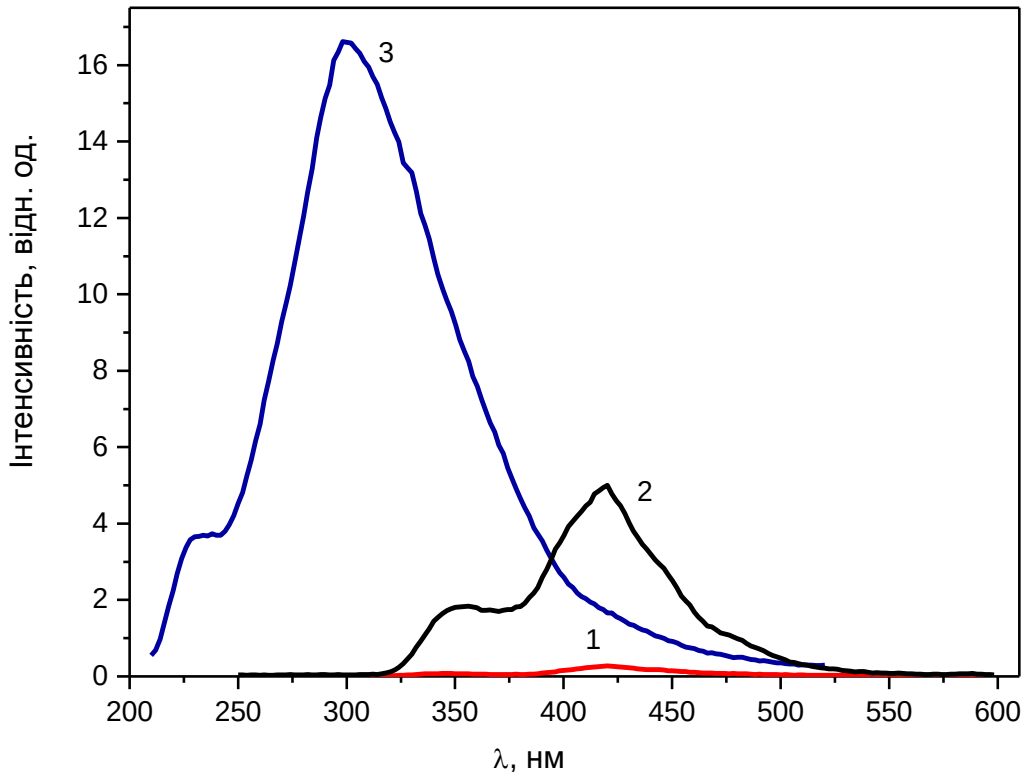


Рисунок 3.19. Інтенсивності випромінювання люмінесценції за рентгенівського збудження: 1 – полістирольної плівки без наночастинок; 2 – полістирольної плівки із диспергованими наночастинками BaF_2; 3 –мікрокристалічного порошку BaF_2.Товщина всіх зразків становила 0,3 мм.

полістирольного сцинтилятора без наночастинок приблизно в 15 разів (криві 1 та 2) [159]. Уявлення про ефективність отриманих композитів дає також

порівняння інтенсивності їх люмінесценції (криві 2) із інтенсивністю випромінювання мікрокристалів BaF_2 (крива 3). Інтенсивність випромінювання нанокомпозиту складає приблизно 0,3 від інтенсивності порошку мікрокристалів BaF_2 при тому, що у полістирольному композиті тільки 40 ваг.% BaF_2. Світловихід монокристалів BaF_2 для смуги випромінювання АЛЕ становить 10000 фотонів/МеВ [152]. Зазначимо, що нанокомпозити з наночастинками малого розміру (20 нм) містять лише швидку компоненту з $\tau \sim 3$ нс, властиву для полістирольного сцинтилятора. Фактично два полістирольні композити, які відрізняються тільки розміром наночастинок, представляють собою різні за швидкодією сцинтилятори. Практичний інтерес, у першу чергу, представляють композити з вкрапленими наночастинками малого розміру (~20 нм), які володіють тільки короткою компонентою загасання люмінесценції, оскільки є швидкими сцинтиляторами.

Мала поглинальна здатність полістиролу щодо високоенергетичних квантів, пов'язана з малим ефективним атомним номером Z_{eff}, що пояснює низький світловихід полістирольних сцинтиляторів. Наповнення полістирольних сцинтиляторів неорганічними частинками суттєво збільшує їх Z_{eff}, інтенсивність їх рентгенолюмінесценції прогнозовано зростає майже в 18 разів і може складати ~0,3 від виходу об'ємних зразків BaF_2 [159]. При цьому сцинтиляційний імпульс може містити тільки швидку складову загасання з $\tau \sim 3$ нс, притаманну полістирольному сцинтилятору. Отож проблему, яка стояла перед дослідниками – усунути повільну компоненту у люмінесценції АЛЕ вирішено без суттєвих втрат загальної інтенсивності люмінесценції полістирольного композиту. Тому наповнені неорганічними наночастинками BaF_2 плівкові полістирольні композити претендують на новий клас високоінтенсивних швидких (наносекундного діапазону) сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських квантів. Решта швидких сцинтиляторів (ZnO-Ga, CuI, PbI_2, $CsPbCl_3$) виявляють значно менші світловиходи [160], ніж BaF_2.

3.4.3 Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, отриманих з використанням статичного тиску

У раніше розглянутих у цьому параграфі полістирольних композитах, наповнених наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) [161], інтенсивність люмінесценції за рентгенівського збудження в ~18 разів перевершувала інтенсивність полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Однак технологія дозволяла отримати тільки тонкі (~0,3-0,4 мм) полістирольні композити з поверхнями різної форми (плоскою чи еліпсоїдальною). Еліпсоїдальна поверхня потребувала додаткової обробки. Технологія отримання композитів не дозволяла змінювати по товщині концентрацію неорганічної компоненти (неорганічних наночастинок), яка відповідає за поглинання рентгенівського опромінення. Метою досліджень, викладених у цьому пункті, було розробити технологію отримання полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками, яка б не мала вказаних обмежень.

Стандартна для даної роботи технологія отримання тонких полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 товщиною 0,3 мм наведена у додатках Б та В. Використовувались наночастинки BaF_2, які були синтезовані методом осадження і мали середній розмір 20 нм.

Особливістю розробленої технології було те, що суміш наночастинок та подрібненої полістирольної стружки завантажували в прес-форму для формування зразків полістирольних композитів. Прес-форму зі сумішшю поміщали в вакуумовану камеру і створювали у вертикальному напрямі одновісний статичний тиск. Прес-форму зі сумішшю під дією одновісного тиску нагрівали до температури розм'якшення полістиролу 80-140^{0}C. Одночасно у камері, де знаходилась прес-форма, створювали вакуум за допомогою форвакуумного насоса з метою усунення повітряних бульбашок в полістирольних зразках.

Проаналізуємо відмінності у люмінесценції полістирольних композитів з наночастинками BaF_2, отриманих за технологією виготовлення тонких плівкових композитів шляхом висушування отриманої композитної плівки на

повітрі [149] та технологією з використанням статичного тиску [162]. Для цього на рис. 3.20 представлено спектри люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 розміром 20 нм і концентрацією 40 ваг. % товщиною 0,3 мм за збудження рентгенівським випромінюванням. Крива 2 демонструє люмінесценцію нанокомпозиту, який

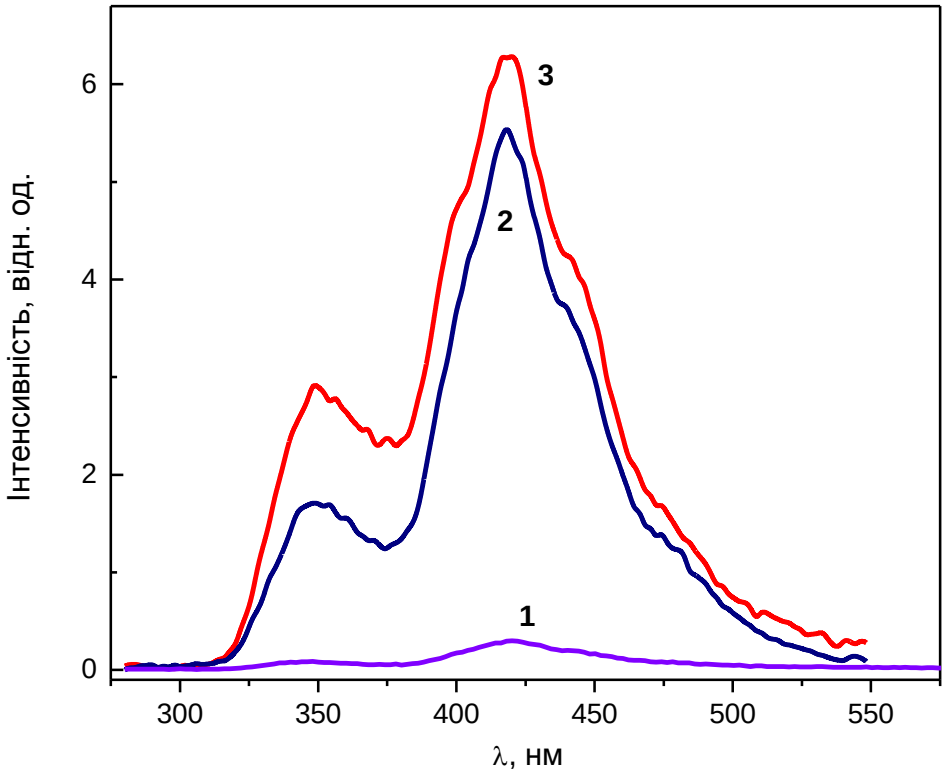


Рисунок 3.20. Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 з середнім розміром 20 нм, концентрацією 40 ваг. % та товщиною 0,3 мм. Криві: 1 – полістирольна люмінесцентна плівка без наночастинок; 2 – полістирольний композит, отриманий за методикою [149]; 3 – полістирольний композит, отриманий з використанням статичного стиску.

був отриманий за раніше розробленою технологією виготовлення тонких плівкових композитів (за цією технологією були отримані композитні люмінесцентні плівки з вкрапленими наночастинками BaF_2, люмінесценція яких описувалась у п.3.4.1). Крива 3 ілюструє рентгенолюмінесценцію полістирольних плівок, отриманих за з використанням статичного тиску. За однакових товщини та площі поперечного перерізу зразків, концентрації та розміру вкраплених у них наночастинок BaF_2 інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого з використанням статичного тиску дещо вища.

Інтенсивність люмінесценції композитних плівок, отриманих за технологією з використанням одновісного статичного тиску (крива 3) та раніше розробленою технологією (крива 2) по відношенню до інтенсивності свічення плівки з люмінесцентного полістиролу без наночастинок (крива 1) зросла у 18 та 21 раз, відповідно. Таким чином інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого за методикою з використанням статичного одновісного стиску (крива 3), більша у 1,2 рази за інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого за технологією хімічної гомогенізації з наступним висушуванням отриманої композитної плівки на повітрі (крива 2).

Перевага методу отримання композитних плівок з використанням одновісного статичного тиску в тому, що він дозволяє отримати плівки з гладкими паралельними поверхнями, які не потребують додаткової обробки. Методом хімічної гомогенізації отримуються плівки з поверхнею еліпсоїдальної форми. До переваг цього методу додаються також вища продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальною витратою готового матеріалу. Особливо цікавою і важливою з точки зору практичного використання є можливість створення наперед заданого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні зразків та можливість отримувати зразки з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами у вигляді сітки чи невеликих площадок).

3.4.4 Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими наночастинками BaF_2

Рентгенолюмінесценція наночастинок BaF_2 суттєво залежить від розмірів наночастинок. У роботі [136] було показано, що спад інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок визначається співвідношенням трьох параметрів: довжини вільного пробігу електрона $l_{e,e}$, довжини термалізації електрона $l_{e,th}$ та середнього розміру наночастинок a.

Довжина вільного пробігу фотоелектрона, оцінена з універсальної кривої електрон-електронного розсіювання [163], складає $l_{e,e} \approx 20$ нм для фотоелектронів із середньою енергією 23 кеВ. Довжина термалізації для BaF_2 оцінена як $l_{e,ph} \sim 80$ нм [136]. Порогове зменшення інтенсивності люмінесценції у порошкових зразках BaF_2 має місце, коли довжина термалізації електронів чи довжина вільного пробігу фотоелектрона більша за розміри наночастинки. В обох випадках електрони виходять за межі наночастинки у полістирол і участі у люмінесцентних процесах всередині наночастинки не беруть. Тому власна люмінесценція наночастинок гаситься. Однак фотоелектрони та незначна частина термалізованих електронів, що покинули наночастинку, можуть збуджувати молекули полістиролу, спричиняючи тим самим люмінесценцію полістирольного сцинтилятора. Енергія збудження молекул стиролу становить ~4,3 еВ. Зважаючи, що середня енергія кванта рентгенівського випромінювання, яке поглинається наночастинками, становить 23 кеВ, енергії фотоелектронів, які вилітають з наночастинок, достатньо, щоб збудити молекули полістиролу.

Для виходу фотоелектрона із частинки необхідно, щоб високоенергетичний фотоелектрон з'явився на відстані від поверхні частинки, яка би була менша за довжину вільного пробігу фотоелектрона ($l_{e,e}$~20 нм) чи довжину термалізації електрона ($l_{e,th}$ ~80 нм). За рентгенівського збудження фотоелектрони з однаковою імовірністю будуть виникати по всьому об'єму наночастинки. Однак в наночастинках розміром ~80 нм і більше тільки певна частина з них зможе вийти за межі наночастинки. Тому для композитів розміром 80 нм і більше в сцинтиляційному імпульсі буде переважати часова складова BaF_2 з $\tau \sim 600$нс (рис. 3.18, крива 2). Якщо розмір наночастинки менший за ~ 80 нм, частково термалізовані електрони з енергією дещо більшою за роботу виходу з наночастинки можуть взяти участь у збудженні люмінесценції полістиролу. За подальшого зменшення розмірів наночастинок до $a \sim 20$ нм не тільки термалізовані але і високоенергетичні фотоелектрони виходять за межі наночастинки, оскільки довжина пробігу фотоелектрона l_{ee}

складає близько 20 нм у випадку збудження наночастинки квантами з середньою енергією 23 кеВ. Через це частка швидкої компоненти в інтенсивності люмінесценції полістиролу (рис. 3.18, крива 1), що збуджується електронами, які випромінюються з поверхні наночастинок великого розміру чи мікрочастинок, буде менша, ніж для наночастинок малого розміру. Зменшення розмірів частинки до розмірів довжини пробігу фотоелектрона буде оптимальним щодо отримання в сцинтиляційному імпульсі тільки швидкої компоненти з часом загасання полістирольного сцинтилятора (рис.3.18, крива 1).

Для аналізу залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок проведено розрахунок інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції полістирольної плівки із диспергованими наночастинками BaF_2 залежно від їх розміру. В основу розрахунку були покладені наступні модельні уявлення: інтенсивність швидкої люмінесценції композиту пропорційна до частини об’єму наночастинок BaF_2, з якого можуть вилітати електрони у полімер. Середня енергія падаючого на композит рентгенівського випромінювання становила 23 кеВ, довжина вільного пробігу електрона у наночастинках – 20 нм. Маса наночастинок BaF_2 у композиті вважалась однаковою для всіх розмірів наночастинок. Розраховану на основі цих уявлень криву швидкої компоненти люмінесценції представлено на рис. 3.18, крива 3. Інтенсивність розрахованої швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту зменшується зі збільшенням розмірів наночастинок BaF_2. Такий хід добре узгоджується з експериментальною кривою 1, і свідчить про те, що швидка компонента зумовлена саме вильотом електронів з наночастинок BaF_2 у полістирол під дією рентгенівського випромінювання.

Таким чином полістирольні композити із вкрапленими наночастинками володіють значно більшою інтенсивністю рентгенолюмінесценції порівняно із випромінюванням полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Збудження полістирольної матриці відбувається через наступні механізми перенесення енергії від частинок до полістирольної матриці – перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами та

електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки унаслідок фотоефекту. Для полістирольних композитів, наповнених наночастинками малого розміру (~ 20 нм), реалізується безвипромінювальний канал перенесення енергії за рахунок збудження полістирольного сцинтилятора електронами, які випромінюють наночастинки внаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання. Процеси емісії електронів з наночастинки особливо ефективні, якщо розміри наночастинки є менші за довжину термалізації фотоелектрона та довжину вільного пробігу фотоелектрона. Сцинтиляційний імпульс полістирольного сцинтилятора з вкрапленими неорганічними наночастинками малих розмірів містить тільки швидку компоненту загасання із часовою константою ~3 нс, а інтенсивність випромінювання до ~18 разів перевершує інтенсивність чистого полістирольного сцинтилятора за збудження рентгенівським випромінюванням.

Результати вказують перспективність отримання швидких сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських квантів на основі полістирольних нанокомпозитів із вкрапленими неорганічними наночастинками, які за своїми параметрами будуть створювати конкуренцію існуючим швидким сцинтиляторам, а за ціною виготовлення та зручністю обробки перевершуватимуть їх.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Отримано полімерні плівкові нанокомпозити на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими у нього наночастинками $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2. Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок містять дві смуги із максимумами на 350 та 420 нм з часами загасання ~3 нс, що збігаються з параметрами свічення активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP.
2. З'ясовано, що інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2 великого розміру порівняно з інтенсивністю свічення люмінесцентного полістиролу без наночастинок тієї ж товщини зростає на порядок (в 18, 50 та 10 разів, відповідно). Це зумовлено збільшенням поглинаючої здатності композиту за рахунок введення в нього неорганічних наночастинок.
3. Показано, що кінетика загасання полістирольних композитів суттєво залежить від розмірів вкраплених в них наночастинок $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2. Якщо розмір вкраплених у полістирольний композит наночастинок є співмірний або менший за довжину вільного пробігу електрона в них, то кінетика загасання полістирольного композиту характеризується тільки швидкою компонентою з часом загасання ~3 нс. У цьому випадку люмінесценція зумовлена вильотом фото- та частково термалізованих електронів за межі наночастинок у полістирольну матрицю.
4. З'ясовано, що кінетика загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів вкрапленими наночастинками SrF_2 розміром 110 нм містить швидку та повільну компоненти загасання із часовими константами ~3 нс та 620 нс. Повільна відповідає часу випромінювальної анігіляції автолокалізованого екситона у вигляді V_k+e, швидка відтворює параметри кінетики полістиролу і зумовлена збудженням полістиролу електронами, емітованими з наночастинки. Зменшення розміру вкраплених у полістирольний композит наночастинок SrF_2 від 105 до 16 нм приводить до

суттєвого зменшення інтенсивності повільної компоненти, тоді як швидка компонента має тенденцію до невеликого зростання.

5. З’ясовано, що у кінетиці рентгенолюмінесценції полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками BaF_2 з розміром 100 нм наявна довга компонента (~600 нс), притаманна для люмінесценції автолокалізованих екситонів у BaF_2. Зі зменшенням розміру вкраплених у полістирол наночастинок (розмір яких менший за довжину термалізації електронів 70 нм) спостерігається зростання вкладу швидкої компоненти з константою загасання ~3 нс, яка характерна для кінетики загасання рентгенолюмінесценції полістиролу. Інтенсивності компонент загасання люмінесценції композиту мають протилежний хід зі зменшенням розміру наночастинок BaF_2 – швидка компонента зростає, а повільна гаситься.
6. Проведено розрахунок інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції полістирольної плівки з диспергованими наночастинками BaF_2 залежно від їх розміру на основі уявлень про те, що інтенсивність швидкої люмінесценції композиту пропорційна до частини об’єму наночастинок, з якого можуть вилітати електрони у полімер. Інтенсивність розрахованої швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту зменшується зі збільшенням розмірів наночастинок, узгоджується з експериментальними залежностями і свідчить про те, що швидка компонента зумовлена вильотом електронів з наночастинок у полістирол під дією рентгенівського випромінювання.
7. З’ясовано, що якщо розміри наночастинки перевершують довжину вільного пробігу та довжину термалізації електрона в ній, то в кінетиці загасання люмінесценції композиту появляється повільна складова, яка відповідає константі загасання матеріалу, з якого виготовлена наночастинка і зумовлена перепоглинанням власного (BaF_2, SrF_2) та домішкового ($LaPO_4$-Pr) свічення наночастинок полістирольною матрицею.
8. Показано, що кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr з розміром ~90 нм

характеризується часом загасання ~12 нс і відтворює кінетику рентгенолюмінесценції для 5d-4f-випромінювання іонів Pr^{3+}, а з розміром 50 нм і менше – містить окрім повільної компоненти (12 нс) швидку компоненту з часом загасання ~3 нс. Вклад швидкої компоненти зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

9. Отримано полістирольні плівкові композити з вбудованими наночастинками BaF_2 концентрацією до 40 ваг. % на основі методики хімічної гомогенізації та використанням статичного тиску. Перевагою розробленої технології є можливість створення контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні зразків та отримання зразків з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами, тощо).
10. Отримані результати дозволяють виділити такі механізми передачі енергії від наночастинок $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2 до полістирольної матриці у випадку високоенергетичного збудження. За умови, що розмір наночастинок більший за довжини вільного пробігу та термалізації електронів, в основному, у композиті реалізується випромінювальний механізм: енергія від наночастинок передається шляхом перепоглинання їх свічення полістирольною матрицею або активатором полістиролу n-терфенілом. У випадку, якщо просторові параметри взаємодії електронів є більші за розміри наночастинок, люмінесценція полістирольного нанокомпозиту збуджується електронами, які вилетіли з наночастинки за механізмом фотоефекту.

Результати досліджень, представлених у даному розділі, опубліковано у роботах [149, 151, 159, 161, 162].

4 РОЗДІЛ 4. ПОЛІСТИРОЛЬНІ КОМПОЗИТИ З НАНОЧАСТИНКАМИ, СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЯКИХ ПЕРЕКРИВАЮТЬСЯ ЗІ СПЕКТРАМИ ПОГЛИНАННЯ АКТИВАТОРІВ ПОЛІСТИРОЛУ

У попередньому розділі було показано, що реєстраційна здатність полістиролу значно зростає у випадку вкраплення в нього наночастинок з великим Z_{eff}. Окремі зразки нанокомпозитних сцинтиляторів демонстрували зростання інтенсивності люмінесценції більше ніж на порядок із збереженням швидкодії полістирольного сцинтилятора. Така ефективність була продемонстрована у випадку, коли смуга ініційованого рентгенівськими квантами випромінювання наночастинок перекривається, в основному, зі смугою поглинання полістирольної матриці. Виявилось, що за таких умов можливі два механізми передачі енергії від наночастинок до полістиролу – випромінювальний, який реалізується через перепоглинання люмінесценції наночастинок полістиролом; та безвипромінювальний, який реалізується через емісію наночастинками електронів за механізмом фотоефекту з наступним захопленням їх полістирольною матрицею. У цьому розділі розглянемо випадок, коли спектри люмінесценції наночастинок перекриваються зі смугами поглинання активаторів полістиролу (рис. 3.1,б).

4.1 Люмінесцентно-кінетичні та сцинтиляційні параметри плівкових композитних матеріалів на основі наночастинок SrF_2-Ce

Інтерес до використання наночастинок SrF_2-Ce як наповнювача полімерних плівок викликаний недавніми дослідженнями відповідних монокристалічних зразків, де показано, що даний матеріал володіє при рентгенівському збудженні світловиходом, який співмірний з одним із найбільш поширених сцинтиляторів NaI-Tl. Так, для чистого монокристала SrF_2 виявлено світловихід близько 30 000 фот./МеВ із часом загасання

сцинтиляційного імпульсу близько 1 мкс. Для монокристалів активованих іонами церію світловихід ще вищий. За концентрації домішки близько 0,3 моль.% монокристал SrF_2-Ce виявляє світловихід 40 000 - 43 000 тис. фот./МеВ із двома компонентами загасання сцинтиляційного спалаху на 140 та 700 нс [85].

4.1.1 Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за оптичного та рентгенівського збудження

Наночастинки SrF_2-Ce (1 моль%) синтезувались методом осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок – етилового спирту. Детальніше способи отримання наночастинок та полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, визначення складу та середнього розміру наночастинок описано у додатках Б та В. Для отримання наночастинок SrF_2-Ce різного розміру їх піддавали температурному відпалу за температур 500 та 800 ^oC. Середні розміри отриманих наночастинок показано в таблиці 4.1

Таблиця 4.1. Розміри наночастинок SrF_2–Ce за даними рентгеноструктурних досліджень.

Температура відпалу, ^oC	Середній розмір наночастинок, нм
Невідпалений	20±3
500	65±5
800	82±5

4.1.1.1 Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за оптичного збудження

Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2-Ce різного розміру представлено на рис.4.1. У спектрі випромінювання наночастинок, відпалених при 800 ^oC (розмір 82 нм, крива 1), спостерігається добре розділений дублет випромінювання іонів Ce^{3+} з максимумами на 310 та 329 нм. Смуги з максимумами на 310 та 329 нм відповідають електронним переходам з 5d-рівнів на розщеплений спін-орбітальною взаємодією основний 4f-стан іона церію

(терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$) [81]. Ці переходи є дипольно-дозволеними, тому інтенсивність люмінесценції церію має високий світловихід і короткі часи загасання [164]. За зменшення розміру наночастинок до 65 нм (крива 2) інтенсивність люмінесценції наночастинок дещо зменшується і спостерігається перерозподіл інтенсивності люмінесценції між смугами випромінювання. Інтенсивність смуги з максимумом при 310 нм стає меншою за інтенсивність смуги при 329 нм.

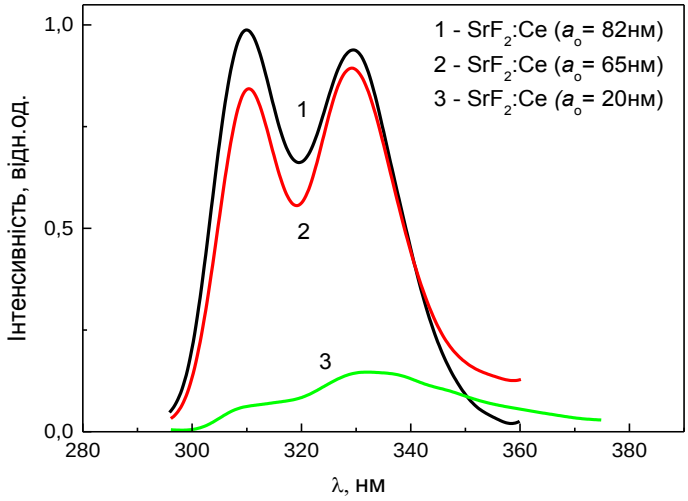


Рисунок 4.1. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce розміром 82 (крива 1), 65 (крива 2) та 20 нм (крива 3) при збудженні квантами з енергією $h\nu$ = 4,5 еВ ($\lambda_{збуд.}$ = 285 нм).

Такий перерозподіл інтенсивності може бути зумовлений тим, що зі зменшенням розміру наночастинок все більша частка йонів церію знаходиться в приповерхневому шарі наночастинок, де кристалічне поле відмінне від об'єму наночастинки. Для невідпалених наночастинок із середнім розміром ~20 нм (крива 3) інтенсивність церієвої люмінесценції суттєво менша за інтенсивність люмінесценції наночастинок великих розмірів (65 та 82 нм), а смуги люмінесценції значно ширші. Розширення смуг люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок може бути пов'язане з флуктуаціями кристалічного поля [165].

Криві загасання церієвої люмінесценції наночастинок SrF_2-Ce різних розмірів за внутрішньоцентрового збудження показані на рис. 4.2. Форма кривих наночастинок великих розмірів майже моноекспоненційна. Час

загасання люмінесценції τ за внутріцентрового збудження для наночастинок SrF_2-Ce із середнім розміром 82 нм становить порядку 29 нс (рис.4.2, крива 1), для частинок із середнім розміром 65 нм – 27 нс (крива 2), і для невідпалених наночастинок із середнім розміром 20 нм – 20 нс (крива 3).

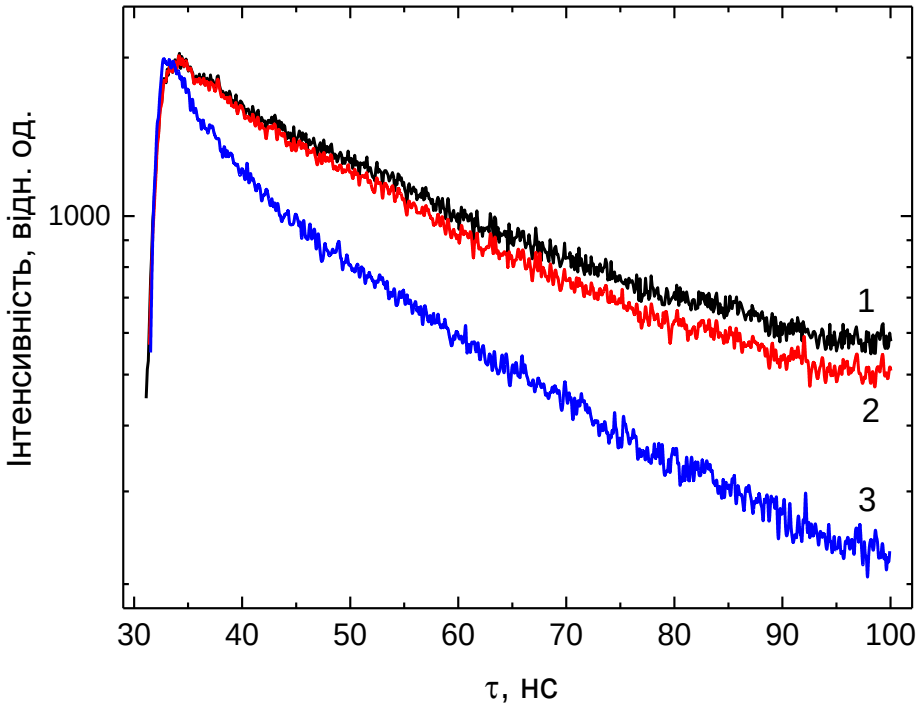


Рисунок 4.2. Кінетика загасання люмінесценції ($\lambda_{люм}$= 390 нм) наночастинок SrF_2-Ce різного розміру при внутріцентровому збудженні ($\lambda_{збуд}$= 285 нм) за температури 300 К. Криві: 1 – 82 нм, 2 – 65 нм, 3 – 20 нм.

Таким чином для великих наночастинок зі зменшенням їх розміру від 82 до 65 нм кінетика скорочується незначно. При переході від великих наночастинок до малих із середнім розміром 20 нм скорочення константи загасання люмінесценції є суттєвим, що вказує на наявність процесів гасіння люмінесценції. Скорочення часу загасання люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок свідчить про домінуючу роль поверхні у цьому процесі. Гасіння люмінесценції церієвих центрів спричинене передачею енергії збудження йонами церію дефектам приповерхневого шару наночастинок SrF_2-Ce.

4.1.1.2 Спектри збудження наночастинок SrF_2-Ce

Спектр збудження свічення йонів церію в наночастинках SrF_2-Ce показано на рис. 4.3. В області прозорості спостерігаються смуги в діапазоні 3,9 - 7,1 еВ, які зумовлені внутріцентровим 4f-5d-поглинанням іонів церію.

Ширина забороненої зони кристала SrF_2 становить 11,3 еВ [166], а екситонний пік відбивання спостерігається в області 10,6 еВ. Як видно з рис. 4.3а,б, люмінесценція йонів церію у наночастинках SrF_2-Ce (a = 82 нм та a = 65 нм, відповідно) ефективно збуджується в області екситонних та зона-зонних переходів. Зазначимо, що смуга випромінювання автолокалізованого екситона у SrF_2 з максимумом при 300 нм [104, 133] перекривається із смугами внутрішньоцентрового 4f-5d-поглинання йонів церію, що створює сприятливі умови для передачі енергії збудження від екситонів у SrF_2 до домішки Ce^{3+}. В області максимуму екситонного відбивання спостерігається провал при 10,7 еВ, який пов’язують із приповерхневими безвипромінювальними втратами енергії збудження. Структура спектрів збудження на ділянці зона-зонних переходів 12-20 еВ відповідає комбінованій густині збуджених станів валентної зони та зони провідності.

В області 22 еВ ефективність збудження люмінесценції зростає. Це наростання відповідає порогу помноження електронних збуджень за рахунок непружного розсіяння високоенергетичних електронів на валентних електронах. Цей поріг збудження для наночастинок SrF_2:Ce не є чітко вираженим. Разом з тим поріг видно у спектрах збудження власної люмінесценції наночастинок SrF_2 без церію (рис. 4.3г). Це зумовлено тим, що ймовірність захоплення електронів та дірок церієвими центрами є більша, ніж ефективність їхньої рекомбінації з утворенням автолокалізованого екситону. Енергетичне положення початку ділянки фотонного помноження відповідає сумі енергій екситонного піку поглинання ~10,6 еВ та початку зона-зонних переходів (E_g = 11,3 еВ). Тому край фотонного помноження у матриці SrF_2 є пов’язаний із помноженням електронних збуджень і, відповідно, створенням вторинних екситонів.

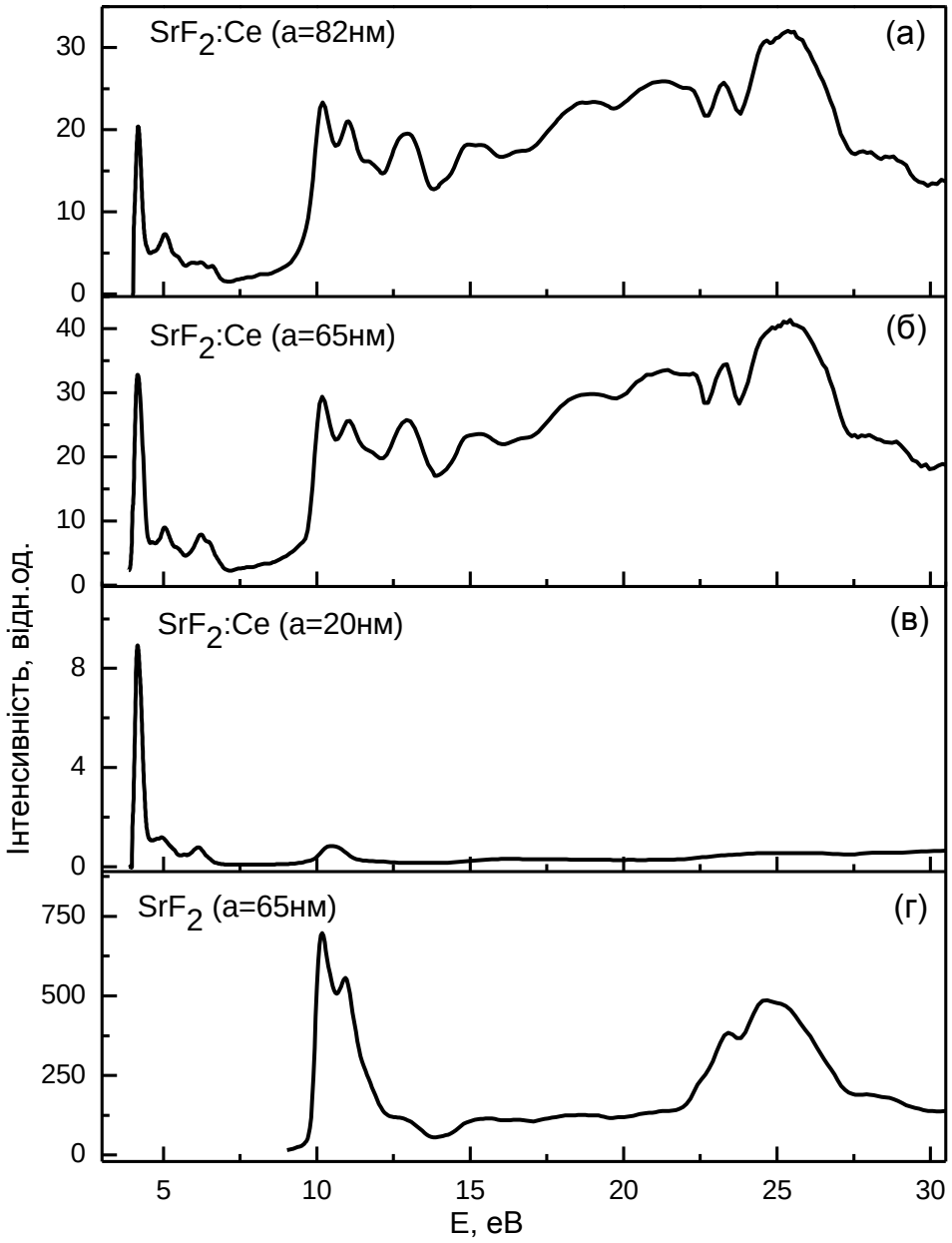


Рисунок 4.3. Спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{люм}$ = 330 нм наночастинок SrF_2-Ce із середніми розмірами 82 нм (а), 65 нм (б), 20 нм (в) та смуги люмінесценції АЛЕ у наночастинках SrF_2 розміром 82 нм (г) при T = 300 К.

При переході до наночастинок з розміром 20 нм спектр збудження зазнає суттєвих змін (рис. 4.3в). Свічення йонів церію в цих наночастинках збуджується переважно в області внутрішньоцентрового (3,9 - 7,1 еВ) та екситонного (10,7 еВ) поглинання, а збудження люмінесценції через

рекомбінацію носіїв заряду незначне. Таким чином найбільш чутливою до зменшення розмірів наночастинок є люмінесценція йонів церію за збудження в області енергій $h\nu > E_g$. За таких енергій збуджуючих квантів утворюються вільні електрони та дірки з енергією, меншою за E_g. Для успішної рекомбінації ці електрони і дірки понижують свою енергію до енергії коливань гратки через взаємодію з фононами. Шлях, який дірки при цьому проходять (довжина термалізації $l_{p,th}$.) є малий (2-4 нм) [140, 141] Довжина термалізації електронів $l_{e,th}$ на один-два порядки більша і може складати декілька десятків нанометрів [104, 123, 133]. Якщо розмір наночастинок a менший за довжину термалізації електронів $l_{e,th}$ ($a < l_{e,th}$), то вільні електрони можуть безвипромінювально рекомбінувати на поверхневих дефектах або вилітати за межі наночастинки і не брати участі в люмінесцентних процесах всередині наночастинки. За таких умов рекомбінаційна люмінесценція буде істотно гаситися [75, 80, 86, 167], що і спостерігається у випадку SrF_2-Ce (a_o = 20нм).

4.1.2 Люмінесценція наночастинок SrF_2-Ce за рентгенівського збудження

Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2-Ce різних розмірів показано на рис. 4.4. Наночастинки із середніми розмірами 82 та 65 нм володіють спектрами люмінесценції (рис. 4.1, криві 1 та 2), які за структурою подібні до спектрів люмінесценції за оптичного збудження. Інтенсивність люмінесценції наночастинок розміром 20 нм суттєво зменшується [168]. Зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок від 82 до 20 нм (вставка до рис. 4.4) за рентгенівського збудження не супроводжується суттєвим скороченням часу її загасання (рис. 4.5). Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2-Ce різних розмірів представлена на рис. 4.5. Її описує двоекспоненційна крива з коротким та довгим часами загасання. Часи загасання люмінесценції для наночастинок

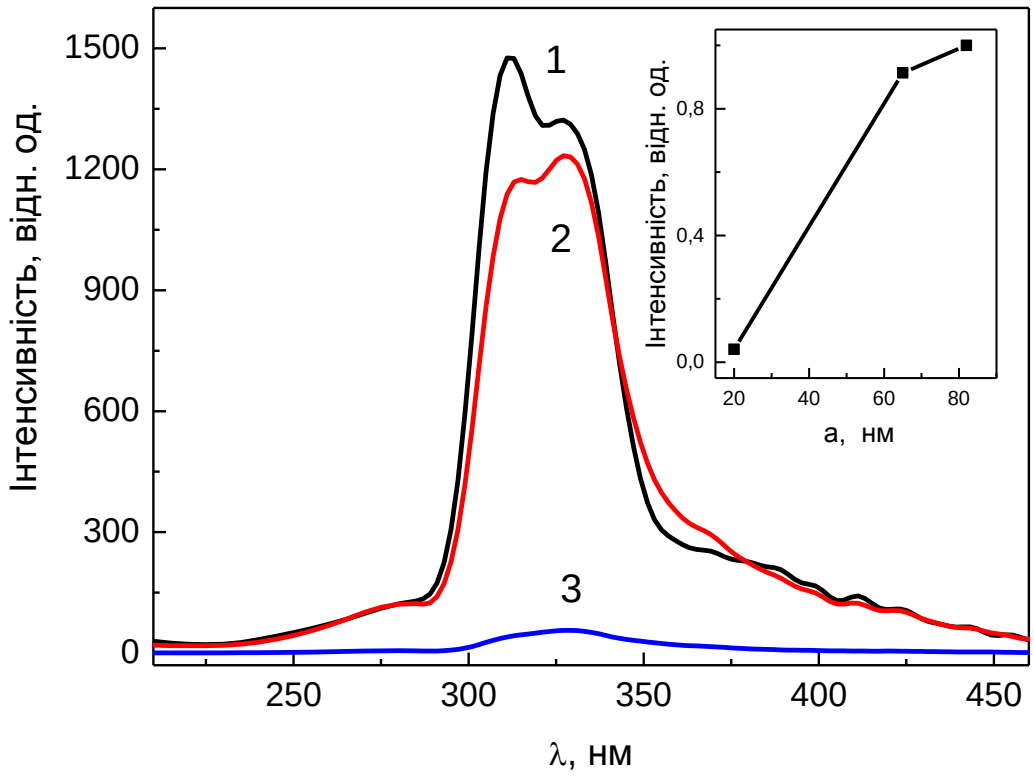


Рисунок 4.4. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різних розмірів. Криві: 1 - 82нм, 2 – 65 нм та 3 - 20 нм. На вставці – залежність нормованої інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2:Ce від їх розміру *a*.

розміром 82 нм становлять 45 нс (узгоджуються із константами загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристала SrF_2-Ce [82]) та 560 нс, відповідно, а для наночастинок з розміром 20 нм – 20 та 220 нс. Довгі компоненти загасання зумовлені рекомбінаційним характером люмінесценції йонів церію у випадку рентгенівського збудження. Суттєва зміна тривалості довгої компоненти від 560 до 220 нс для наночастинок різних розмірів свідчить про зменшення кількості захоплень електронів пастками у випадку зменшення розмірів наночастинок.

Суттєве падіння інтенсивності люмінесценції без співмірного йому скорочення кінетики люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок спостерігалось для наночастинок CaF_2, BaF_2, $LaPO_4$-Pr, $LaPO_4$-Eu [75, 136, 165].

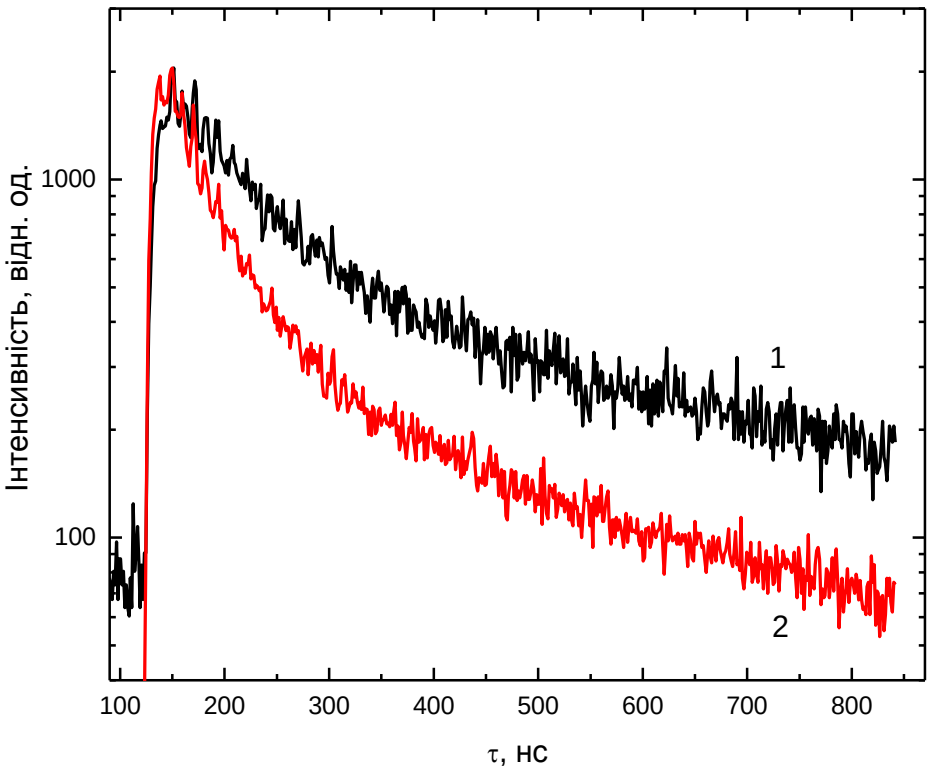


Рисунок 4.5. Кінетика загасання люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різних розмірів при збудженні рентгенівськими квантами. Криві: 1 – 82 нм та 2 – 20 нм.

Наші дані щодо люмінесценції SrF_2-Ce підтверджують висновки, зроблені раніше для екситонної та рекомбінаційної домішкової люмінесценції, де акцентується увага на співвідношенні між довжиною термалізації та розміром наночастинок. Для люмінесценції під дією йонізуючого випромінювання суттєвими є втрати енергії носіями заряду на етапі їх термалізації. Якщо довжина термалізації носіїв заряду $l_{e,th}$ більша за розміри наночастинок, випромінювальна рекомбінація носіїв заряду із центрами Ce^{3+} не відбуватиметься. Тому люмінесценція зазнаватиме суттєвого гасіння для $h\nu > E_g$, зокрема, за рентгенівського збудження. Значне зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції зі зменшенням розміру спостерігається для наночастинок SrF_2-Ce (вставка до рис. 4.4). За різким спадом інтенсивності люмінесценції можна оцінити довжину термалізації електронів, звідки слідує, що для наночастинок SrF_2-Ce вона складає приблизно 60 нм і близька до довжини термалізації електронів, визначеної раніше для наночастинок SrF_2 [97].

4.1.3 Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce

Для дослідження сцинтиляційних властивостей плівкових композитів на основі наночастинок SrF_2-Ce використовувались наночастинки великого (82 нм) та малого (20 нм) розмірів. Великими наночастинками вважались ті, для яких середня довжина вільного пробігу електронів більша за розміри наночастинки ($l_{e,e} > a$), малими, для яких $l_{e,e} \le a$. У ролі матриці використовувався полістирол без та з люмінесцентними домішками n-терфеніл та POPOP.

4.1.3.1 Люмінесценція плівкових композитів а основі полістиролу без люмінесцентних домішок з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce

Плівкові зразки дозволяють використовувати значні концентрації наночастинок без суттєвої втрати оптичної прозорості. Список досліджуваних зразків полістирольних плівок без активаторів, наповнених наночастинками SrF_2-Ce, приведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Опис полістирольних плівкових композитів на основі наночастинок SrF_2-Ce.

Зразок №	Тип наночастинок	Матриця	Концентрація наночастинок в полістирольній плівці
1	SrF_2-Ce (1 моль.%) Відпалені при 800 °C	полістирольна плівка товщиною 0,3 мм без активаторів	5 ваг.%
2			10 ваг.%
3			20 ваг.%

Спектри люмінесценції плівкових композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації показано на рис. 4.6*а* [169]. Вони характеризуються широкою двогорбою

смугою з локальними максимумами приблизно на 310 та 329 нм. Смуги люмінесценції композиту за спектральним положенням і структурою відповідають спектрам випромінювання наночастинок SrF_2-Ce (рис. 4.6б) і зумовлені електронними переходами з 5d-рівнів на розщеплений спін-орбітальною взаємодією основний 4f-стан іона церію (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$) [81].

У спектрах композитних плівок порівняно зі спектрами наночастинок спостерігається менша інтенсивність випромінювання з короткохвильового боку. Крім того наявне деяке зменшення інтенсивності смуги люмінесценції з максимумом на 310 нм по відношенню до смуги з максимумом 329 нм у полістирольному композиті (рис.4.6а) порівняно з смугами випромінювання наночастинок SrF_2-Ce (рис.4.6б). На рис.4.6 пунктирними лініями виділена область, де смуга поглинання полістиролу та смуга випромінювання наночастинок SrF_2-Ce зі середнім розміром 82 нм перекриваються. Більш крутий край смуги люмінесценції композиту з короткохвильового боку, швидше за все, зумовлений частковим перепоглинанням випромінювання йонів церію полістирольною матрицею (рис. 4.6в). Інтенсивність люмінесценції досліджуваних зразків за збудження рентгенівським випромінюванням демонструє близьке до лінійного зростання інтенсивності за збільшення концентрації наночастинок у плівкових композитах (рис. 4.6а).

Кінетики загасання люмінесценції полістирольних плівок з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації при збудженні рентгенівським випромінюванням представлені на рис.4.7. Як видно з рисунка, кінетика загасання люмінесценції композиту майже не залежить від концентрації наночастинок SrF_2:Ce у полістирольній плівці (криві 1-3). Форма кривих кінетики загасання люмінесценції відтворює криві, характерні для наночастинок SrF_2:Ce з середнім розміром 82 нм за рентгенівського збудження. Оцінені константи загасання люмінесценції для композитних плівок з вкрапленими наночастинками SrF_2:Ce за допомогою підгонки сумою двох експонент становлять близько 45 та 55 нс. Часи добре узгоджуються із константами загасання люмінесценції для наночастинок

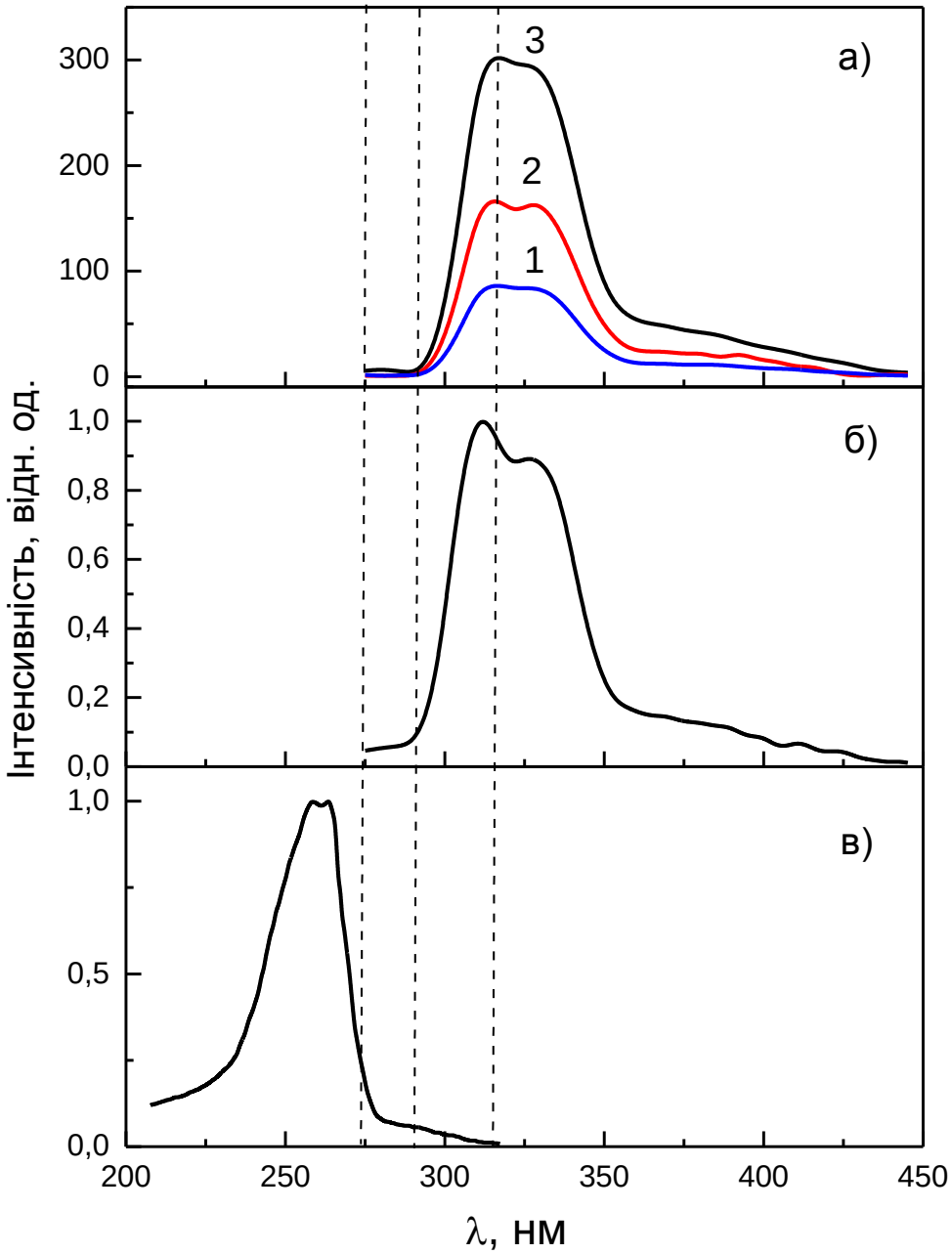


Рисунок 4.6. Спектри рентгенолюмінесценції: а – полістирольних плівок (без активаторів) з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce зі середнім розміром 82 нм різної вагової концентрації; б – наночастинок SrF_2-Ce зі середнім розміром 82 нм. Спектр поглинання полістиролу (в). Криві: 1 – 5 ваг.% SrF_2-Ce, 2 – 10 ваг.% SrF_2-Ce ; 3 - 20 ваг.% SrF_2-Ce.

SrF_2:Ce (крива 4) з середнім розміром 82 нм і відповідають константами загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристала SrF_2-Ce [82]. Це вказує на відсутність або малу ефективність процесів передачі енергії збудження від церієвих центрів до полістирольної матриці у плівкових композитах.

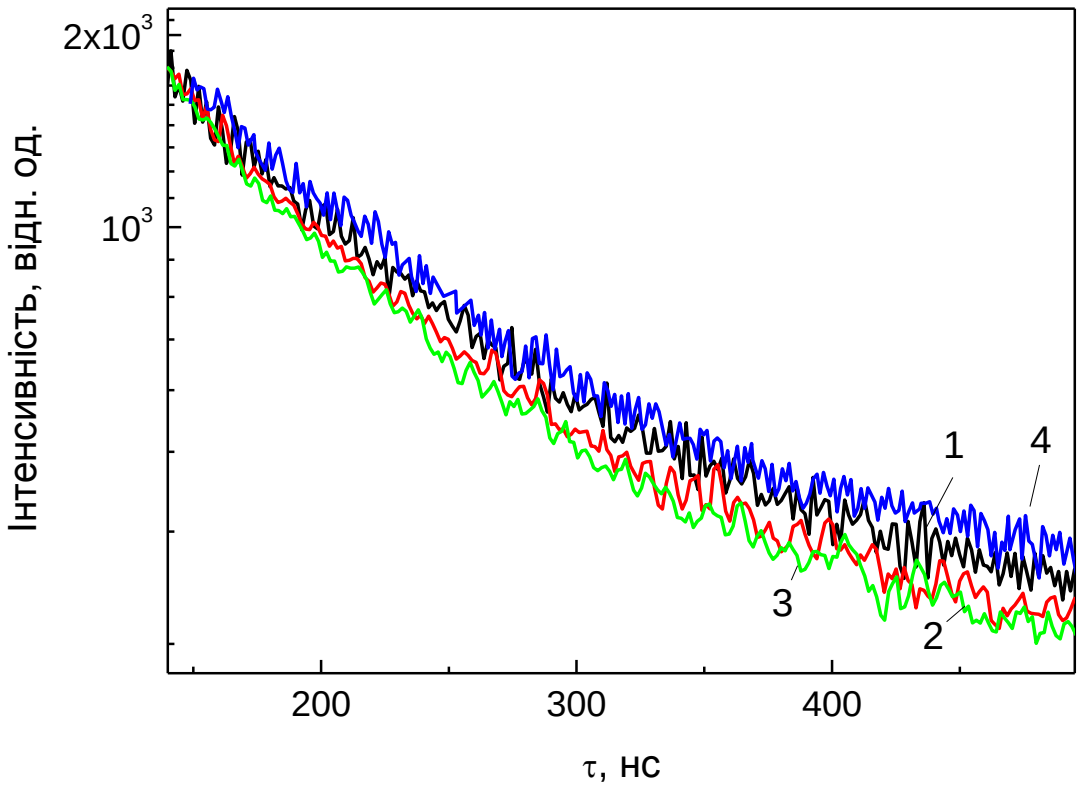


Рисунок 4.7. Кінетика загасання люмінесценції: полістирольних плівок без активаторів, наповнених наночастинками SrF_2:Ce (криві: 1 – 5 ваг.% SrF_2-Ce, 2 – 10 ваг.% SrF_2-Ce ; 3 - 20 ваг.% SrF_2-Ce); наночастинок SrF_2:Ce (крива 4) за збудження рентгенівськими квантами. Розмір наночастинок складав 82 нм.

У роботах [45, 86, 89, 104, 136] показано, що ключовим фактором, який визначає інтенсивність свічення наночастинок, є співвідношення між довжинами вільного пробігу $l_{e,e}$ та термалізації $l_{e,th}$ електронів у наночастинках і їх розміром a. Експериментально оцінена довжина термалізації електронів $l_{e,th}$ у наночастинках SrF_2-Ce складає ~60 нм. Якщо $l_{e,th} > a$, а особливо $l_{e,e} > a$, електрони, звільнені в наночастинці за механізмом фотоефекту унаслідок поглинання нею рентгенівських квантів, виходять за межі наночастинки. Але відсутність активаторів люмінесценції у полістиролі приводить до термалізації електронів у полістирольній матриці з наступною безвипромінювальною релаксацією. Якщо полістирольна матриця без активаторів наповнена великими наночастинкам, для яких виконується співвідношення $l_{e,th} > a$, то фотоелектрони, утворені під дією рентгенівського випромінювання,

термалізуються і рекомбінують всередині наночастинки. За таких умов наночастинки володіють власною люмінесценцією. Через це полістирольні композити без активаторів з вкрапленими великими наночастинками SrF_2-Ce володіють інтенсивною люмінесценцією, основний максимум якої відповідає структурі та положенню максимуму люмінесценції наночастинок SrF_2-Ce. Тільки незначна частина поглинутої композитом енергії рентгенівського випромінювання перепоглинається полістиролом. Аргументом на користь такого висновку є значення констант загасання люмінесценції полістирольного композиту з великими наночастинками, які відтворюють кінетику загасання люмінесценції для наночастинок SrF_2-Ce. Отже, для полістирольних композитів без активаторів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce полістирол відіграє роль зв'язуючого середовища, яке захищає наночастинки від зовнішніх факторів (наприклад, вологості).

4.1.3.2 Люмінесценція плівкових композитів а основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce

У таблиці 4.3 приведено опис композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора (полістиролу, активованого люмінесцентною домішкою n-терфеніл та зміщувачем спектру POPOP) із диспергованими у ньому наночастинками SrF_2-Ce різного розміру.

Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора із диспергованими у ньому наночастинками SrF_2-Ce різного розміру представлено на рис. 4.8б. Для композитів, наповнених наночастинками SrF_2-Ce з розмірами 20 та 40 нм, у спектрах люмінесценції спостерігаються дві смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм. Дані смуги відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно (рис. 4.8б). Для полістирольної плівки з вкрапленими наночастинками великого розміру (70 нм, крива 4) форма смуги випромінювання, що відповідає активатору полістиролу n-терфенілу, дещо

розширена у короткохвильову область порівняно з люмінесценцією композитів з вкрапленими наночастинками менших розмірів (криві 1-3). Це випромінювання найбільш імовірно відповідає власному випромінюванню наночастинок SrF_2-Ce, які володіють люмінесценцією в цій спектральній області (рис.4.8,*а*).

Таблиця 4.3. Опис зразків полістирольний композитних плівок із вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce.

Зразок № з.п.	Тип вкраплених наночастинок	Розмір наночастинок, нм	Концентрація Наночастинок, ваг.%	Товщина композитної плівки мм	Опис зразка
1	Полістирол з органічними люмінесцентними домішками n-терфеніл та POPOP	-	-	0,18	Плівка полістирольного сцинтилятора без вкраплення наночастинок
2	SrF_2-Ce Невідпалені	20	40	0,3	Плівковий композит
3	SrF_2-Ce Відпалені при 300 ^oC	40	40	0,3	Плівковий композит
4	SrF_2-Ce Відпалені при 500 ^oC	62	40	0,3	Плівковий композит
5	SrF_2-Ce Відпалені при 700 ^oC	70	40	0,3	Плівковий композит

Криві 1-3 на рис. 4.8*б*, що відповідають спектрам люмінесценції композитів із диспергованими у них наночастинками SrF_2-Ce різного розміру 20-70 нм, мають різні значення інтенсивностей люмінесценції. Інтенсивність люмінесценції композитних плівок зростає зі збільшенням розміру вкраплених

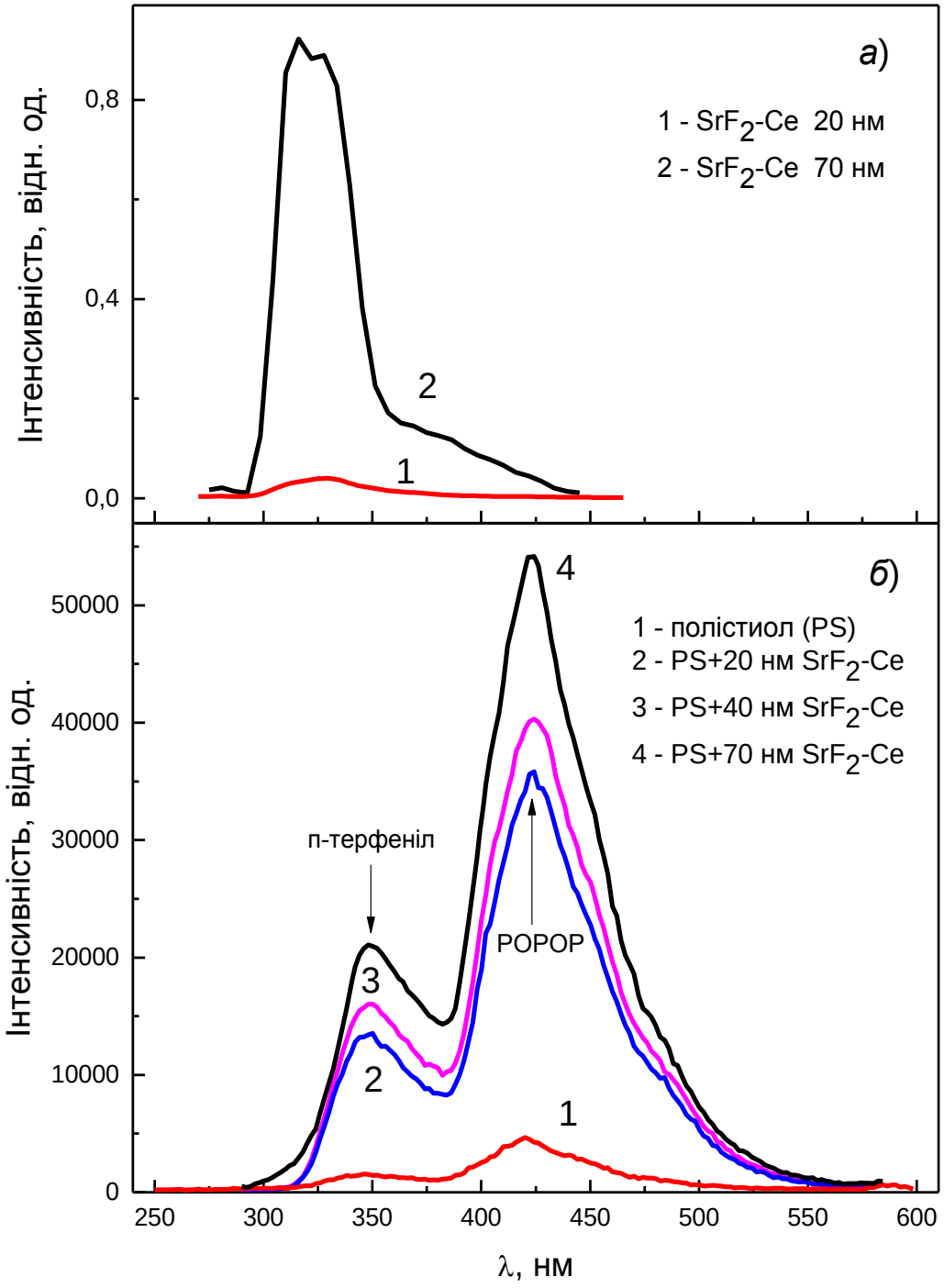


Рисунок 4.8. Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням: а) наночастинок SrF_2-Ce з середнім розміром: 1– 20 нм, 2 – 70 нм; б) полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce концентрацією 40 ваг.% з різним середнім розміром наночастинок. Криві: 1 – полістирольна сцинтиляційна плівка без наночастинок 2 – 20 нм, 3 – 40 нм; 4 – 70 нм.

у них наночастинок. Порівняно з інтенсивністю люмінесценції плівки чистого полістирольного сцинтилятора, інтенсивність випромінювання композиту з вкрапленими наночастинками розміром 70 нм є більшою приблизно в 11 разів.

Спектр рентгенолюмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками, розмір яких менший за довжину вільного пробігу електронів (~20 нм для енергії рентгенівських квантів 23 кеВ [79]), представлений на рис. 4.8б, крива 2. Структура та форма спектру люмінесценції полістирольного композиту під дією рентгенівського випромінювання повністю відповідає люмінесценції полістирольної плівки з активатором n-терфеніл та зміщувачем спектру POPOP. Крива 2 містить дві смуги люмінесценції з максимумами на 350 нм (n-терфеніл) та POPOP (420 нм) [26]. Не дивлячись на те, що власна люмінесценція наночастинок зі середнім розміром 20 нм дуже слабка (рис.4.4, крива 3), інтенсивність люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками зі середнім розміром 20 нм порівняно з полістирольною плівкою тієї ж товщини без наночастинок зростає в ~8 разів. Зважаючи на те, що, розміри наночастинки ($a \cong 20$ нм) менші за довжину термалізації ($l_{e,th} \cong 60$ нм) та співмірні з довжиною вільного пробігу електронів ($l_{e,e} \cong 20$ нм), електрони, які утворились у наночастинках за механізмом фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання, будуть виходити за межі наночастинки і збуджувати полістирольну матрицю. Тобто, поглинута неорганічними наночастинками енергія рентгенівського випромінювання, найбільш ймовірно, передається до полістирольної матриці безвипромінювальним шляхом через електрони, які емітують наночастинки.

Чи реалізується механізм збудження люмінесцентного полістиролу електронами, які покинули наночастинки, може дати відповідь кінетика загасання люмінесценції такого композиту. Якщо має місце електронний механізм перенесення енергії, кінетика полістирольного композиту має відтворювати параметри люмінесцентної полістирольної матриці, а саме активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP. За таких умов константа загасання люмінесценції композиту має бути в межах 2-3 нс.

Кінетика загасання люмінесценції для композитів із диспергованими наночастинками малого розміру є швидкою – ~3 нс (рис. 4.9, криві 1-2) як і у

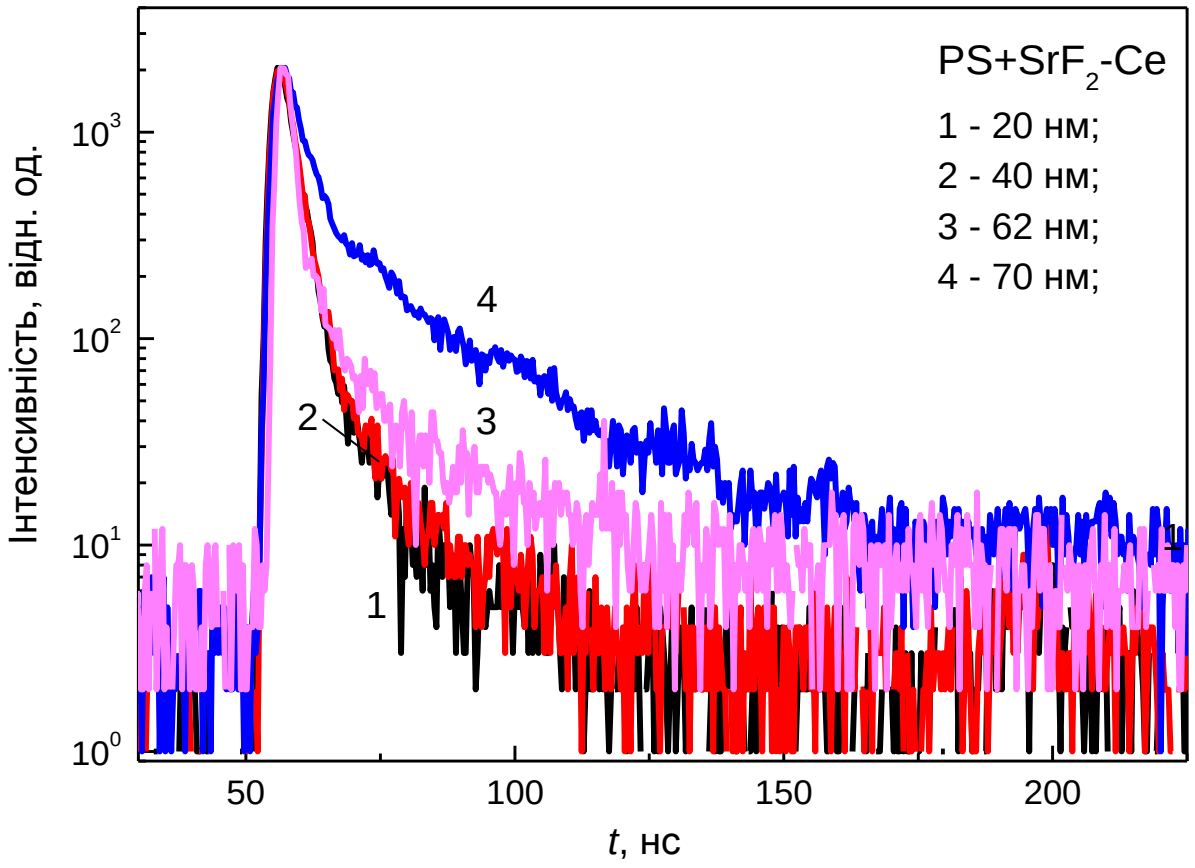


Рисунок 4.9. Кінетика загасання люмінесценції при збудженні імпульсним рентгенівським випромінюванням полістирольних композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинками SrF_2-Ce з концентрацією 40 ваг.% та різним середнім розміром. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 40 нм; 3 – 62 нм; 4 –70 нм.

випадку полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Для композитів із диспергованими наночастинками SrF_2-Ce спостерігається зміна кінетики післясвічення (появляється складова в 20 нс) при збільшенні їх розміру. Для наночастинок великого розміру (70 нм) кінетика випромінювання стає подібною до кінетики загасання власної люмінесценції наночастинок (крива 4). Це узгоджується із уявленнями про передачу енергії збудження від наночастинок до полістирольного оточення, описану для інших фторидних наночастинок (BaF_2, SrF_2 [151, 161]), розглянутих у попередньому розділі, і відповідає

зростанню інтенсивності люмінесценції композитів зі зростанням концентрації вкраплених у них наночастинок (рис.4.10). Для наночастинок малого розміру основний канал передачі енергії збудження реалізується інжекцією фотоелектронів у полістирольну матрицю, а для наночастинок великого розміру – випромінювальною передачею енергії до люмінесцентного полістиролу.

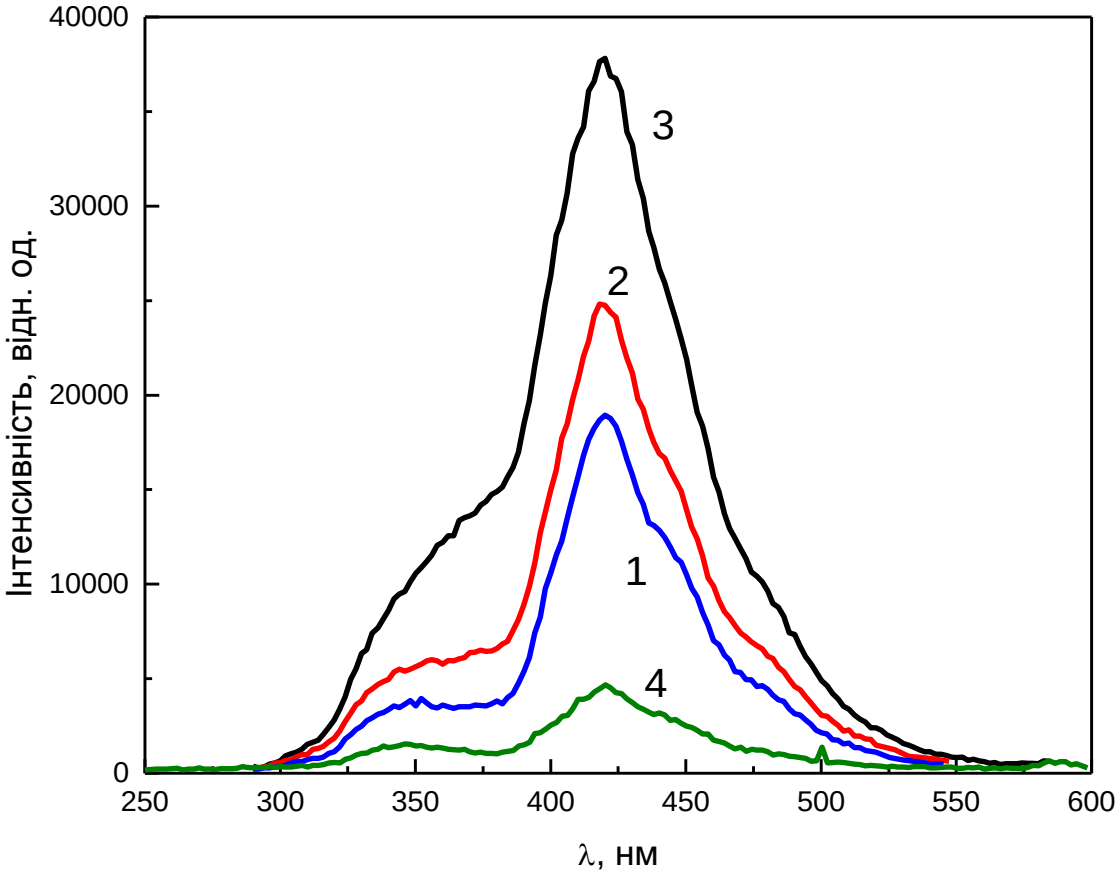


Рисунок 4.10 . Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням полістирольних композитів наповнених наночастинками SrF_2-Ce із середнім розміром 62 нм різної концентрації. Криві: 1 – 10 ваг.%, 2 – 20 ваг%; 3 – 40 ваг.%; 4 – 0 ваг.%

Наявність у свіченні полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce малого розміру, для яких довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ співмірна, а довжина термалізації $l_{e,th}$ більша за розмір a наночастинки, тільки швидкої компоненти з часом загасання, який характерний для люмінесцентного полістиролу без наночастинок, вказує на реалізацію у таких композитних плівках безвипромінювального каналу передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці.

Для композитів із диспергованими у них наночастинками великого розміру (62 нм) виявлено деяке збільшення вкладу повільної компоненти в кінетику люмінесценції за зростання концентрації наночастинок (рис. 4.11). Цей результат узгоджується із розглянутими механізмами передачі енергії від наночастинок до полімерного оточення. У композитах, що містять наночастинки великого розміру, енергія збудження передається як за рахунок

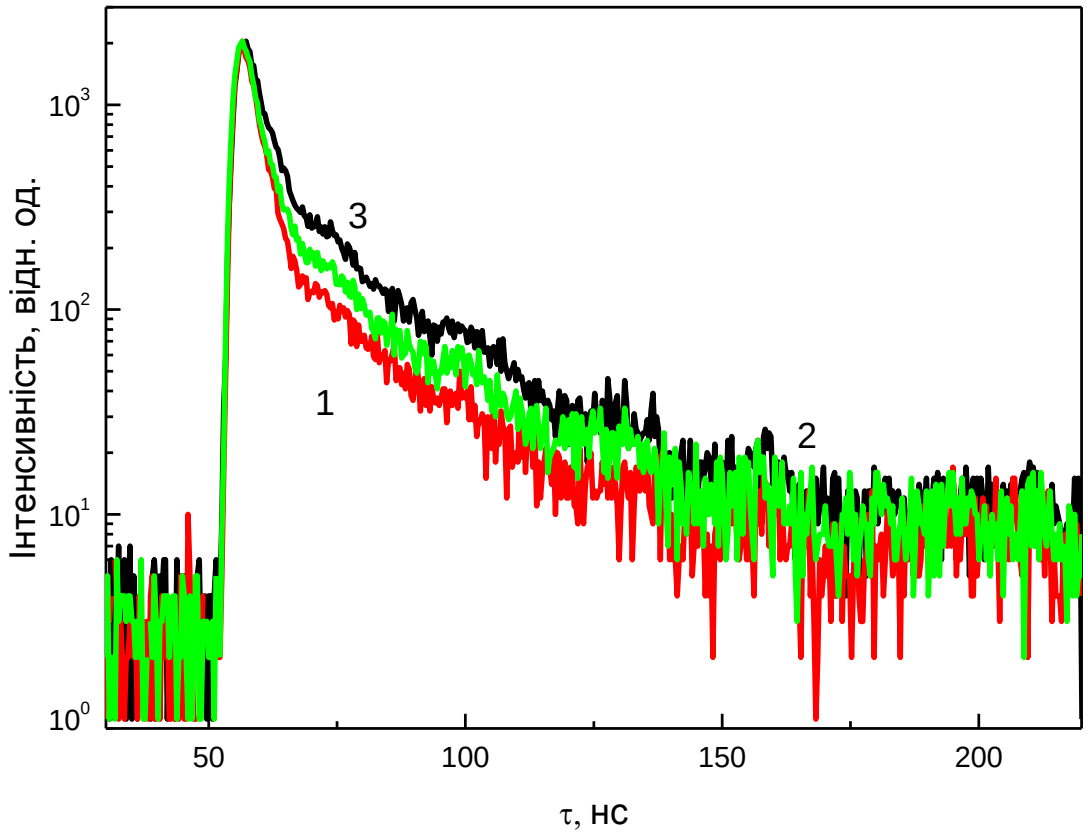


Рисунок 4.11. Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce (середній розмір 62 нм) різної концентрації за збудження імпульсним рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – 10 ваг.%, 2 – 20 ваг.% ; 3 – 40 ваг.%.

вильоту електронів (швидка компонента) так і за рахунок перепоглинання полістиролом свічення самих наночастинок (повільна компонента). За збільшення концентрації диспергованих наночастинок у композиті зменшується середня віддаль між ними і частина фотоелектронів, які вилетіли із наночастинок можуть бути поглинуті іншими близько розміщеними наночастинками, що у подальшому призведе до випромінювальної передачі

енергії збудження від цих наночастинок до полістирольного оточення. За таких умов вклад повільної компоненти висвічування повинен дещо зростати.

Полістирольна люмінесцентна матриця, на відміну від нелюмінесцентної, є активним учасником у формуванні люмінесценції плівкового композиту з вкрапленими наночастинками. У цьому випадку залежно від співвідношення між довжиною вільного пробігу і розміром наночастинок реалізуються два механізми передачі поглинутої композитом енергії йонізуючого випромінювання: механізм перепоглинання свічення наночастинок SrF_2-Ce люмінесцентними домішками n-терфеніл та POPOP та електронний механізм – механізм передачі енергії за рахунок вильоту електронів, звільнених від зв'язків з атомами у наночастинках SrF_2-Ce під дією рентгенівського випромінювання у полістирольну матрицю.

4.2 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок CeF_3

Кристал CeF_3 відомий як привабливий сцинтиляційний матеріал через його значну густину та короткий час загасання [170]. У нашому випадку він цікавий є тим, що має люмінесценцію при 280-320 нм, зумовлену 4d-5f переходами в іоні церію, яка збігається із спектрами поглинання активатора полістиролу n-терфенілу та частково з самим полістиролом. Крім того CeF_3 має смугу з максимумом на 360 нм, яка походить від збуреного церію (pertubed cerium) і перекривається з поглинанням POPOP (1,4-bis (5-phenyloxazol-2-yl) benzene). Для композиту з такими наночастинками можливі всі три згадувані механізми перенесення енергії – безвипромінювальний резонансний, випромінювальний та безвипромінювальний, який реалізується через збудження полістиролу електронами, що емітує наночастинка під дією йонізуючого випромінювання. Тому композит з наночастинками CeF_3 може бути модельним для виявлення переважаючого механізму збудження полістирольного сцинтилятора з завантаженими в нього наночастинками.

4.2.1 Люмінесценція наночастинок CeF_3

Синтез наночастинок CeF_3 з вихідних речовин $CeCl_3$ і NH_4F проводили в водно-етил-спиртовому розчині за реакцією йонного заміщення: $CeCl_3 + 3NH_4F \rightarrow CeF_3 + 3NH_4Cl$. Особливості отримання наночастинок, визначення їх розмірів та виготовлення композитних полістирольних зразків з вкрапленими наночастинками приведено в додатках Б та В. Середній розмір наночастинок CeF_3, отриманий з даних рентгенівської дифракції, складав 12 нм.

Під дією рентгенівського збудження наночастинки CeF_3 демонструють широку безструктурну смугу (рис.4.12) з максимумом на 350 нм, яка близька за

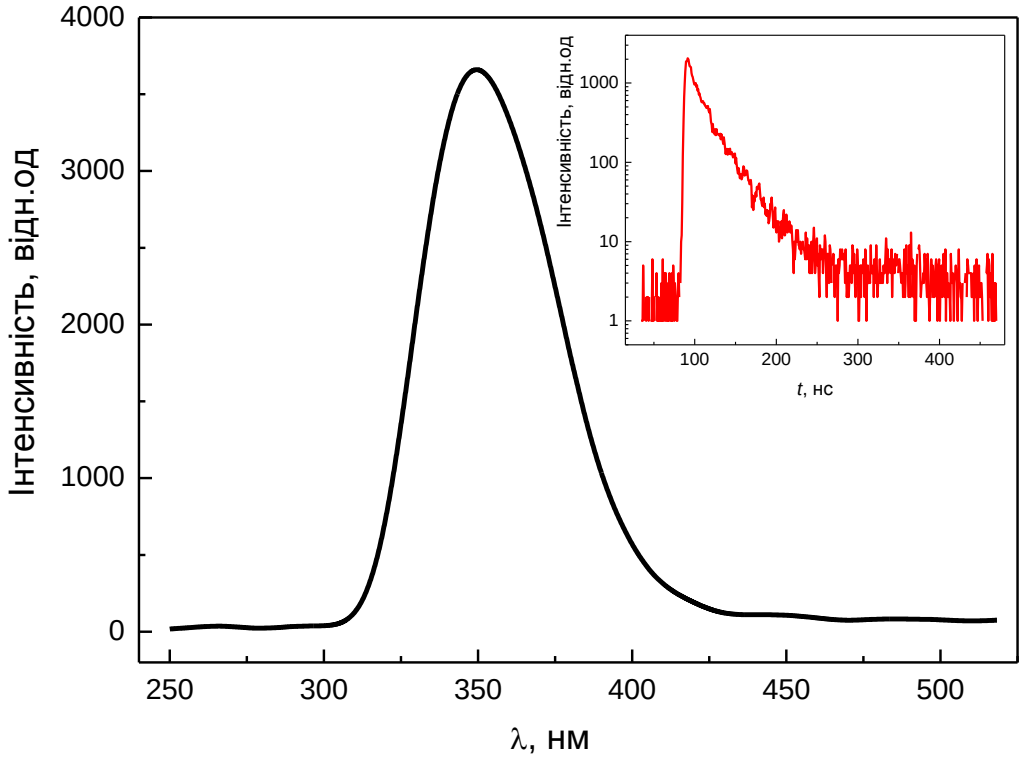


Рисунок 4.12. Рентгенолюмінесценція наночастинок CeF_3 середнього розміру 12 нм. На вставці – кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CeF_3.

положенням до смуги люмінесценції так званого "збуреного церію" у монокристалах CeF_3 [171–173]. Спектральне положення цієї смуги узгоджується зі смугою поглинання POPOP [26]. Крива кінетики загасання люмінесценції наночастинок є близька до експоненти з часом загасання ~20 нс (рис.4.12, вставка).

4.2.2 Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками CeF_3

На рис.4.13 представлена рентгенолюмінесценція полістирольного сцинтилятора без наночастинок (крива 1), полістиролу без активатора з скрапленими наночастинками CeF_3 (40 ваг.%, крива 2) та полістирольного композиту з концентрацією наночастинок CeF_3 40 ваг.% (крива 3) [174]. За відсутності неорганічних наночастинок спектр полістирольного сцинтилятора виявляє слабке свічення (крива 1) у вигляді смуги з максимумами на ~350 нм та ~420 нм, які відповідають люмінесценції n-терфенілу та POPOP, відповідно [26]. Слабке свічення люмінесцентного полістиролу зумовлено його низьким ефективним порядковим номером ($Z_{\text{ефф}} \sim 6$).

Полістирольна плівка без активаторів із наночастинками CeF_3 (40 ваг.%) виявляє люмінесценцію, характерну для наночастинок CeF_3 з максимумом при 350 нм (рис. 4.13, крива 2). Полістирольний сцинтиляційний нанокомпозит з вкрапленими наночастинками CeF_3 (40 ваг.%) відтворює люмінесценцію полістиролу з активаторами, але має значно більшу (в 16 разів) інтенсивність люмінесценції. Часові параметри композиту збігаються з часом загасання полістирольного сцинтилятора (рис.4.14). Для обидвох зразків криві загасання можуть апроксимуватися експонентою з часом загасання ~3 нс.

Розглянемо можливі механізми зростання інтенсивності люмінесценції нанокомпозитного полістирольного сцинтилятора у випадку рентгенівського збудження. Рентгенівські кванти з енергією $h\nu >> E_g$ утворюють в зоні провідності високоенергетичні фотоелектрони з кінетичною енергією, значно більшою за ширину забороненої зони ($E >> E_g$) [97, 175]. Процеси релаксації фотоелектронів відбуваються за рахунок їх розсіяння на електронах та фононах кристалічної гратки. Просторові параметри цих взаємодій (довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ та довжина термалізації $l_{e,th}$ електрона) за певних умов можуть бути більші за розміри наночастинок. За таких умов електрони покидають

наночастинку, а люмінесценція наночастинок буде, відповідно, значно послаблюватись.

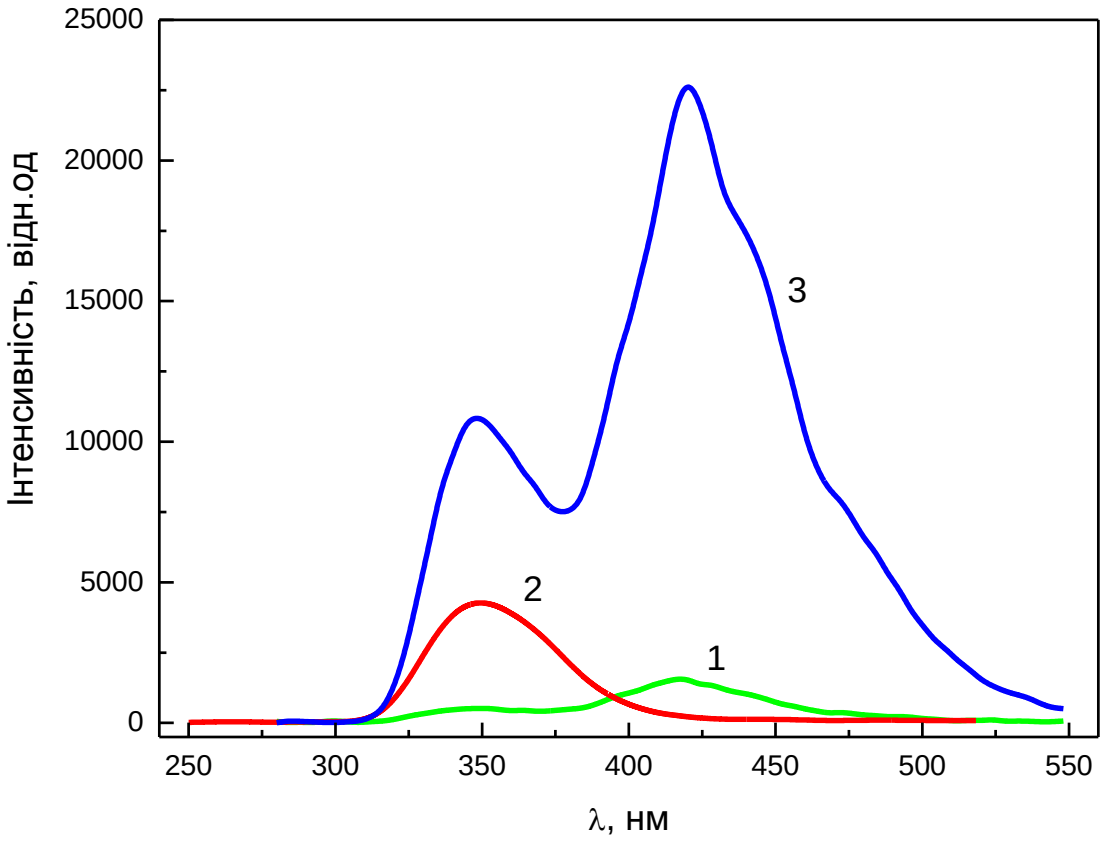


Рисунок 4.13. Спектри люмінесценції зразків при збудженні рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – полістирольна плівка без наночастинок, 2 – наночастинки CeF_3 (40 ваг.%) у полістиролі без активаторів; 3 – люмінесцентна полістирольна плівка, наповнена наночастинками CeF_3 (40 ваг.%). Середній розмір наночастинок CeF_3 дорівнює 12 нм. Товщина плівок – 0,3 мм.

Довжина вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, оцінена із універсальної кривої електрон-електронного розсіяння, для рентгенівських квантів з енергією 23 кеВ складає ~20 нм [163]. За довжину термалізації електронів $l_{e,th}$ для CeF_3 приймали значення, характерне для фторидних кристалів BaF_2, SrF_2, CaF_2, яке за експериментальними оцінками складає ~80 нм [24]. Зазначимо, що для кристалів фосфатів довжина термалізації $l_{e,th}$ складає близько 20 нм [176]. З огляду на ці параметри просторової взаємодії, розмір наночастинок, менший за довжину вільного пробігу та довжину термалізації фотоелектрона, є критичний

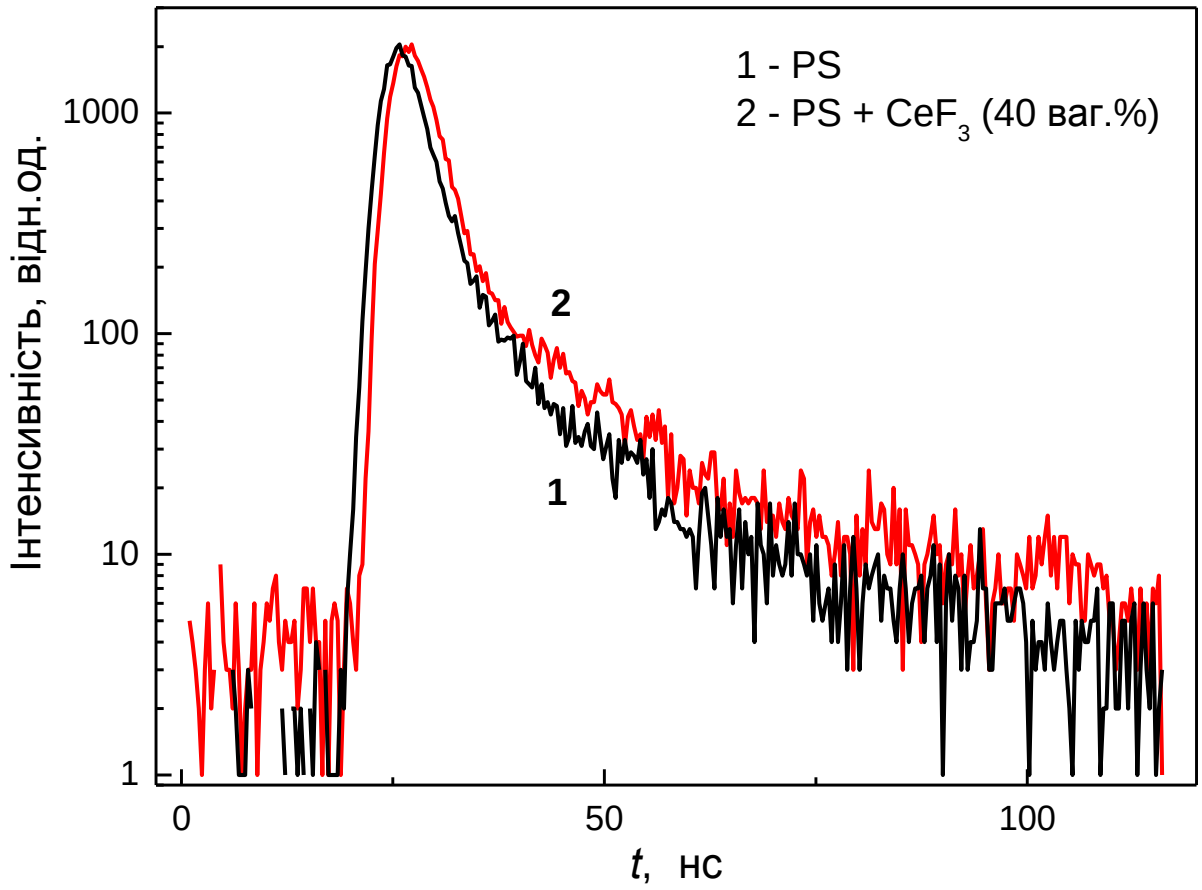


Рисунок 4.14. Кінетика загасання рентгенівської люмінесценції: 1 – полістирольна сцинтиляційна плівки без наночастинок; 2 – полістирольна сцинтиляційна плівки, наповнена наночастинками CeF_3 (40 ваг.%). Середній розмір наночастинок CeF_3 дорівнює 12 нм. Товщина плівок – 0,3 мм.

для спостереження люмінесценції [51, 151, 175]. Однак за цих розмірів починається суттєве зростання виходу електронів з наночастинок. Якщо таку наночастинку помістити у полістирол, то електрони, які покидають наночастинку під дією рентгенівського випромінювання, будуть збуджувати люмінесценцію полістиролу. За таких умов люмінесценція полістиролу мала б зростати пропорційно до концентрації наночастинок у полістиролі. При цьому люмінесценція композиту мала б відтворювати спектральні та часові характеристики полістирольної матриці. Процес, пов’язаний з виходом електронів з межі наночастинки, міг би бути одним з механізмів збудження полістирольної матриці. Інший механізм міг би бути пов’язаний із випромінювальним або безвипромінювальним перенесення енергії від йонів

церію до полістирольної матриці. Підставою для цього є перекриття смуги 5d-4f люмінесценції CeF_3 з максимумом при 360 нм зі смугою поглинання POPOP на ділянці 300-400 нм [177]. Це робить можливим як перепоглинання власного свічення наночастинок CeF_3 (рис.4.10) активатором полістиролу POPOP, так і резонансне перенесення енергії від збуджених станів йону Ce^{3+} в CeF_3 до POPOP.

Розглянемо можливість реалізації механізму, пов'язаного з виходом електронів з межі наночастинки в полістирольних нанокомпозитах. З цієї точки зору приваблює суттєве зростання інтенсивності люмінесценції – в 17 разів. Цей результат відповідає теоретичній оцінці поглинаючої здатності полістирольного композиту за відомими коефіцієнтами поглинання для CeF_3 та полістиролу [178]. Якщо композит представити як сукупність послідовно розміщених шарів фториду церію та полістиролу з товщинами d_{CeF3} та d_{PS}, відповідно, то коефіцієнт атенюації α композиту запишеться як:

$$\alpha = \frac{\alpha_{CeF_3} d_{CeF_3} + \alpha_{PS} d_{PS}}{d_{CeF_3} + d_{PS}} \qquad (4.1)$$

З урахуванням числових значень коефіцієнтів поглинання для $\alpha_{CeF3} = 98{,}8$ см$^{-1}$ та $\alpha_{PS} = 0{,}436$ см$^{-1}$ поглинання полістирольного композиту товщиною 0,3 мм з вкрапленими наночастинками CeF_3 (40 ваг.%) порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок тієї ж товщини зростає в 22 рази і близьке до спостережуваного зростання інтенсивності люмінесценції у ньому в 17 разів. Збільшення інтенсивності люмінесценції полістирольного композиту під дією рентгенівського випромінювання корелює зі зростанням його поглинаючої здатності за рахунок введення у полістирольну матрицю наночастинок CeF_3. Отже, зростання інтенсивності люмінесценції нанокомпозиту пропорційне до концентрації вкраплених неорганічних наночастинок і відтворення спектрального складу та часових констант полістирольного сцинтилятора без наночастинок може бути доказом механізму, пов'язаного з виходом електронів з межі наночастинки в полістирольних нанокомпозитах. Подібний механізм

спостерігався в полістирольній матриці, наповненій наночастинками з широкозонних діелектриків. У полістирольних композитах з BaF_2 інтенсивність зростала в 18 разів [161] , з SrF_2 – в 46 разів [151], з $LaPo_4$-Pr – в 30 разів [149].

Розглянемо можливість реалізації випромінювального чи безвипромінювального резонансного перенесення енергії від збуджених йонів Ce^{3+} в CeF_3 до полістиролу. Випромінювальний механізм передбачає перепоглинання люмінесценції CeF_3 з максимумом при 360 нм активатором POPOP. Однак у випадку випромінювального механізму крива загасання композиту мала б мати компоненту, співмірну з часом загасання CeF_3. Відсутність часової компоненти 20 нс в сцинтиляційному імпульсі нанокомпозиту доводить відсутність випромінювального каналу збудження полістиролу від CeF_3. Автори роботи [179] спостерігали резонансне перенесення енергії від CeF_3 до полістирольного сцинтилятора у випадку оптичного збудження. Ми не виключаємо цього механізму, однак вклад від нього в сцинтиляційний імпульс мав би бути набагато менший, ніж від механізму, пов’язаного з виходом електронів з межі наночастинки в полістирольних нанокомпозитах. Підставами для цього є таке. Енергія, яку випромінюють наночастинки CeF_3 (40 ваг.%) (рис.4.11, крива 2), вкраплені у полістирол без активаторів (n-терфінілу та POPOP), складає менше 11% від енергії, яку за цих же умов випромінює полімерний композит з вкрапленими наночастинками CeF_3 (рис.4.11, крива 3). Отже, такий механізм перенесення навіть за умови, що вся енергія збудження CeF_3 передається до POPOP резонансним шляхом, не може привести до зростання інтенсивності люмінесценції композиту на порядок. Крім того, для вагової концентрації 40 % CeF_3 та вагової концентрації POPOP 0,1 % з урахуванням можливої агломерації наночастинок CeF_3 та їх випадкового розташування частка пар наночастинка CeF_3 – молекула POPOP з віддаллю, достатньою для прояву диполь-дипольної резонансної взаємодії, є незначною, що додатково зменшить вклад резонансного механізму у формування сцинтиляційного імпульсу. Суттєве зростання інтенсивності люмінесценції композиту, випромінювання якого

повторює спектральний склад та часові константи полістиролу, за умови, що довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ та довжина термалізації $l_{e,th}$ перевищують розміри наночастинок, дає підстави говорити, що основний вклад у зростання люмінесценції вносить механізм, пов’язаний з виходом електронів з межі наночастинки в полістирольних нанокомпозитах.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Синтезовано методом хімічного осадження наночастинки SrF_2-Ce (1 мол.%) з розміром наночастинок від 20 до 82 нм. Люмінесцентні параметри наночастинок SrF_2-Ce, в основному, відтворюють параметри кристалів SrF_2-Ce, зокрема демонструють смуги люмінесценції 5d-4f переходів при 310 та 329 нм з часами загасання порядку кількох десятків наносекунд. Однак вони виявляють суттєву залежність інтенсивності рентгено- та фотолюмінесценції від розмірів наночастинок. При зменшенні їх розмірів від 82 до 20 нм інтенсивність люмінесценції зменшується більше ніж на порядок.
2. Найменш чутливою до зміни розмірів наночастинок є люмінесценція, збуджена на ділянці внутрішньоцентрових 5d-4f переходів (3,9-7,1 еВ) та в області створення екситонів матриці (~10,7 еВ.). Наночастинки розміром 20 нм практично не збуджуються квантами з енергією $h\nu > E_g$. Така залежність інтенсивності люмінесценції зумовлена втратами люмінесценції на приповерхневих дефектах, про що свідчить скорочення кінетики загасання йонів церію за оптичного збудження. Інша причина гасіння рекомбінаційної люмінесценції йонів церію – перевищення довжини термалізації електронів ($l_{e,th} \approx 70$ нм) розмірів наночастинки у випадку $h\nu > E_g$.
3. Полістирольні нанокомпозити з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce демонструють суттєве зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції, відтворюють спектр випромінювання активаторів полістиролу та зберігають швидкодію полістирольного сцинтилятора.
4. Для композиту з наночастинками SrF_2-Ce великих розмірів реалізується збудження люмінесценції полістиролу, яке відбувається, в основному, через перепоглинання свічення йонів церію, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиролу. Це підтверджується присутністю компонент загасання нанокомпозитного полістиролу з швидкою часовою константою ~45 нс, характерною для випромінювання йонів церію. У

випадку наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електрона менша за розміри наночастинки, сцинтиляційний імпульс нанокомпозиту з наночастинками SrF_2-Ce відтворює спектр випромінювання полістиролу з максимумами при 350 та 420 нм та константою загасання ~3 нс. Такі параметри свічення полістирольного сцинтилятора зумовлені електронним механізмом збудження полістирольної матриці і викликані збудженням полістирольної матриці електронами, емітованими наночастинками за механізмом зовнішнього фотоефекту.

5. Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора з вкрапленими у ньому наночастинками CeF_3 (a_o = 12 нм) з концентрацією 40 ваг.% містять смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно. Часові параметри кінетики загасання рентгенолюмінесценції композиту на основі люмінесцентного полістиролу та наночастинок CeF_3 збігаються з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс).
6. Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів при додаванні до них наночастинок CeF_3 розміром 12 нм з концентрацією 40 ваг.% суттєво зростає (до 11 разів) переважно за рахунок передачі енергії збудження від вкраплених наночастинок CeF_3 до полістирольної матриці через емісію електронів з наночастинок у полістирольну матрицю під дією йонізуючого випромінювання і зумовлений тим, що довжина вільного пробігу електронів перевершує середній розмір наночастинок. Вклад механізмів перенесення енергії, зумовлених резонансною передачею або випромінювальним перенесенням, є значно менший порівняно з електронним механізмом збудження.

Результати досліджень, представлених у даному розділі, опубліковано у роботах [168, 169, 174].

5 РОЗДІЛ 5. ПОЛІСТИРОЛЬНІ НАНОКОМПОЗИТИ З ПЕРЕВАЖАЮЧИМ ЕЛЕКТРОННИМ МЕХАНІЗМОМ ЗБУДЖЕННЯ МАТРИЦІ КОМПОЗИТУ

У попередніх розділах показано, що нанокомпозитні сцинтиляційні матеріали, в яких у якості наповнення використовуються неорганічні люмінесцентні наночастинки, демонструють суттєве (до двох порядків) зростання ефективності реєстрації йонізуючого випромінювання. Наночастинки передають поглинуту енергію йонізуючого випромінювання безпосередньо до полістиролу чи до його активаторів випромінювальним каналом через перепоглинання або шляхом збудження полімерної матриці електронами, які емітують наночастинки під дією йонізуючого випромінювання,

У цьому розділі буде розглянуто полістирольні композити, які містять наночастинки, що: 1) не випромінюють взагалі, 2) не мають люмінесценції в області поглинання полістиролу та його активаторів, 3) перепоглинання їх випромінювання є малим порівняно з електронним механізмом – механізмом передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці шляхом її збудження електронами, емітованими наночастинками унаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання. Таким чином буде досліджувались ефективність електронного механізму збудження люмінесцентного полістиролу без впливу на люмінесценцію композиту випромінювальних чи резонансних механізмів збудження.

5.1 Люмінесцентні властивості полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками на основі LaF_3

Наночастинки LaF_3 не мають екситонної люмінесценції і володіють доволі великим ефективним атомним номером ($Z_{eff} \approx 51$ [180]). Тому проаналізуємо люмінесценцію композитів на основі люмінесцентного

полістиролу з вкрапленими наночастинками LaF_3. Додатково розглянемо люмінесценцію полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3-Gd, які володіють слабкою екситонною люмінесценцією. Випромінювання домішкових іонів гадолінію (~311 нм) узгоджується із областю поглинання активатора полістирольного сцинтилятора n-терфенілу та володіє тривалим часом післясвіченням мілісекундного діапазону [16]. Метою було порівняти, чи змінює слабка екситонна f-f люмінесценція LaF_3-Gd люмінесценцію полістирольного композиту порівняно з композитом, який містить наночастинки LaF_3. На нашу думку не повинна змінювати, оскільки її слабка люмінесценція припадає на область поглинання активатора n-терфеніл, якого у полістиролі є тільки 2 ваг.%.

5.1.1 Люмінесценція наночастинок LaF_3-Gd

Наночастинки LaF_3-Gd (5 мол.%) синтезували низькотемпературними хімічними методами. Детальніше способи отримання наночастинок та полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, визначення складу та середнього розміру наночастинок описано додатках Б, В. Середній розмір отриманих наночастинок оцінювали за розширенням дифракційних максимумів на дифрактограмах. Для отримання наночастинок більшого розміру їх піддавали відпалу на повітрі при 800 ^{o}C протягом 2 год. Оцінений розмір щойно синтезованих наночастинок LaF_3-Gd становив 5 нм, а наночастинок, які піддавались відпалу – 30 нм.

Спектри люмінесценції відпалених та невідпалених наночастинок показано на рис. 5.1. У спектрі люмінесценції наночастинок із середнім розміром 30 нм домінує смуга люмінесценції йонів гадолінію при 312,2 нм, яка відповідає випромінювальним переходам $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Також простежується смуга випромінювання, що відповідає переходам $^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Для наночастинок розміром 5 нм спектр випромінювання аналогічний, однак положення смуг

люмінесценції йонів гадолінію дещо зміщене в область більших енергій, зокрема, максимум смуги люмінесценції $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ розміщено при 310,3 нм.

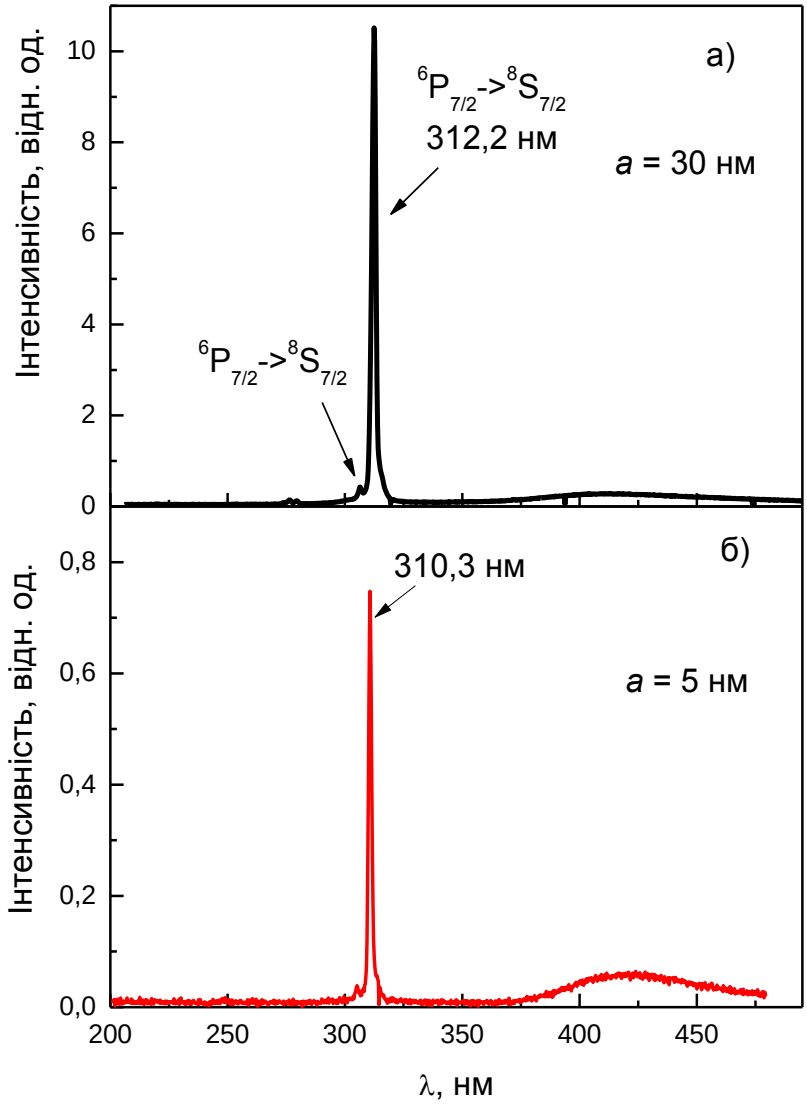


Рисунок 5.1. Спектри люмінесценції наночастинок LaF_3-Gd із середнім розміром 30 (а) та 5 нм (б) при збудженні в області прозорості матриці ($\lambda_{зб}$ = 180 нм) при T = 300 К.

На рис. 5.3 представлено спектри збудження гадолінієвої люмінесценції. Для аналізу спектрів збудження люмінесценції доцільно виділити такі області: область прозорості матриці LaF_3 ($E < E_g$ = 10,3 еВ), область зона-зонного поглинання ($E_g < E < 2E_g$ = 20,6 еВ) та область помноження електронних збуджень ($E > 2E_g$). У спектрі збудження люмінесценції невідпалених наночастинок (рис. 5.1б) в області прозорості матриці спостерігаються вузькі

смуги, які, згідно схеми електронних рівнів іонів Gd^{3+} (рис. 5.2), можна віднести до смуг внутріцентрового 4*f*–4*f*-поглинання іонів гадолінію. Так, піки в області 4,5 еВ відповідають переходам $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6I_{7/2}$, в області 5,0 еВ – переходам $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6D_{7/2}$ і смуги при 6,3 еВ – відповідають переходам $^8S_{7/2}\rightarrow{}^6G_{7/2}$. В області власного поглинання матриці для відпалених і невідпалених наночастинок спостерігається смуга з максимумом 10,8 еВ, яку ідентифікують як смугою поглинання екситона LaF_3 [12]. В області енергій більше 18 еВ спостерігаються смуги збудження люмінесценції, які, найбільш імовірно, зумовлені помноженням електронних збуджень.

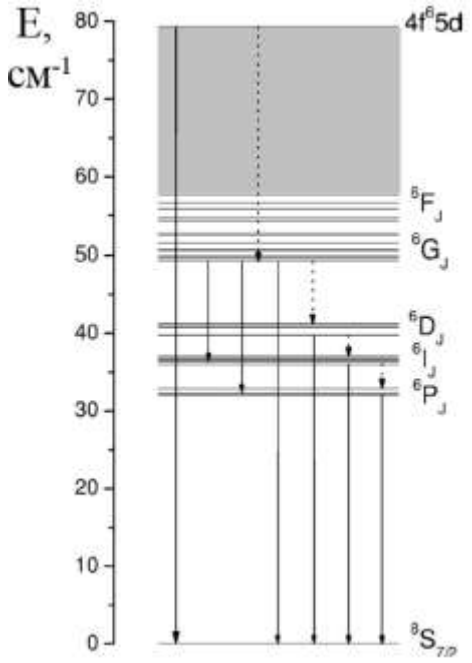


Рисунок 5.2. Схема енергетичних рівнів та електронних переходів в іонах Gd^{3+} [181].

Найбільш суттєвою відмінністю між спектрами збудження невідпалених (рис.5.3б) та відпалених (рис.5.3а) наночастинок LaF_3-Gd є присутність у останніх інтенсивної смуги в області 6,6 еВ. Смуга володіє значною півшириною, що не характерно для поглинальних f–f переходів. Щодо її природи можна висловити ряд гіпотез: а) поглинальні 4f–5d переходи в іоні гадолінію; б) поглинальні 4f–4f переходи в іоні гадолінію, де збуджені стани

утворюють практично неперервний континуум; в) поглинання біляактиваторного екситона; г) смуга поглинання із переносом заряду. Розглянемо їх послідовно.

Поглинальні 4*f*–5*d*-переходи йонів гадолінію досліджувались в роботі [181], де було виявлено 5*d*–4*f*-люмінесценцію. Остання реєструється лише при низьких 10-150 К температурах. Однак поріг 4*f*–5*d* поглинання іонів гадолінію для кристала $LiYF_4$-Gd спостерігався при енергіях > 78000 $см^{-1}$ (9,7 еВ), що значно більше положення спостережуваної нами смуги (6,6 еВ).

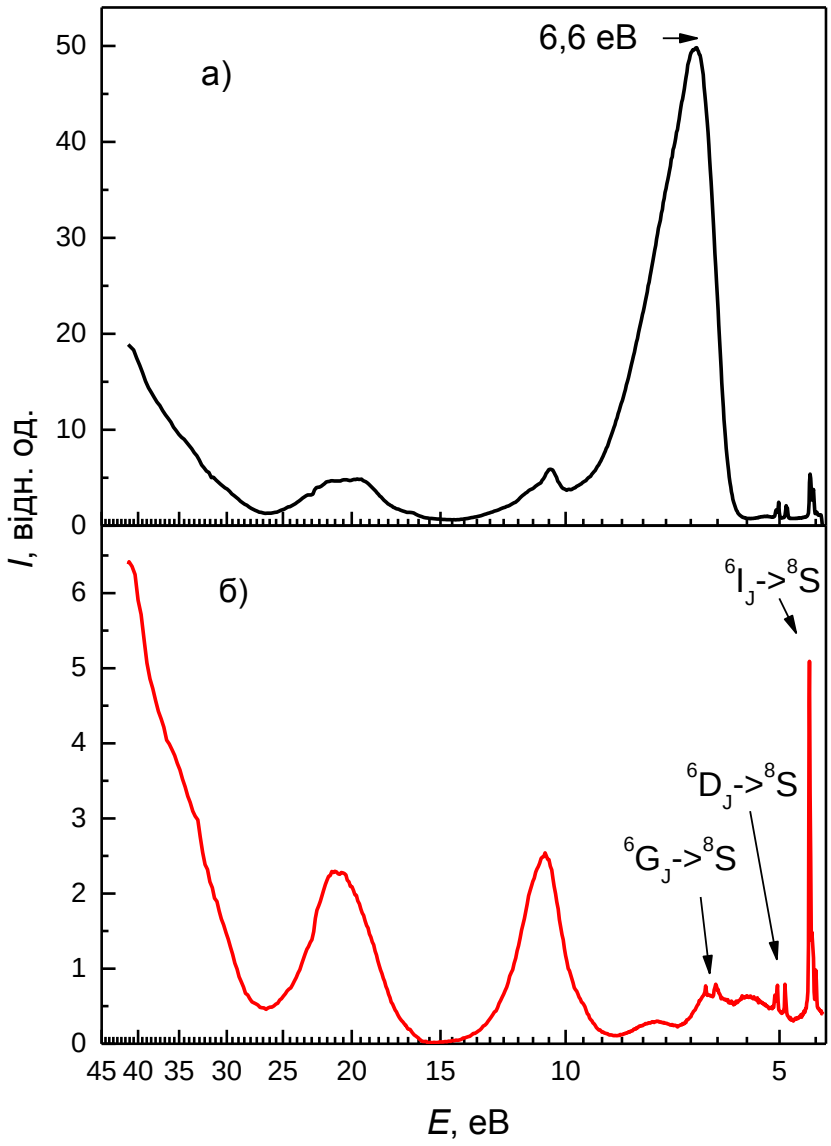


Рисунок 5.3. Спектри збудження гадолінієвої люмінесценції ($\lambda_{люм}$ = 311 нм) наночастинок LaF_3-Gd із середнім розміром 30 (а) та 5 нм (б) при *T* = 300 К.

Навіть якщо припустити, що у LaF_3-Gd положення 5d-рівнів Gd^{3+} розташовано при значно нижчих енергіях, то такі поглинальні переходи мали б спостерігатись і для невідпалених наночастинок, тому припущення (а) виглядає малоімовірним. Як видно з енергетичної схеми (рис. 5.2), в області енергій 58000-78000 $см^{-1}$ (7,2–9,7 еВ) існує майже неперервний континуум 4f-рівнів, поглинальні переходи на які могли б спричинити появу широкої смуги поглинання. Однак положення 4*f*-рівнів слабо залежить від кристалічної матриці, і в наночастинках LaF_3-Gd максимум такої смуги мав би спостерігатись в області 8,4 еВ. Оскільки *f*-стани сильно локалізовані, така смуга поглинання не мала б залежати від розміру наночастинок. Припущення щодо відповідності смуги 6,6 еВ поглинанню біляактиваторного екситона також виглядає малоймовірним, оскільки ця енергія значно менша ширини забороненої зони LaF_3, що складає 10,3 еВ. Крім того, у цьому випадку, важко пояснити відсутність смуги поглинання біляактиваторного екситона у наночастинках малого розміру. Із вищенаведених припущень найбільш імовірною виглядає гіпотеза про смугу поглинання з перенесенням заряду. Оскільки відпал наночастинок проводився у звичайній атмосфері, наночастинки LaF_3 могли частково окислюватись, і відпалені наночастинки можуть містити домішкові іони O^{2-}. Тому для відпалених наночастинок необхідно розглянути можливість поглинальних переходів із переносом заряду із F^- на Gd^{3+} та із O^{2-} на Gd^{3+}. Дослідження енергій поглинальних переходів із переносом заряду для різних домішкових іонів в кристалах LaF_3 проводилось в роботі [12]. Розрахункові значення енергії поглинання з переносом заряду із іона F^- на Gd^{3+} складає 12,02 еВ, а для переходу із O^{2-} на Gd^{3+} – 9,31 еВ. Положення цих смуг значно вище спостережуваної нами смуги поглинання. У той же час для ряду сполук смуга поглинання із переносом заряду з O^{2-} на Gd^{3+} спостерігається в області 150–200 нм (6,2–8,2 нм) [182, 183]. Положення смуг поглинання із переносом заряду може сильно залежати від кристалічної матриці, віддалі між іонами, наявності близькорозміщених дефектів. Тому

можна припустити, що смуга збудження гадолінієвої люмінесценції із максимумом 6,6 еВ у відпалених наночастинках відповідає поглинанню із переносом заряду на іони Gd^{3+} із іонів O^{2-}, які розміщені в нерегулярних вузлах кристалічної гратки, наприклад у міжвузлі, або на поверхні наночастинок. Таке припущення дозволяє пояснити відсутність даної смуги у невідпалених наночастинках розміром 5 нм через відсутність у них кисню, який наночастинки розміром 30 нм набувають у процесі температурного відпалу у звичайній атмосфері. Однак встановлення природи даної смуги вимагає подальших досліджень.

Порівняння інтенсивності люмінесценції відпалених і невідпалених наночастинок LaF_3-Gd для різних енергій збуджуючих квантів можна зробити, використовуючи спектри збудження люмінесценції, які виміряні в однакових умовах (рис. 5.4). Як видно з рисунка, інтенсивність люмінесценції при

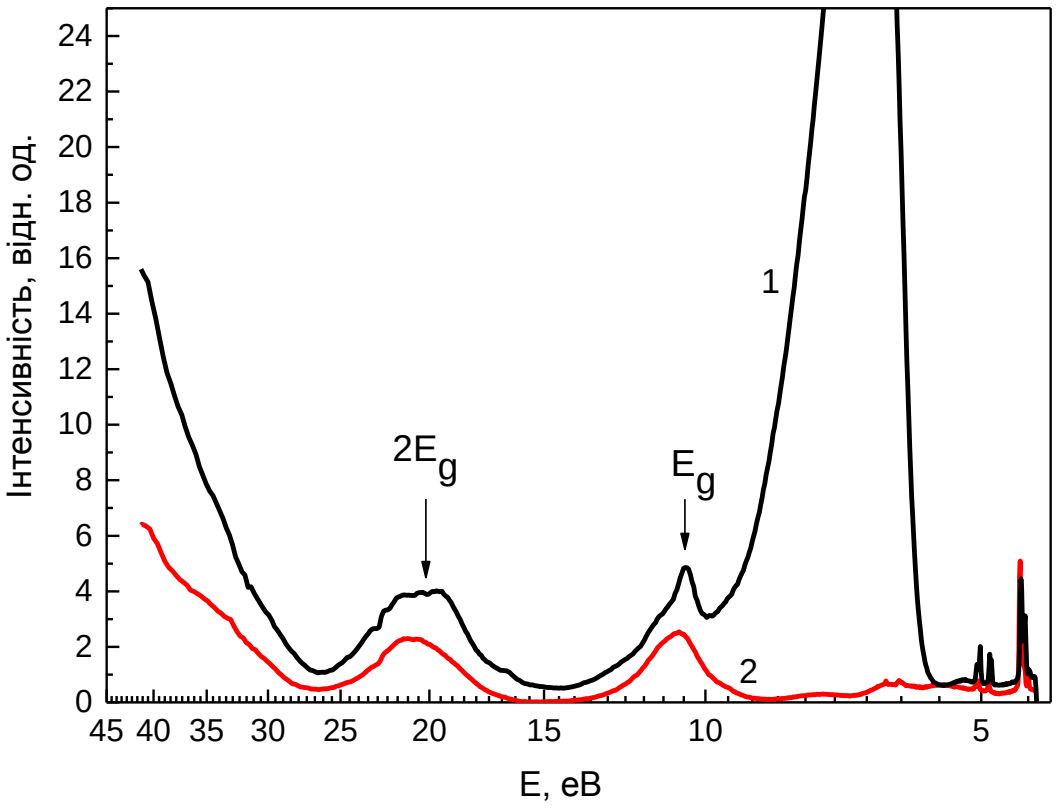


Рисунок 5.4. Спектри збудження гадолінієвого випромінювання для наночастинок LaF_3-Gd розміром 30 (крива 1) та 5 нм (крива 2) при T = 300 К.

збудженні в області власного 4f–4f-поглинання іонів Gd^{3+} для них є співмірною. При збудженні в області власного поглинання матриці LaF_3 інтенсивність люмінесценції невідпалених наночастинок є дещо менша.

Особливо помітним є падіння інтенсивності в області рекомбінаційної передачі енергії збудження до домішкових центрів (13–16 еВ), де у невідпалених наночастинках люмінесценція іонів гадолінію практично не збуджується. Загалом падіння інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок для різних енергій збудження носить характер, подібний до падіння інтенсивності власної та домішкової люмінесценції за зменшення розмірів наночастинок CaF_2, SrF_2, BaF_2, CeF_3, $LaPO_4$-Pr, SrF_2-Ce та ін., і може бути описане в термінах співмірності розмірів a наночастинок із довжиною вільного пробігу фотоелектронів $l_{e,e}$ та довжиною термалізації електронів $l_{e,th}$. Слід відзначити, що на відміну від інших досліджуваних нами систем, за значних енергій збудження (>18 еВ) інтенсивність люмінесценції наночастинок LaF_3-Gd розміром 5 нм є співмірною із такою для 30 нм-наночастинок. Це вказує на перспективу їх використання у ролі неорганічної складової композитних полімерних сцинтиляторів.

5.1.2 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3

Наночастинки LaF_3 практично не випромінюють за збудження рентгенівськими квантами при $T = 300$ К. Однак, якщо їх помістити у люмінесцентний полістирол, то утворений таким чином полістирольний композит інтенсивно світиться. На рис. 5.5 представлені спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками LaF_3 різного розміру Спостерігаються дві смуги випромінювання з максимумами близько 350 і 420 нм, які відповідають люмінесцентним домішкам полістиролу n-терфенілу та POPOP, відповідно. Загальною тенденцією є те, що інтенсивність люмінесценції композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3 за збудження

рентгенівським випромінюванням є значно вищою (до 14 разів) за інтенсивність полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Зі збільшенням розміру наночастинок інтенсивність люмінесцентного композиту повільно зменшується (вставка до рис.5.5).

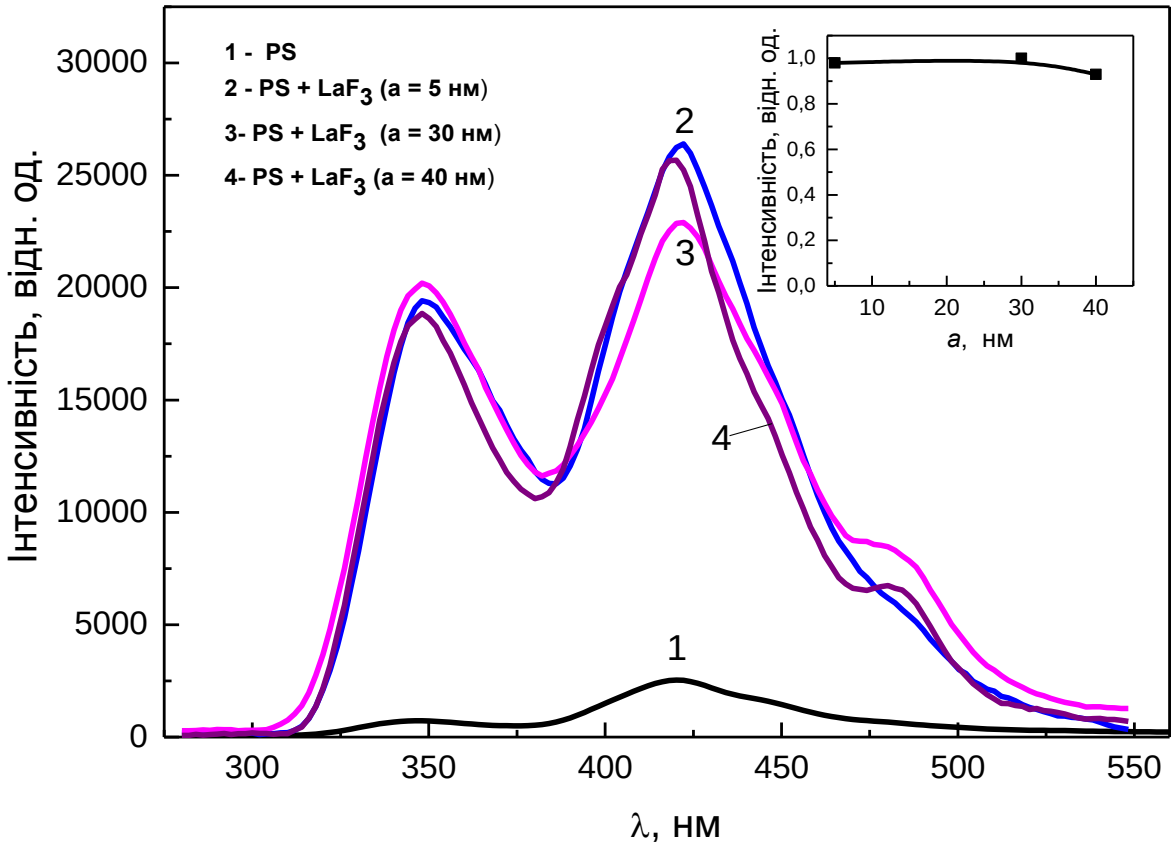


Рисунок 5.5. Спектри люмінесценції полістирольних композитів наповнених наночастинками LaF_3 (40 ваг.%) різного розміру (крива 2 – 5 нм; крива 3 – 30 нм; крива 4 – 40 нм) та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1). На вставці – залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції композитів від розміру вкраплених у них наночастинок LaF_3 (40 ваг.%).

Така поведінка інтенсивності люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками LaF_3 може бути зрозумілою із наступних міркувань. Для нелюмінесцентних наночастинок LaF_3 усіх досліджуваних розмірів енергія поглинутого рентгенівського випромінювання передається в полістирольне оточення шляхом інжекції електронів. Як було показано в роботі [151] на прикладі полістирольних люмінесцентних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, у такому випадку інтенсивність люмінесценції

композитної плівки залежить тільки від об’єму, з якого утворені під дією рентгенівського випромінювання фотоелектрони можуть вилетіти у полістирольну матрицю та викликати її люмінесценцію. У роботі [151] було показано, що сумарний об’єм неорганічної частини сцинтилятора, з якого електрони можуть виходити у полістирольне оточення, зі зростанням розміру наночастинок за незмінної їх вагової концентрації повільно зменшується. Відповідно інтенсивність люмінесценції полістирольного нанокомпозиту з нелюмінесцентними наночастинками має слабку тенденцію до зменшення.

Кінетика загасання композитів, наповнених наночастинками LaF_3 різного розміру (рис. 5.6, криві 2-4), виявляє константу порядку 3 нс, яка характерна

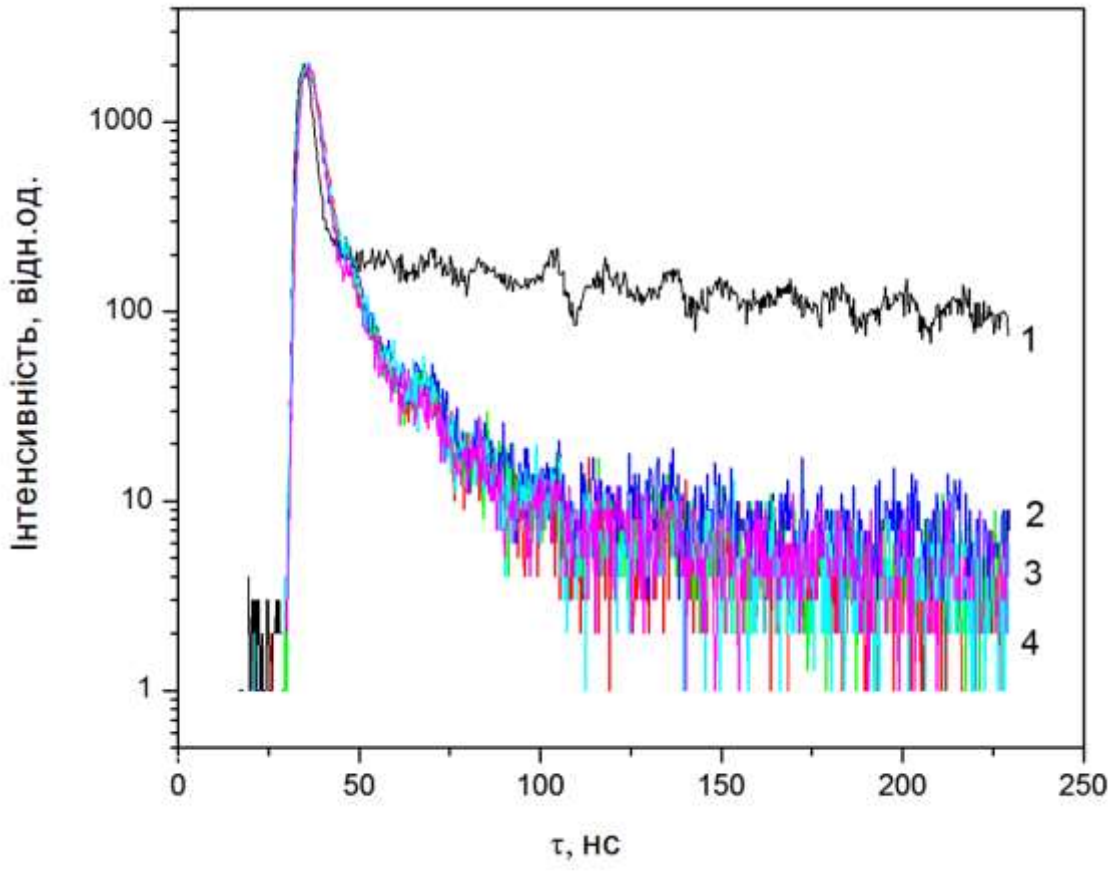


Рисунок 5.6. Кінетики загасання рентгенолюмінесценції мікропорошку BaF_2 (крива 1) та плівкових композитів, що містять наночастинки LaF_3 (40 ваг.%) різного розміру: крива 2 – 5 нм; крива 3 – 30 нм; крива 4 – 40 нм.

для полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Для порівняння на рис. 5.6, крива 1 наведено кінетику рентгенолюмінесценції мікропорошку BaF_2,

константа загасання для якого є набагато більша. Це вказує на те, що енергія збудження від нелюмінесцентних наночастинок LaF_3 передається до полістирольної матриці безвипромінювальним каналом – через інжекцію електронів, звільнених в об'ємі наночастинок під дією рентгенівського випромінювання за механізмом фотоефекту, які вилетіли за межі наночастинки у полістирольну матрицю.

5.1.3 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3-Gd

Наночастинки LaF_3-Gd виявляють рентгенолюмінесценцію, типову для випромінювання іонів гадолінію. Люмінесценція характеризується вузькою смугою з максимумом при 312 нм (рис. 5.7, крива 4), яка відповідає переходу ^6P_j–$^8S_0$ в іоні гадолінію. Оскільки смуга випромінювання знаходиться за межами поглинання полістирольної матриці (λ_{em}>290 нм), то цим виключається можливість перенесення енергії випромінювальним (через перепоглинання) чи безвипромінювальним (за допомогою резонансного механізму) каналами до полістирольної матриці. Однак, положення смуги узгоджується із спектром поглинання активатора полістиролу n-терфенілу. З огляду на малу концентрацію активатора полістиролу n-терфенілу (~2 ваг.%) та малу площу піку люмінесценції перенесення енергії від іонів гадолінію на енергетичні стани активатора POPOP очікується незначним.

На відсутність випромінювального чи безвипромінювального перенесення енергії від наночастинки до полістирольної матриці вказують часові параметри сцинтиляційних імпульсів полістирольного композиту (рис. 5.8). Полістирольний композит як у випадку наповнення частинками LaF_3 так і частинками LaF_3-Gd демонструє тільки швидку компоненту загасання із часовою константою ~3 нс, притаманну випромінюванню полістирольного сцинтилятора. У випадку перенесення енергії від гадолінію до полістирольного

сцинтилятора у сцинтиляційному імпульсі мала би бути присутня інтенсивна складова з часом загасання в околі ~5 млс.

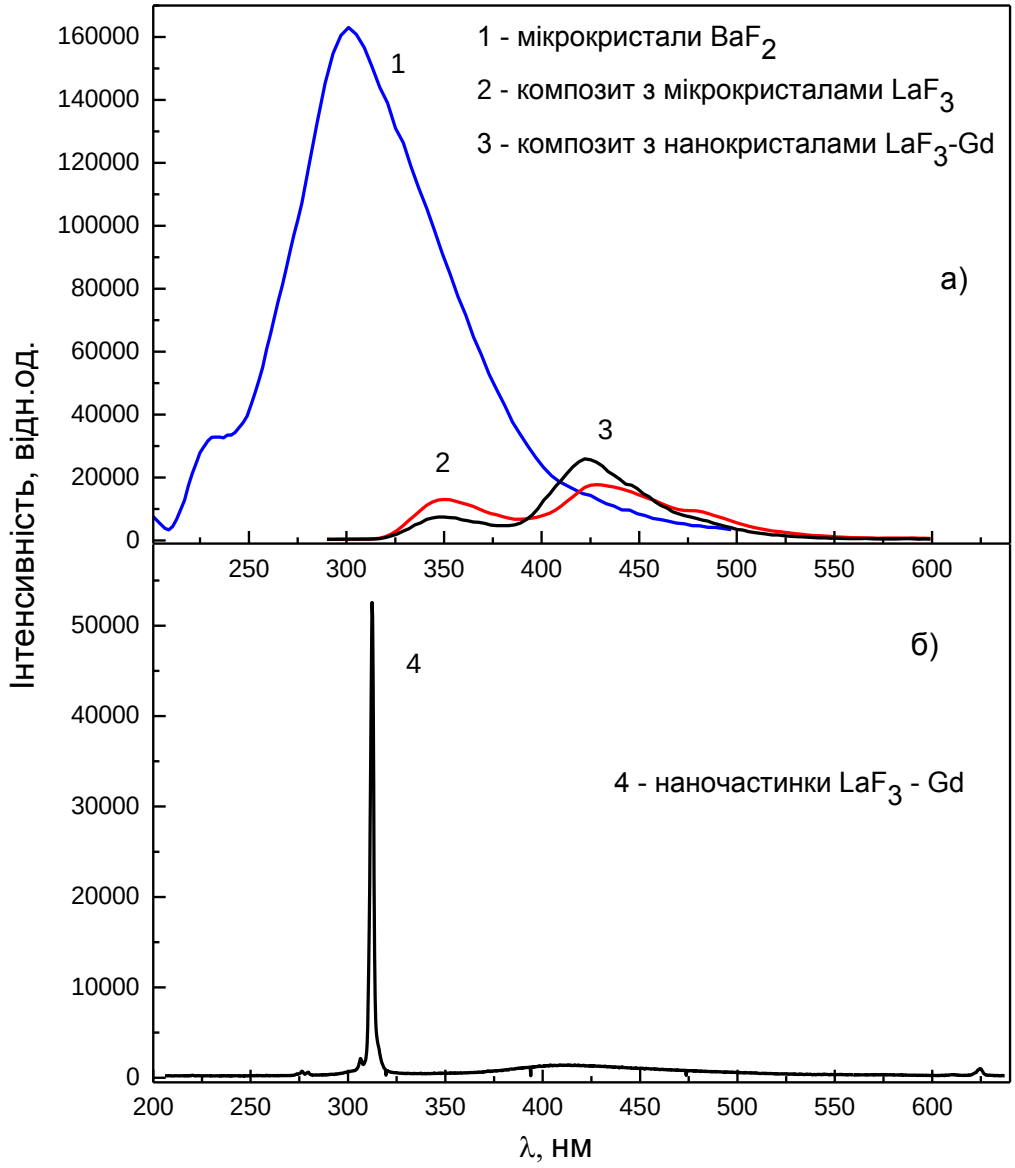


Рисунок 5.7. Спектри рентгенолюмінесценції: а) 1 – мікрокристалів BaF_2, 2 – полістирольного композиту із вкрапленими мікрокристалами LaF_3, 3 – полістирольних композиту із вкрапленими нанокристалами LaF_3-Gd; б) 4 – наночастинок LaF_3-Gd.

Таким чином механізм свічення полістирольних сцинтиляторів із вкрапленими мікрокристалами LaF_3 та наночастинками LaF_3-Gd зумовлений збудженням полістирольної матриці електронами, що емітують мікро- чи наночастинки під дією рентгенівського випромінювання.

Рис. 5.6,а демонструє інтенсивність випромінювання полістирольного сцинтилятора з вкрапленими частинками LaF_3 (крива 2) та LaF_3-Gd (крива 3) порівняно з таблеткою мікропорошку BaF_2 (крива 1) таких же розмірів, що

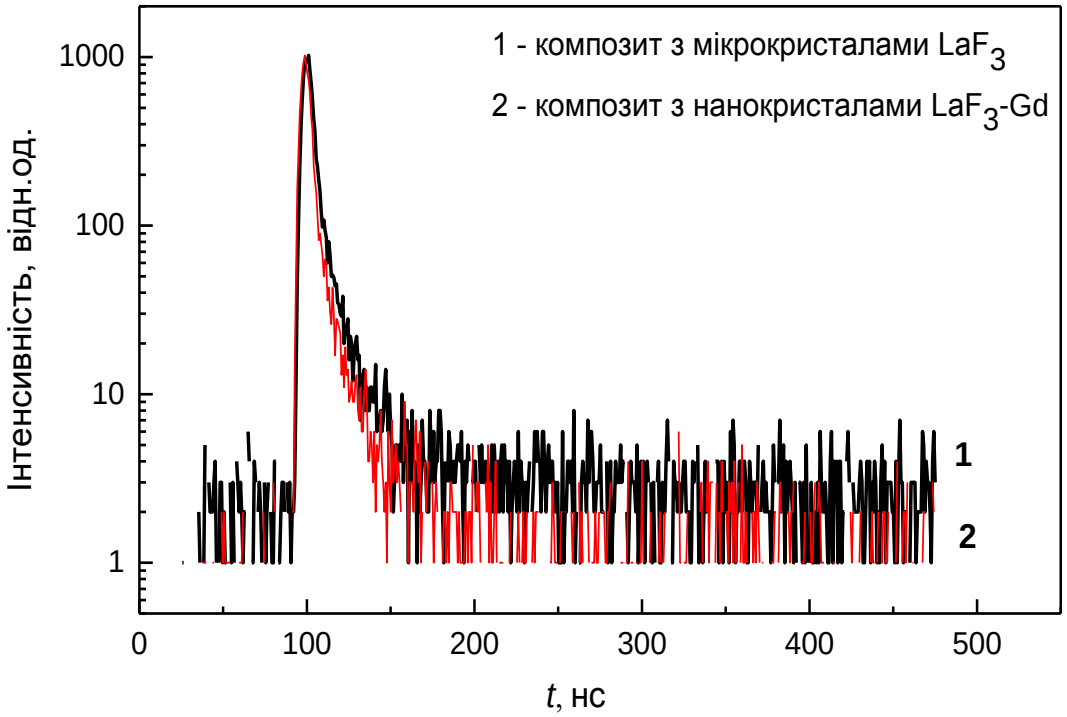


Рисунок 5.8. Криві загасання рентгенолюмінесценції: 1 – полістирольного композиту із вкрапленими мікрокристалами LaF_3, 2 – полістирольного композиту із вкрапленими наночастинками LaF_3-Gd

і плівкові композити з вкрапленими наночастинками. Інтенсивність випромінювання плівкових композитів з вкрапленими частинками LaF_3 та LaF_3-Gd практично однакова і становить 0,12 від інтенсивності рентгенолюмінесценції мікропорошку BaF_2. Тому перспективним виглядає створення композитів, наповнених нелюмінесцентними наночастинками малого розміру. За таких умов композит володітиме достатнім світловиходом, наносекундною швидкодією та доброю прозорістю, оскільки при зменшенні розмірів наночастинок зменшується розсіювання світла у композиті. Разом з цим, якщо за технологічних особливостей для виготовлення полістирольних композитів необхідно використовувати наночастинки більших розмірів, то це

буде впливати тільки на розсіяння світла композитом. Швидкодія залишиться без змін.

5.2 Люмінесценція полімерних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3

Як вже зазначалось раніше, внесення неорганічних наночастинок у полістирольну матрицю значно розширює її функціональні можливості з точки зору реєстрації йонізуючого випромінювання. Важливим параметром тут є поглинаюча здатність неорганічного матеріалу йонізуючого випромінювання. Однією з найбільших вона є в гадолінію, який має великий порядковий атомний номер $Z = 64$ та демонструє значну поглинаючу здатність як рентгенівського випромінювання, так і теплових нейтронів [184]. Відомо використання полістирольної матриці з диспергованими наночастинками гадолінієвих сполук з метою підвищення ефективності детектування теплових нейтронів [52]. За поглинання теплових нейтронів гадолінієм утворюються конверсійні електрони, оже-електрони, рентгенівські та гамма-кванти з енергіями від декількох еВ до МеВ. Вторинне іонізуюче випромінювання поглинається полімерною матрицею і створює сцинтиляції зі значним світловиходом. Зокрема було отримано полімерний композит на основі стиролу без люмінесцентних домішок з наночастинки GdF_3 розміром 1-5 нм у [53]. Зазначимо, що кристали GdF_3 володіють люмінесценцією у інфрачервоній області. У роботі [60] показано, що введення у PVT до 30 ваг.% наночастинок Gd_2O_3 (п.1.2.2.2) збільшувало її поглинальну здатність і, відповідно, інтенсивність люмінесценції.

Зважаючи на великий атомний номер гадолінію, і, відповідно, його значну поглинальну здатність щодо рентгенівського випромінювання, досліджувалась люмінесценція плівкового полістирольного нанокомпозиту товщиною 0,3 мм на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками GdF_3 (40 ваг.%) зі середнім розміром 35 нм.

На рис. 5.9 представлено спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3 різної концентрації. Наночастинки GdF_3 не мають власної рентенолюмінесценції в області поглинання полістиролу та його активаторів n-терфенілу та POPOP (200 - 440 нм [26]). Однак, якщо ці ж наночастинки GdF_3 помістити у люмінесцентний полістирол, то сформований таким чином полімерний композит під дією рентгенівського опромінення володіє інтенсивною люмінесценцією у (криві 2-4).

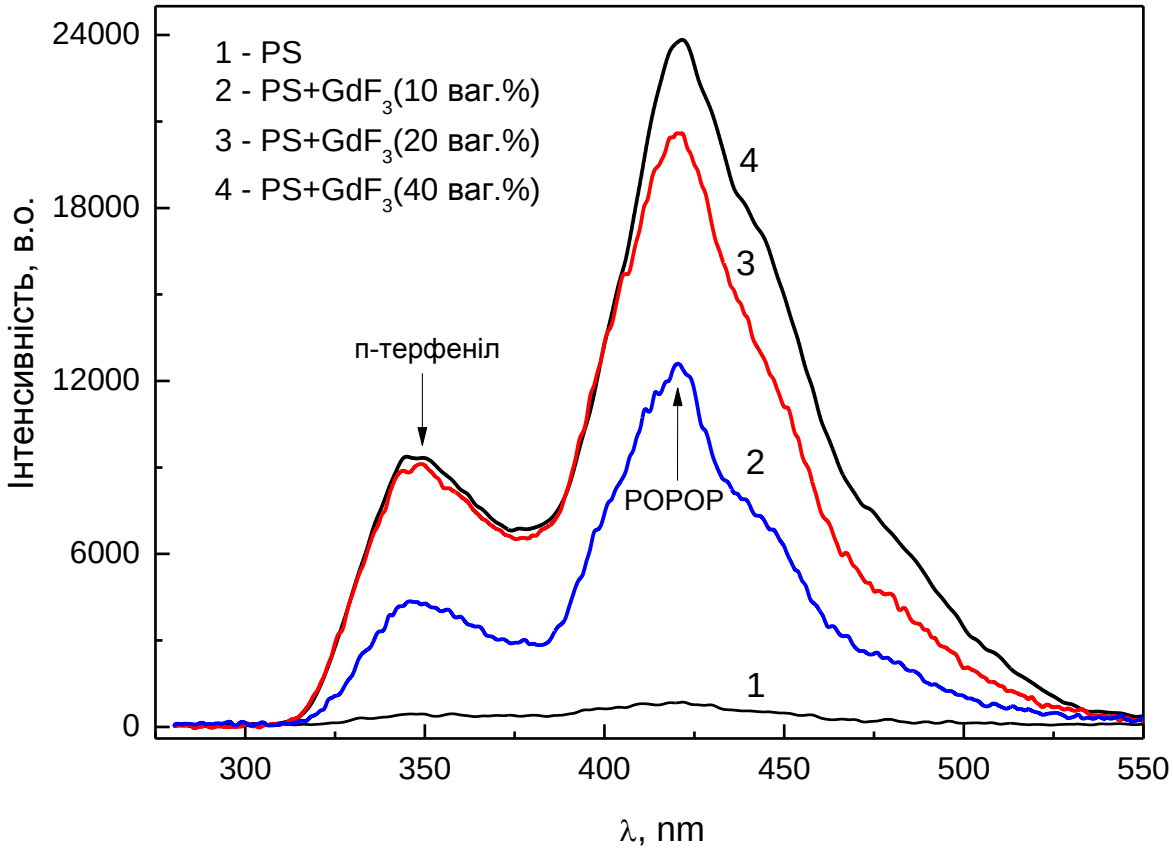


Рисунок 5.9. Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3 різної концентрації: 1 – 0 %; 2 – 10 ваг.%; 3 – 20 ваг.%; 40 ваг.%.

Спектр люмінесценції композиту містить дві широкі смуги, які відповідають люмінесцентній домішці n-терфеніл (350 нм) та зміщувачу спектру POPOP (420 нм). Інтенсивність люмінесценції композиту зростає зі збільшення концентрації наночастинок у полістирольній матриці. Світловихід

полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками GdF_3 з концентрацією 40 ваг.% по відношенню до полістирольного композиту без наночастинок зростає у 24 рази.

Відсутність рентгенолюмінесценції наночастинок GdF_3 в області поглинання полістиролу та його активаторів унеможливлює реалізацію випромінювального каналу передачі енергії від наночастинок до полістирольного оточення. Актуальним є механізм збудження полістирольної матрицю електронами, які у наночастинках GdF_3 після звільнення від зв’язків з атомами за механізмом фотоефекту можуть збуджувати полістирольну матрицю. Оскільки довжина вільного пробігу електрона за середньої енергії збуджуючого кванта 23 кеВ становить ~20 нм, то більша частина об'єму наночастинок буде поставляти електрони у полістирольну матрицю, що і зумовлює її інтенсивну люмінесценцію.

Для більш детального вивчення характеристик люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками GdF_3 розглянемо кінетику загасання полістирольного композиту (рис. 5.10) з вкрапленими наночастинками (крива 2) та без них (крива 1). Константа загасання полістирольного нанокомпозиту становить ~3 нс, що відповідає часу загасання люмінесценції полістиролу з активаторами n-терфініл та POPOP. Така кінетика загасання люмінесценції додає аргумент на користь безвипромінювального механізму перенесення поглинутої енергії під дією рентгенівського випромінювання від наночастинок до люмінесцентної матриці за допомогою електронів, які емітують наночастинки. За таких умов кінетика люмінесценції композиту має відповідати кінетиці органічної люмінесцентної компоненти, що і спостерігається на експерименті. Таким чином полістирольна матриця у люмінесценції композиту відіграє ключову роль – саме вона є середовищем, у якому високоенергетичні та частково термалізовані електрони, які звільняються від зв’язків з атомами у GdF_3 за механізмом фотоефекту, релаксують. Саме вона відповідальна за акти народження фотонів у нанокомпозиті.

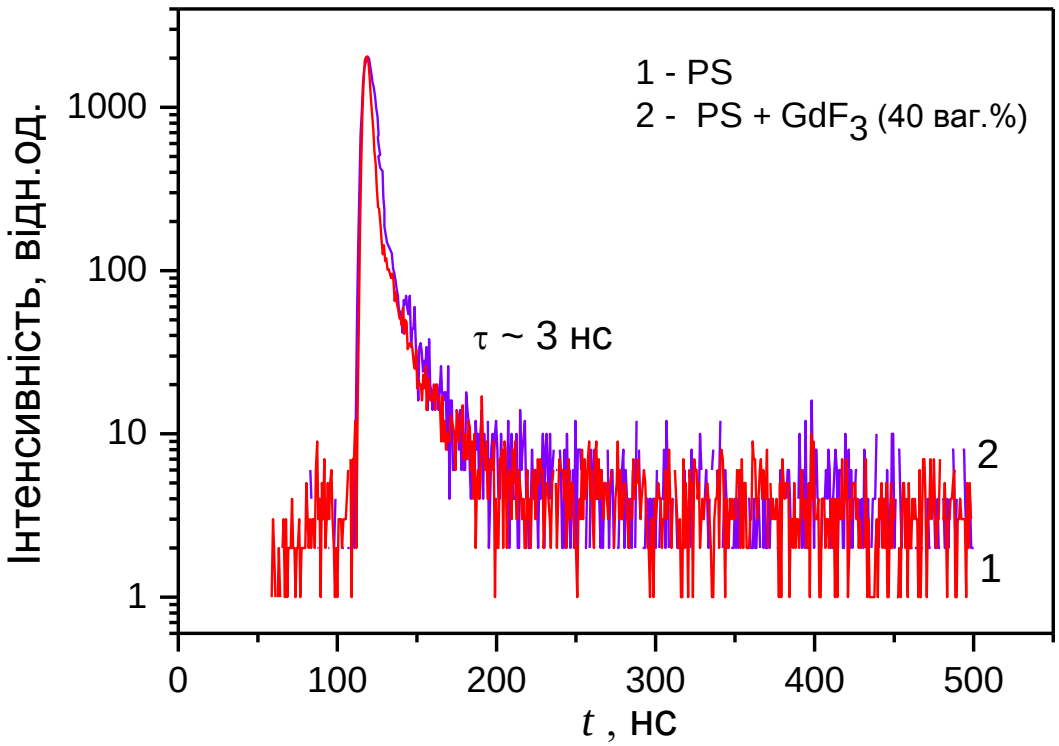


Рисунок 5.10. Криві загасання рентгенолюмінесценції полістирольного композиту без (крива 1) та з вкрапленими наночастинками GdF_3 (40 ваг.%) (крива 2).

5.3 Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок YVO_4:Eu

Інтерес до вивчення люмінесцентних властивостей полістиролу з наночастинками YVO_4:Eu зумовлений особливостями їх люмінесценції. У попередньо досліджених нанокомпозитних сцинтиляторах на основі $LaPO_4$-Pr, SrF_2 крім збудження полістирольної матриці електронами, які покинули наночастинки, існує додатковий канал, зумовлений перепоглинанням свічення автолокалізованих екситонів активатором полістирольної матриці n-терфенілом. Це відбувається через те, що смуга люмінесценції АЛЕ з максимумом на 300 нм перекривається зі смугою поглинання n-терфенілу.

Остання обставина не дозволяє чітко оцінити вклад у люмінесценцію полістиролу від електронів, що покинули наночастинку. У випадку YVO_4:Eu смуга люмінесценції європію розташована на 620 нм, далеко від смуг поглинання активаторів полістиролу n-терфенілу (380 нм) та POPOP (420 нм). Тобто люмінесценція Eu^{3+}-центрів не буде передаватися активаторам полістиролу. Ця особливість свічення YVO_4:Eu дозволяє оцінити за інтенсивністю люмінесценції полістиролу та Eu^{3+} центрів у наночастинках YVO_4, яка частина поглинутої композитом енергії рентгенівського випромінювання витрачається люмінесценцію, зумовлену вильотом електронів за межі наночастинки, а яка на люмінесценцію, зумовлену збудженням Eu^{3+}-центрів в наночастинках YVO_4.

Крім того виявилось [98], що оксидні неорганічні наночастинки мають значно коротші довжини термалізації порівняно з фторидними наночастинками. З точки зору використання наночастинок як джерел люмінесценції, наночастинки YVO_4:Eu мають переваги. Середня довжина термалізації електронів у YVO_4:Eu становить ~6 нм [185] і є значно менша за таку у наночастинках сполук фторидів (~70 нм і більше). Якщо розмір наночастинок менший за довжину термалізації електронів, то останні будуть виходити за межі наночастинок і не братимуть участі у рекомбінаційній люмінесценції всередині наночастинок. Спостерігатиметься гасіння люмінесценції через брак електронів у середині наночастинок. З іншої сторони, якщо наночастинки помістити у полістирол, який містить люмінесцентні домішки n-терфеніл та POPOP, то такий полімерний композит буде демонструвати суттєво більшу люмінесценцію за полістирольний сцинтилятор без наночастинок. Фотоелектрони не будуть брати участі у рекомбінаційній люмінесценції в об’ємі наночастинок, але передаватимуть свою енергію полістирольній матриці [75, 151, 161].

Наночастинки YVO_4:Eu (5 ваг.% Eu) синтезували з розчинів солей $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ та $NaVO_3$. $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Детальніше методи отримання наночастинок YVO_4:Eu та полістирольних композитів з вкрапленими

наночастинками, визначення складу та середнього розміру наночастинок описано додатках Б та В. Середній розмір свіжоотриманих наночастинок становив ~8 нм. Відпал за температури 800 °С протягом 2 годин приводив до збільшення середнього розміру наночастинок до 16 нм.

Люмінесценція полістирольного сцинтилятора без наночастинок за рентгенівського збудження (рис. 5.11, крива 1) виявляє слабкі максимуми на 370 нм та на 420 нм, характерні для свічення люмінесцентних домішок n-терфенілу та POPOP.

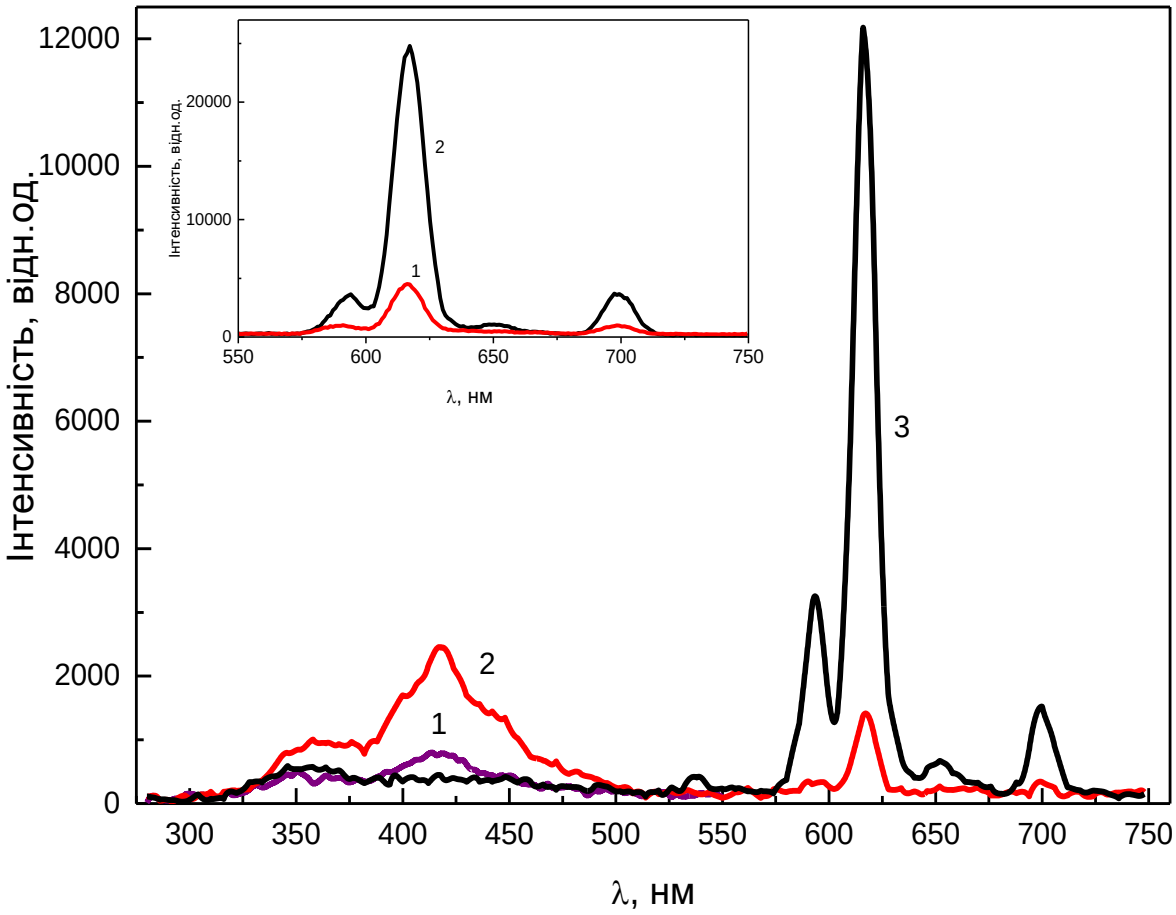


Рисунок 5.11. Спектри рентгенолюмінесценції: 1 – полімерного сцинтилятора без наночастинок; 2 – полімерного композиту з наночастинками YVO_4:Eu (середній розмір 8 нм, 40 ваг.%); 3 – полімерного композиту з наночастинками YVO_4:Eu (середній розмір 16 нм, 40 ваг.%). На вставці – спектри люмінесценції наночастинок YVO_4:Eu різного середнього розміру при рентгенівському збудженні: 1 – 8 нм; 2 – 16 нм.

Люмінесценція полістирольного нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu (40 ваг.%) (криві 2 і 3) містить смуги, характерні як для свічення люмінесцентних домішок n-терфеніл (350 нм) та POPOP (420 нм), так і для Eu^{3+}-центрів у наночастинках YVO_4:Eu (основні смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 590 нм і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 617 нм, та слабші смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (590 нм) і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 нм) [116]. Відзначимо, що інтенсивність люмінесценції смуг 350 та 420 нм полістирольного сцинтилятора без наночастинок та полістирольного композиту, який містить наночастинки розміром 16 нм, є порівняльна. За зменшення розміру вкраплених у полістирольну матрицю наночастинок YVO_4:Eu від 16 до 8 нм зростає інтенсивність смуг свічення полістирольної матриці та спадає інтенсивність смуг, які відповідають люмінесценції йонів Eu^{3+} у наночастинках YVO_4:Eu. Зменшення інтенсивності свічення європію у полістирольному композиті відповідає зменшенню інтенсивності люмінесценції йонів Eu^{3+} у наночастинках YVO_4:Eu зі зменшенням їх розміру від 16 до 8~нм (рис.5.11, вставка).

Виміряна в інтегральному режимі кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту у випадку рентгенівського опромінення (рис.5.12а) відтворює кінетику загасання полістирольного сцинтилятора з константою загасання ~3 нс. За реєстрації сцинтиляційного імпульсу в часовому вікні 500 нс вклад у криву загасання від люмінесценції Eu^{3+}-центрів не реєструється. Це є наслідком того, що інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції Eu^{3+}-центрів у наночастинках YVO_4:Eu значно менша за інтенсивність смуг випромінювання полістиролу, а час загасання люмінесценції йонів європію складає 0,8 мс (рис. 5.9,б). Таке значення часу загасання (мс) виходить за межі часового інтервалу реєстрації сцинтиляційного імпульсу полістирольного композиту (500 нс).

Спостережувані властивості можна пояснити, виходячи з особливостей сцинтиляційного механізму за умови просторового обмеження, а саме, враховуючи можливість виходу електронів за межі наночастинок [75, 104, 136].

Визначальним тут є співвідношення між довжиною вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, довжиною термалізації електронів $l_{e,th}$ та розмірами наночастинок a.

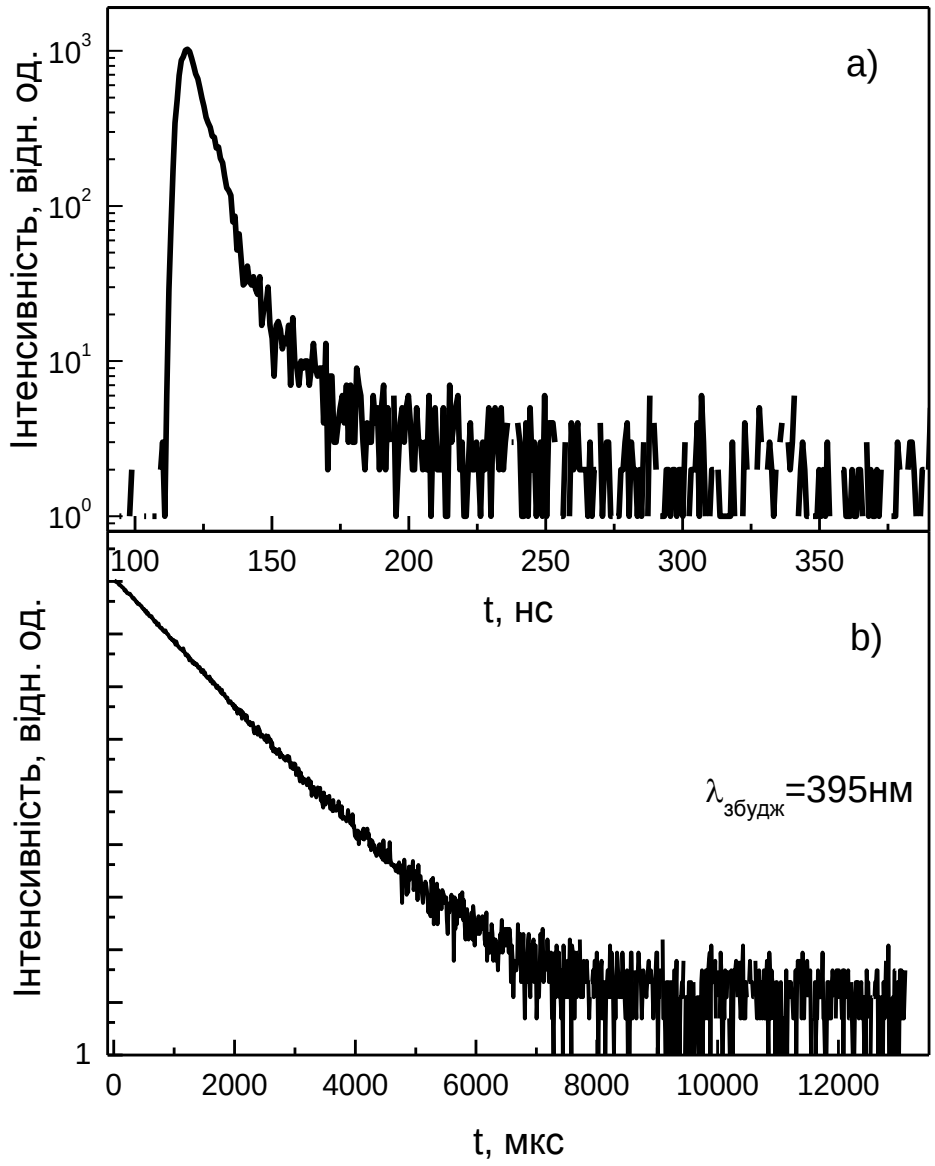


Рисунок 5.12. Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів наповнених частинками YVO_4:Eu (16 нм, 40 ваг.%): а – за рентгенівського, б – за оптичного збудження ($\lambda_{збудж}$ = 395 нм).

У нанокомпозитному полістирольному сцинтиляторі йонізуюче випромінювання, в основному, поглинається неорганічними наночастинками. Це зумовлено тим, що ефективне зарядове число $Z_{eff} \approx 56$ неорганічної наночастинки є значно більшим від $Z_{eff} \approx 6$ органічної матриці. Під дією йонізуючого випромінювання у наночастинці виникають високоенергетичні

фотоелектрони, які за певних умов можуть її покинути. Зокрема, це відбувається, якщо довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ або довжина термалізації $l_{e,th}$ електронів переважає розмір наночастинок a. Довжина вільного пробігу електронів визначається розсіянням фотоелектронів на валентних електронах і може бути знайдена з універсальної кривої електрон-електронного розсіяння. Для фотоелектронів з енергією 23 кеВ довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ складає ~20 нм [79]. Зазначимо, що наночастинки YVO_4:Eu мають більшу довжину вільного пробігу ($l_{e,e}$~20 нм) за довжину термалізації електрона ($l_{e,th}$ ~ 6 нм) [185].

Якщо розмір наночастинки YVO_4:Eu співмірний або менший за $l_{e,e}$, то енергія збудження йонізуючого випромінювання може ефективно передаватися до полістирольної матриці безвипромінювальним шляхом – через емісію електронів з наночастинок YVO_4:Eu у полістирольну матрицю. Відповідно, електрони не зможуть рекомбінувати з центрами випромінювання всередині наночастинок YVO_4:Eu, і люмінесценція йонів європію в наночастинках розміром 8 нм буде суттєво зменшуватись, як це видно з (рис. 5.8). За таких умов переважаючою стає люмінесценція полістирольної матриці і люмінесцентні параметри нанокомпозиту мають відтворювати параметри полістирольної матриці. Дійсно, час загасання нанокомпозиту (~3 нс) відтворює параметри сцинтиляційного імпульсу полістирольної матриці (рис. 5.11,а).

Оскільки випромінювальна здатність нанокомпозиту визначається енергією, поглинутою його органічною та неорганічною частинами, то оцінка поглинальної здатності наночастинок і полістиролу дозволяє оцінити ефективність композитного сцинтилятора. Якщо композит представити як сукупність послідовно розміщених шарів YVO_4 та полістиролу з товщинами d_{YVO4} та d_{PS}, відповідно, то коефіцієнт атенюації полістирольного композиту аналогічно до виразу (4.1) матиме вид:

$$\alpha = \frac{\alpha_{YVO_4} d_{YVO_4} + \alpha_{PS} d_{PS}}{d_{YVO_4} + d_{PS}} \qquad (5.1)$$

З урахуванням числових значень коефіцієнтів поглинання для $\alpha_{YVO_4} = 100{,}54\,см^{-1}$ та $\alpha_{PS} = 0{,}436$ см$^{-1}$ розраховане за виразом (5.1) поглинання полістирольного композиту товщиною 0,3 мм з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu (40 ваг.%) порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок тієї ж товщини зростає в 33 рази. Відповідно можна очікувати зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції такого композиту в 33 рази. Однак інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольного композиту (рис. 5.11) зростає тільки у 3,4 рази. Причиною невідповідності може бути агрегатизації наночастинок YVO_4:Eu. У такому випадку електрони, які вилітають з наночастинки під дією рентгенівського випромінювання, значною мірою знову попадають у інші наночастинки, а не у полістирольну матрицю.

Наночастинки YVO_4:Eu у полістирольному нанокомпозиті поглинають енергію рентгенівського випромінювання, одна частина якої передається полістирольній матриці через виліт електронів з наночастинок у полістирольну матрицю (безвипромінювальний канал), а друга витрачається на власну люмінесценцію Eu^{3+} центрів наночастинок YVO_4:Eu (випромінювальний канал). За інтенсивністю смуг люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu можна оцінити, яка частка поглинутої наночастинками енергії рентгенівського випромінювання витрачається на випромінювальний, а яка на безвипромінювальний канали передачі енергії. Відзначимо, що сумарна інтенсивність випромінювання у смугах люмінесценції полістиролу та європію для композиту з наночастинками різних розмірів (8 та 16 нм) є однакова. Відбувається тільки перерозподіл між випромінювальним та безвипромінювальним каналами перенесення енергії. У полістирольному композиті з вкрапленими наночастинками розміром 8 нм 70% енергії, поглинутої наночастинками, передається безвипромінювальним каналом, 30% – випромінювальним. У випадку наночастинок розміром 16 нм на канали припадає 26% та 74% енергії, відповідно.

5.4 Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2

Дослідження особливостей інтенсивності люмінесценції наночастинок CaF_2 [166, 186], $LaPO_4$:Pr, LaPO4:Eu [86], BaF_2 [136], SrF_2 [104] та ряду інших під дією високоенергетичних квантів синхротронного та рентгенівського випромінювання, виявили залежність інтенсивності їх люмінесценції від розмірів наночастинок. Зменшення інтенсивності випромінювання наночастинок пов'язувалась зі зменшенням числа елекрон-діркових рекомбінацій в них через зростання частки електронів, що виходять за межі наночастинки унаслідок фотоефекту. Інтенсивність люмінесценції наночастинок BaF_2 суттєво зменшується, коли довжина термалізації $l_{e,th}$ чи довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ електронів співмірні або перевищують розміри наночастинок [151]. За цих умов зовнішній фотоефект, зумовлений поглинанням квантів рентгенівського випромінювання неорганічними наночастинками, переважає над внутрішнім фотоефектом. Це приводить до зменшення кількості термалізованих електронів в об'ємі наночастинок, і, відповідно, до зменшення числа рекомбінацій електрон – дірка, які забезпечують люмінесценцію наночастинок,

Підтвердженням такого електронного механізму збудження можуть бути дослідження провідності нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками під дією рентгенівського випромінювання. Поява провідності була би одним із доказів існування такого механізмів збудження люмінесценції у полістирольних нанокомпозитах. Крім того така провідність може бути використана для створення на їх основі нового покоління нанокомпозитних матеріалів для струмових детекторів, а також перетворювачів рентгенівського випромінювання в електричний струм. Такі композити з огляду на порядок більший ефективний атомний номер Z_{eff} матимуть більшу поглинальну здатність порівняно з поглинаючою здатністю полістиролу без неорганічних наночастинок. У цьому випадку електрони, які емітують наночастинки, можуть приводити до зміни опору композитного матеріалу під дією йонізуючого

випромінювання, а за умови розділення електричних зарядів – до виникнення різниці потенціалів на контактах композитного зразка.

Для композитних люмінесцентних детекторів успіх у цьому напрямку значною мірою пов'язаний із кількістю наночастинок, які можна помістити у його полістирольну матрицю, зберігаючи її прозорість. Зростання концентрації наночастинок у полістирольній матриці збільшує інтенсивність її люмінесценції під дією рентгенівського випромінювання. Однак за значного збільшення концентрації неорганічних наночастинок прозорість таких композитів погіршується, що приводить до зменшення інтенсивності люмінесценції композитів [187]. Це є обмеженням при створенні матеріалів для люмінесцентних детекторів йонізуючого випромінювання, однак не є перешкодою для створення струмових детекторів. Через це у роботі проведено дослідження електричних властивостей композитного полістирольного матеріалу з наночастинками BaF_2 та SrF_2 під дією йонізуючого випромінювання.

Композитні матеріали виготовлялись з полістиролу без домішок або з додаванням поліаніліну (провідний матеріал) та неорганічних наночастинок BaF_2 та SrF_2. Більш детально технологію виготовлення зразків та методику вимірювання електричних властивостей композитів подано додатках Б та В.

5.4.1 Провідність композитних разків

На рис.5.13 представлено залежності провідності композитних зразків та чистого полістиролу від потужності рентгенівського пучка. Загальною тенденцією є зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгенівського пучка. Для зразків з чистого полістиролу (крива 1) провідність є найменшою і складає $4\ 10^{-9}$ (Ом м)$^{-1}$ за P = 0,4 Вт. Суттєво більше значення провідності спостерігається у зразках полістиролу з неорганічними наночастинками SrF_2 та BaF_2 (криві 2 і 3, відповідно). Причому у композитному зразку з наночастинками BaF_2 провідність була найбільша за таку у композитному зразку з наночастинками SrF_2.

Відомо, що ймовірність μ поглинання матеріалом γ-квантів залежить від атомного номера хімічного елемента як Z^5 (див. формулу (1.2)). З виразу (1.2) слідує, що поглинання органічними матеріалами, зокрема полістиролом, для якого $Z_{eff} = 6$, йонізуючого випромінювання є слабке. Ймовірність поглинання γ-квантів неорганічним матеріалом більша ($Z_{Sr} = 38$, $Z_{Ba} = 56$). Збільшення поглинальної здатності матеріалу приводить, у свою чергу, до зростання, за однакових всіх інших умов, числа поглинутих γ-квантів, а відтак до збільшення кількості фотоелектронів, які звільняються в матеріалі за механізмом фотоефекту. Якщо розмір наночастинки співмірний або менший за довжину термалізації $l_{e,th}$ чи довжину вільного пробігу $l_{e,e}$, то частина електронів покине наночастинки. Це приведе до зростання кількості числа вільних електронів у полістиролі, і, відповідно, до зміни його провідності.

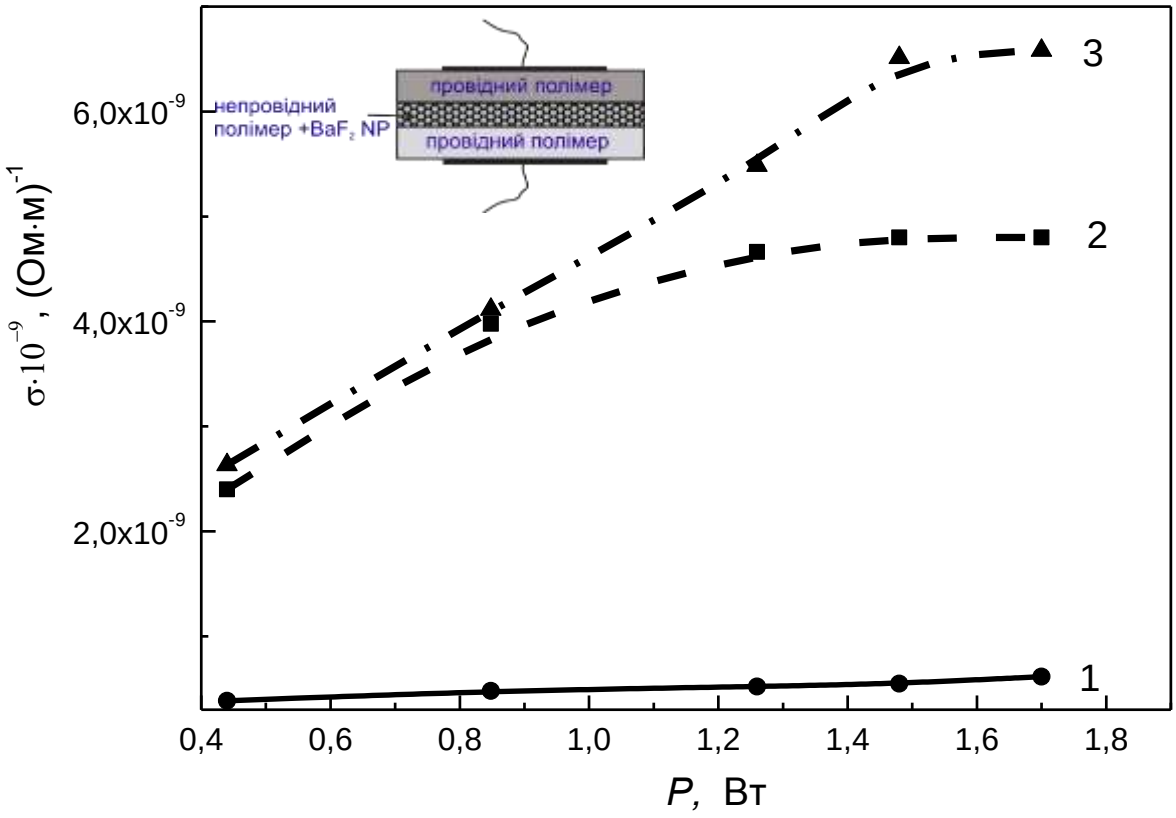


Рисунок 5.13. Залежність провідності полімерних зразків від потужності рентгенівського випромінювання: 1 – чистий полістирол; 2 – полістирол з 25 ваг.% SrF_2; 3 – полістирол з 25 ваг.% BaF_2. На вставці представлено будову композитного зразка для вимірювання провідності.

Таким чином врахування співвідношення між розмірами наночастинок, довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації дає змогу пояснити експериментально зареєстроване зростання провідності композитних зразків з вкрапленими наночастинками порівняно зі зразками без вкраплених наночастинок під дією рентгенівського випромінювання. Так, провідність композитних зразків (рис.5.13), які містять неорганічні наночастинки BaF_2 та SrF_2, була більшою у 7-10 разів за провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

5.4.2 Різниця потенціалів

На рис. 5.14 наведено залежності різниці потенціалів на електродах елемента (вставка до рис.5.14), яка виникає під дією рентгенівського випромінювання різної потужності. За співвідношенням (1.2) емісія електронів з електроду, що містить 80 ваг.% наночастинок BaF_2, скріплених срібною пастою за однакових умов опромінення через тонкий непровідний шар полімеру (полістиролу) повинна бути більшою за емісію електронів з електрода на основі срібної пасти (вставка до рис.5.14), і приводити до виникнення різниці потенціалів між контактами на поверхнях тонкого непровідного полімеру. Крива 1 демонструє монотонне зростання напруги на елементі зі збільшенням потужності рентгенівського випромінювання. Максимальне збільшення різниці потенціалів становила ~30 мВ за зміни потужності неперервного рентгенівського випромінювання на 1 Вт. Батарея з послідовно з'єднаних двох елементів демонструє збільшення напруги в 1,2 - 1,5 рази (крива 2).

Очевидно, що основний вклад у зміну провідності та виникнення різниці потенціалів композитних матеріалів вносять фотоелектрони, які емітують наночастинки BaF_2. та SrF_2 завдяки зовнішньому фотоефекту. Це підтверджують результати робіт [151, 161]. У них показано, що швидка компонента люмінесценції полістирольного композиту BaF_2 зумовлена емісією

електронів з наночастинок у полімерну матрицю. Однак у матеріалах для люмінесцентних детекторів збільшення концентрації неорганічної домішки у полімерній матриці приводить до втрати ними прозорості. Натомість у матеріалах для струмових детекторів йонізуючого випромінювання такого обмеженні немає. Саме це робить композитні полімерні матеріали з вкрапленими неорганічними наночастинками перспективними для детекторів рентгенівського випромінювання у струмовому режимі.

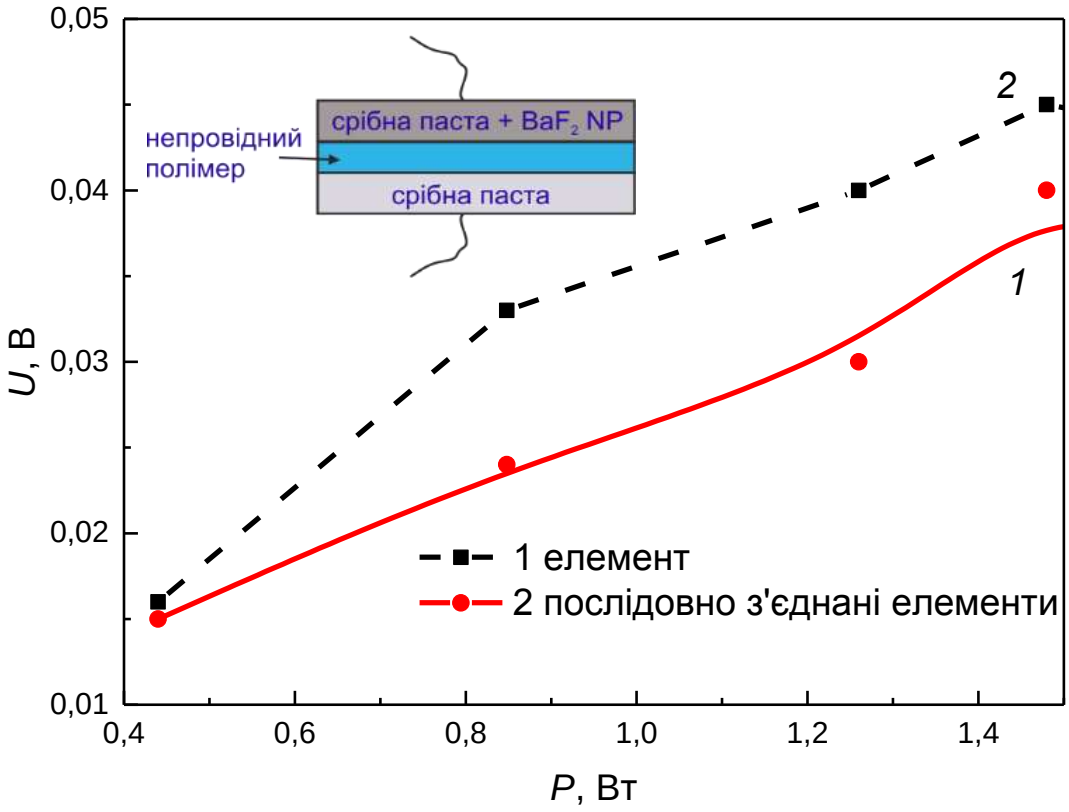


Рисунок 5.14. Залежність напруги на елементах від потужності рентгенівського випромінювання: 1 – один елемент; 2 – два послідовно з'єднані елементи. На вставці представлено будову композитного зразка для вимірювання різниці потенціалів.

5.5 Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими неорганічними наночастинками.

Пластмасові сцинтилятори на основі полістиролу демонструють високий світловихід і короткі (порядку наносекунд) часи загасання сцинтиляційних

імпульсів. Вони є технологічно зручними у виготовленні, дешевими, їм можна надати потрібної форми. Тим не менш, вони показують низьку ефективність по відношенню до реєстрації гамма-квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання. Однією з величин, яка визначає поглинальну здатність матеріалу (формула Крамера (1.2)), є ефективний атомний номер матеріалу Z_{eff}. Z_{eff} для полістирольної матриці приблизно дорівнює 6. З огляду на малу поглинальну здатність щодо високоенергетичних рентгенівських та гамма-квантів зрозумілим є низький світловихід полістирольних сцинтиляторів за таких умов збудження.

Одним зі способів підвищення ефективності полімерних сцинтиляційних матеріалів є розробка композиційних матеріалів на основі полімерної матриці, наповненої неорганічними наночастинками. У випадку наповнення полістирольних сцинтиляторів неорганічними частинками їх світловихід може зростати на два порядки і в окремих випадках складати 0,7 від виходу об'ємних зразків BaF_2 (табл. 5.1). Різке зростання світловиходу полістирольних композитів з різними вкрапленими наночастинками ілюструють їх спектри рентгенолюмінесценції, приведені на рис. 5.15.

Питання, чому зростає інтенсивність наповнених полістирольних сцинтиляторів вимагає з'ясування багатьох взаємопов'язаних обставин.

Якщо композит містить органічну та неорганічну частини, то згідно формули Крамера (1.2) основна частина енергії, яка поглинається композитом, буде припадати неорганічну частину. Тому підхід, який полягає у збільшенні поглинаючої здатності полістиролу шляхом введення у нього неорганічних наночастинок є оправданим, оскільки збільшує Z_{eff} композиту, і достатньо гнучким, оскільки дозволяє задіяти кілька каналів передачі енергії від наночастинок до люмінесцентних центрів. Канали перенесення можна умовно розділити на випромінювальний, безвипромінювальний резонансний та електронний, який реалізується шляхом збудження люмінесцентної полістирольної матриці електронами, що емітують наночастинки під впливом йонізуючого випромінювання.

Таблиця 5.1. Параметри рентгенолюмінесценції мікро- та наночастинок, полістирольних композитів з вкрапленими мікро- та наночастинками

№ кри-вої	Сполука	$\lambda_{люм.}$	I, в.о. відносно PS	τ, нс
1	Полістирольний сцинтилятор (PS)	420	1	2
2	LaF_3 нано + PS	420	7,7	2
3	LaF_3-Gd нано + PS	420	8	3
4	CeF_3 нано + PS		12,5	
5	BaF_2 нано+ PS	420	31	3
	SrF_2 нано+ PS	420	46	3
6	SrF_2 нанопорошок	300		500
7	BaF_2 мікропорошок	225, 300	140	0,9 800

Обов'язковою умовою реалізації випромінювального каналу передачі енергії шляхом перепоглинання свічення наночастинок люмінесцентним полістиролом є перекриття смуг люмінесценції наночастинок та смуг поглинання полістирольної матриці або її активаторів (рис.3.1). Зазначимо, що концентрація активатора полістиролу n-терфенілу у досліджуваних композитах складала 1-2 ваг.%, а зміщувача спектру POPOP 0,1 ваг.%. Слід очікувати, що найбільш ефективно поглинуту композитом енергію випромінювальний канал буде передавати, коли перекриваються смуги екситонної люмінесценції наночастинки та поглинання полістирольної матриці (рис.3.1а). Такий випадок розглянуто у розділі 3 на прикладі полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$. Інтенсивність люмінесценції композитів з вкрапленими великими наночастинками, для яких $l_{e,th} > a$ і $l_{ee} > a$, зростала в 30-50 разів відносно свічення люмінесцентного полістиролу.

Наступний випадок – реалізація випромінювального каналу передачі енергії від наночастинок до активаторів полістиролу шляхом перепоглинання (рис.3.1б). Для реалізації цього випадку у розділі 4 досліджувались композити з

вкрапленими наночастинками CeF_3 та SrF_2-Ce, смуга випромінювання яких перекривається зі смугою поглинанням активаторами полістиролу – n-терфенілом та POPOP . Для наночастинок великого розміру ($l_{e,th} > a$ і $l_{ee} > a$) інтенсивність люмінесценції композиту зростає в 9-16 разів порівняно з інтенсивністю люмінесценції полістирольної матриці.

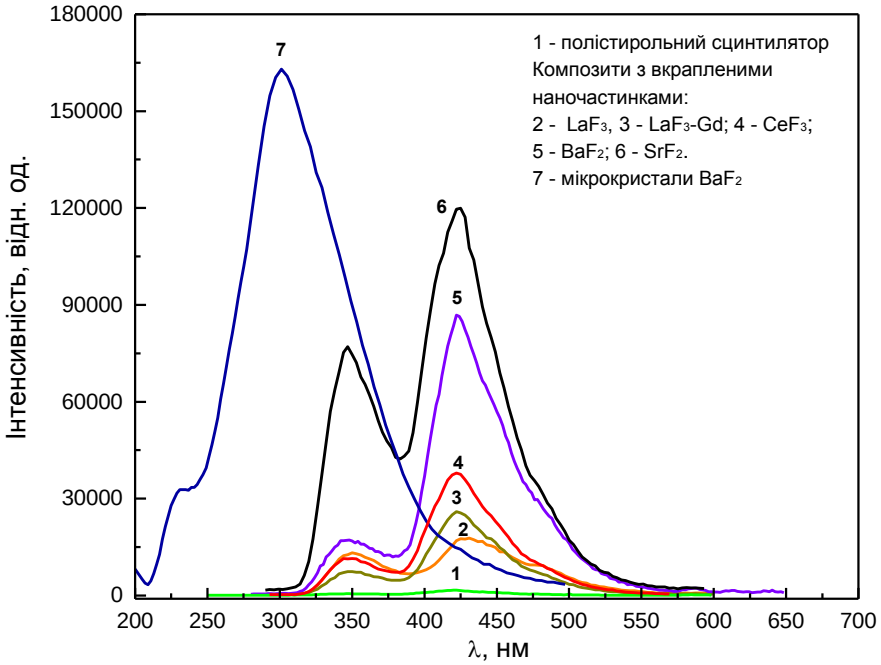


Рисунок 5.15. Спектри рентгенолюмінесценції нанокомпозитів товщиною 0,3 мм на основі полістирольного сцинтилятора з вкрапленими наночастинками фторидів BaF_2, CeF_3, SrF_2, LaF_3-Gd.

Третій випадок реалізується для малих наночастинок ($l_{e,th} < a$ і $l_{ee} < a$), коли люмінесцентна матриця композиту збуджуються електронами, які емітують наночастинки під дією йонізуючого випромінювання у полістирольне оточення (рис.3.1,в). Для реалізації такого каналу збудження люмінесценції композиту у розділі 5 вивчались нанокомпозити з вкрапленими наночастинками LaF_3, LaF_3-Ce та YVO_4, в яких або відсутня люмінесценція в області поглинання полістиролу та його активаторів, або перепоглинання їх випромінювання є малим порівняно з основним механізмом збудження наночастинок.

Інтенсивність люмінесценції наночастинок суттєво залежить від їх розмірів. Спад інтенсивності їх люмінесценції відбувається, коли характеристичні просторові параметри електрон-електронного чи електрон-фононного розсіювання електронів перевершують розміри наночастинки. Для обох випадків передбачається, що електрони виходять за межі наночастинки. У випадку частинок фторидів лужно-земельних металів енергія фотоелектронів ($h\nu_{зб} > 10$ еВ) та частково енергія термалізованих електронів ($h\nu_{зб} > 0 – 10$ еВ) є достатньою, щоб збудити молекули полістиролу (енергія збудження молекул стиролу – $h\nu_{зб} \approx 4{,}3$ еВ). Отже, високоенергетичні фотоелектрони, які під дією йонізуючого випромінювання за механізмом фотоефекту перейшли в матеріалі зі зв'язаного стану у вільний, та термалізовані електрони, які пройшли етап термалізації вільних носіїв заряду, можуть збуджувати молекули полістиролу і зумовлювати їх люмінесценцію. Однак зазначимо, що дослідження розподілу термалізованих електронів (п.2.1) за кінетичною енергією показало, що основана їх частина має енергії, близьку до мінімальної. Тому, якщо розміри наночастинки співмірні з довжиною термалізації $l_{e,th}$ ($l_{e,th} \approx l_{e,e}$), значна частина термалізованих електронів має енергію, меншу за енергію збудження молекул полістиролу і не зможе викликали люмінесценцію полістирольної матриці.

Фотоелектрони в зоні провідності можуть з'являтись не тільки в результаті фотопоглинання первинного високоенергетичного кванта, але і в результаті збудження вторинними рентгенівськими квантами та за рахунок Оже-процесів. Власне, всі описані випадки виходу електрона за межі наночастинки можна замінити одним терміном – фотовихід електронів. Суттєво для фотовиходу електрона із частинки, щоб він з'явився від її поверхні на відстані, яка би була менша за довжину пробігу фотоелектрона ($l_{e,e} \sim 20$нм) чи довжину термалізації електрона (для оксидів $l_{e,th} \sim 6$ - 30 нм, для фторидів – $l_{e,th} \sim 70$ - 100 нм).

Для крупної наночастинки у випадку рентгенівського збудження фотоелектрони з однаковою ймовірністю будуть виникати по всьому об'єму частинки. Тому вклад у люмінесценцію полістиролу складової, що зумовлена

електронами, які вийшли за межі наночастинки і релаксували у полістирольній матриці, буде незначним (рис.3.18). В сцинтиляційному імпульсі будуть переважати часові складові, властиві матеріалу, якого зроблена наночастинка. За зменшення розмірів частинки до $a \le l_{e,th}$, термалізовані електрони з усього об'єму частинки можуть взяти участь у збудженні люмінесценції полістиролу. За подальшого зменшення розміру наночастинок до а ~ 20 нм ($a \le l_{e,\mathrm{e}}$) не тільки термалізовані, але і високоенергетичні фотоелектрони почнуть виходити з усього об'єму наночастинки за її межі. Це пов'язано з тим, що довжина вільного пробігу фотоелектрона $l_{e,e}$ складає близько 20 нм у випадку збудження наночастинки квантами з середньою енергією 23 кеВ. Зменшення розмірів частинки до розмірів довжини пробігу фотоелектрона буде оптимальним щодо отримання в сцинтиляційному імпульсі тільки швидкої компоненти з часом загасання полістирольного сцинтилятора.

Ефективність полістирольних сцинтиляторів зі вкрапленими наночастинками демонструє рис.5.16. На рисунку позначено інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками різного складу малих розмірів, для яких виконуються умови $l_{e,\mathrm{e}} < a$ та $l_{e,th} < a$. За таких умов власна люмінесценція наночастинок суттєво погашена і люмінесцентну матрицю збуджують тільки фото- або частково термалізовані електрони, які під дією йонізуючого випромінювання за механізмом фотоефекту звільняються від зв'язків в атомі і, не розтративши через електрон-електронне чи електрон-фононне розсіяння під час свого руху в об'ємі наночастинки всієї своєї кінетичної енергії, виходять за її межі і збуджують полістирол. Композитний сцинтилятор з малими наночастинками є швидкий. Час загасання його люмінесценції для всіх композитів однаковий і дорівнює константі загасання полістирольного сцинтилятора без наночастинок – ~3 нс [188]. Інтенсивність полістирольного сцинтилятора з вкрапленими найважчими наночастинками BiF_3 та PbF_3 відносно полістиролу зростає в 30 разів. Зазначимо, що інтенсивність полістирольних сцинтиляторів з вкрапленими наночастинками малого розміру, власна люмінесценція яких погашена, і які

збуджують полістирол, в основному, електронами, що вилетіли з наночастинок, зростає по відношення до полістирольного сцинтилятора з вкрапленими наночастинками CaF_2 у 4 рази. Така слабка залежність інтенсивності люмінесценції композитів, наповнених малими наночастинками, відповідає уявленню

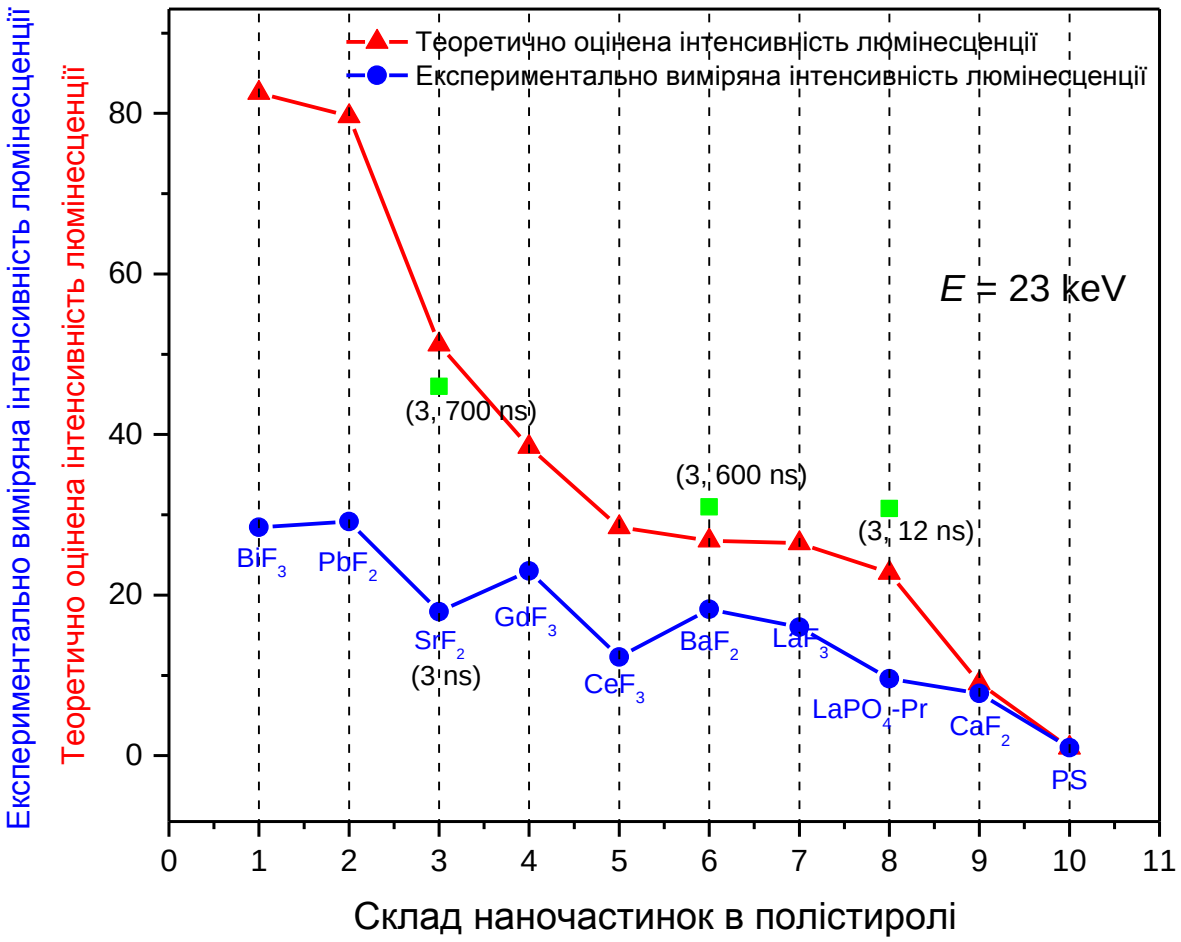


Рисунок 5.16. Розраховані (круги) та експериментальні (трикутники) інтенсивності полістирольних композитів з вкрапленими з наночастинками різного скраду малого розміру. Квадрати – інтенсивність люмінесценції наночастинок великого розміру. Концентрація наночастинок у композиті – 40 ваг.%, товщина – 0,3 мм.

про те, що основний вклад у збудження полістирольної матриці вносять фотоелектрони з енергією, більшою за ширину забороненої зони матеріалу, з якого виготовлені наночастинки (>10-12 еВ). Для фотоелектронів характерним параметром є довжина вільного пробігу $l_{e,e}$. Менший вклад вносять термалізовані електрони, для яких критичним параметром є довжина

термалізації $l_{e,th}$. Їх вклад дещо зростає зі збільшенням ефективного атомного номера Z_{eff} наночастинки.

Трикутниками на рис. 5.16 відповідно до моделі полістирольного сцинтилятора як сукупності послідовно розміщених шарів з неорганічних частинок та полістиролу (п.5.3) з використанням формули (5.1) позначені інтенсивності полістирольних сцинтиляторів з вкрапленими наночастинками різного складу. На рис.5.17 наведено залежності коефіцієнтів поглинання більшості сполук, які використовувались для виготовлення наночастинок, від енергій падаючих на них квантів. Окремо виділена середня енергія квантів рентгенівського випромінювання, яка використовувалось під час досліджень – 23 кеВ.

Має місце загальна тенденція зростання інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів зі збільшенням Z_{eff} вкраплених в них наночастинок. Розбіжність між розрахованими та експериментально виміряними значеннями інтенсивностей полістирольних композитів зростає зі збільшенням Z_{eff}. Імовірно, це пов'язано з тим, що у полістирольних нанокомпозитах з малими наночастинками відсутній випромінювальний канал передачі від наночастинок до полістиролу. На рис.5.16 квадратами позначені інтенсивності полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками великого розміру. Для них теоретична оцінка інтенсивності близька до виміряної експериментально.

Для пояснення відмінностей між інтенсивністю композитів із частинками BaF_2, CaF_2, SrF_2, LaF_3, LaF_3-Gd та ін. слід звернути увагу на формулу Крамера (1.2), що задає імовірність поглинання рентгенівських квантів [25]. У цій формулі фігурує головне квантове число стану, що бере участь у поглинанні. Енергія іонізації К-оболонки становить для: Sr – 16 кеВ, Ba – 37кеВ, La – 39кеВ [26]. Тому тільки для SrF_2 можливі поглинальні переходи із станів К-оболонки з $n = 1$ за енергії рентгенівських квантів 23 кеВ, які використовувались під час досліджень. Можливо, це є одна з причин високих показників світловиходів полістирольних композитів із вкрапленими наночастинками фториду стронцію.

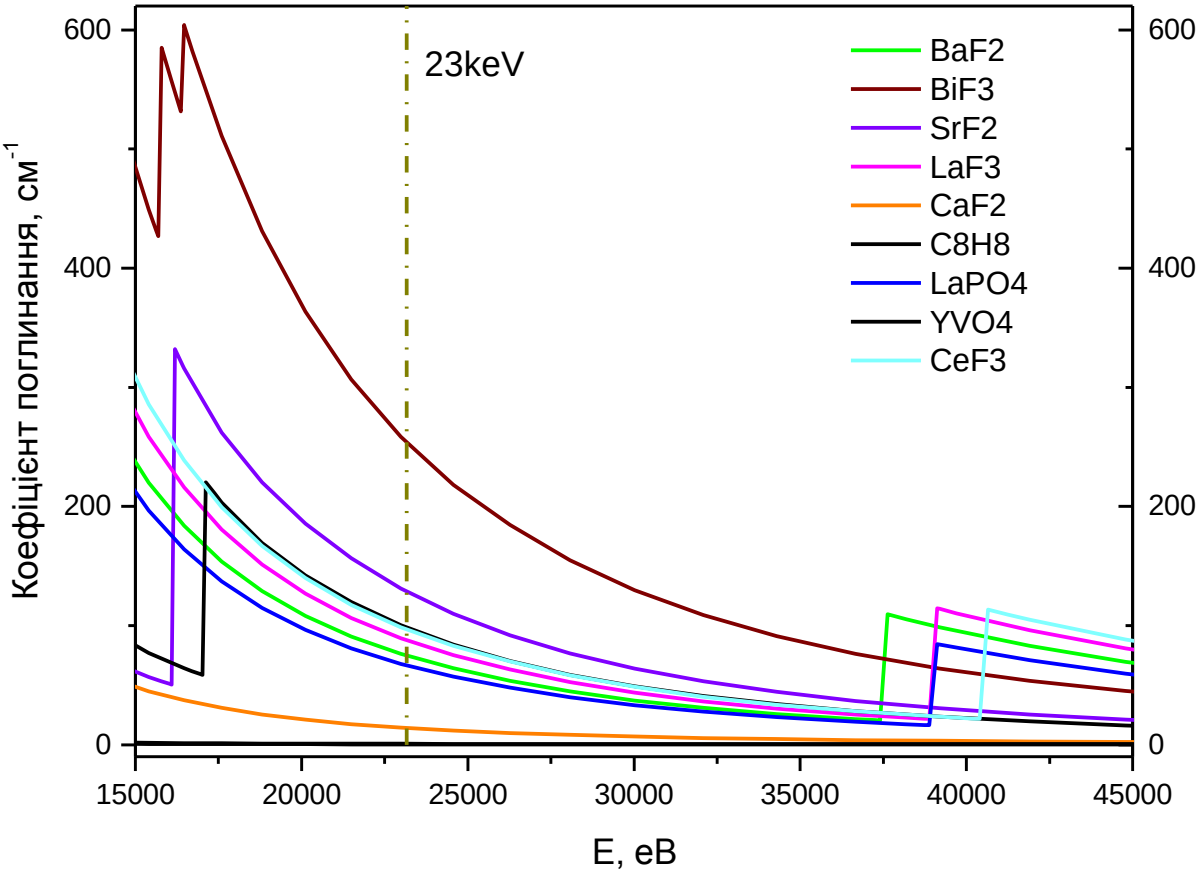


Рисунок 5.17. Залежності коефіцієнта поглинання речовин від енергій падаючих на них квантів .

Вищесказане дозволяє зробити ряд узагальнень.

Використання у полістирольних сцинтиляторах неорганічних наночастинок дозволяє суттєво (до двох порядків) збільшити їх поглинаючу здатність та інтенсивність люмінесценції. Характер люмінесценції залежить від параметрів, які характеризують втрати енергії носіями заряду на етапі електрон-електронного розсіяння (довжина вільного пробігу $l_{e,e}$.) та на етапі електрон-фононного розсіяння (довжина термалізації $l_{e,th}$). Наночастинки, для яких виконуються умови $l_{e,e} < a$ та $l_{e,th} < a$, не володіють люмінесценцією, але є джерелом електронів. Останні, попадаючи у полістирольну матрицю, збуджують її. У такому випадку полістирольний композит володіє швидкою люмінесценцією з $\tau \sim 3$ нс, час загасання якої визначається швидкодією люмінесцентної полістирольної матриці. Його інтенсивність зростає до 30 разів

порівняно з люмінесцентним полістиролом без наночастинок. Отож полістирольні композити, наповнені неорганічними частинками малого розміру, претендують на новий клас високоінтенсивних швидких сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських та гамма-квантів.

Більшу (до 50 разів у випадку SrF_2) інтенсивність демонструють композити з великими наночастинками, для яких виконуються умови $a < l_{e,e}$ та $a < l_{e,th}$,. За таких умов у полістирольному композиті задіяні обидва канали передачі енергії – випромінювальний та безвипромінювальний. Однак швидкодія таких композитів визначається константами загасання матеріалу, з якого виготовлені наночастинки. Кінетика загасання такого сцинтиляційного імпульсу буде містити повільну складову зі суттєво більшою константою загасання – від 10 нс до мілісекунд.

Збільшення енергії збуджуючих квантів приводить до зростання поглинутої вкрапленими наночастинками енергії порівняно з енергією, яка поглинута полістиролом. Це приведе до додаткового покращення співвідношення інтенсивності свічення полістиролу із наночастинками до інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Інша причина зростання цього співвідношення така. При збільшенні енергії збуджуючих квантів зростає довжина вільного пробігу. Показано, що у випадку наповнення полістирольного сцинтилятора нелюмінесцентними наночастинками LaF_3, енергія поглинутого рентгенівського випромінювання передається до полістирольного оточення лише шляхом інжекції електронів, тоді як у випадку наповнення люмінесцентними наночастинками $LaPO_4$-Pr енергія збудження передається як через електрони так і через перепоглинання свічення наночастинок полістирольною матрицею.

Крім того, згідно універсальної кривої електрон-електронного розсіювання довжина пробігу фотоелектронів для квантів з енергією 150 кеВ є біля 100 нм. За таких умов покращуються умови для виходу електронів із частинки. Отже, збуджуючи квантами з енергією 150 кеВ, вже для

наночастинок розміром 100 нм швидка компонента у сцинтиляційному імпульсі полістирольного композиту буде визначальною.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. У спектрі люмінесценції наночастинок LaF_3-Gd із середнім розміром 30 нм домінує вузька смуга люмінесценції йонів гадолінію при 312,2 нм з півшириною ~1 нм, яка відповідає випромінювальним переходам $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Зі зменшенням розміру наночастинок до 5 нм інтенсивність смуги люмінесценції йонів гадолінію суттєво зменшується, особливо в області зона-зонних переходів. Це дає підстави розглядати наночастинки LaF_3-Gd (a = 5 нм) як невипромінюючі в області поглинання сцинтиляційної полістирольної матриці.

   Виявлено, що наночастинки GdF_3 (a = 5 нм), LaF_3 також не випромінюють за кімнатної температури.
2. З'ясовано, що спектри люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 різного розміру складаються з двох смуг випромінювання з максимумами близько 350 і 420 нм, які відповідають люмінесценції активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP. Кінетика загасання люмінесценції композитів характеризується константою загасання ~3 нс, яка властива для полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Наявність люмінесцентного відгуку нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій є збудження полістирольної матриці електронами, які утворюються за механізмом фотоефекту у наночастинках під впливом йонізуючого випромінювання і виходять за їх межі у полістирольне оточення.
3. Люмінесценція наночастинок YVO_4:Eu (a = 8 та 16 нм) містить смуги, характерні для випромінювання Eu^{3+}-центрів (основні смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 590 нм і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 617 нм, та слабші смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (590 нм) і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (700 нм), які знаходяться за межами поглинання люмінесцентної

полістирольної матриці. Це виключає збудження полістирольної матриці за механізмом перепоглинання свічення наночастинок YVO_4:Eu полістирольною матрицею, а також передбачає, що основним механізмом має бути електронний, за якого люмінесцентний полістирол збуджується електронами, які утворюються в наночастинках унаслідок фотоефекту.

4. Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu (40 ваг.%) зростає у 3 рази порівняно з люмінесцентним полістиролом без наночастинок. Збільшення ефективності реєстрації рентгенівського випромінювання нанокомпозиту зумовлено передачею енергії збудження від вкраплених наночастинок YVO_4:Eu до полістирольної матриці за рахунок емісії електронів з наночастинок YVO_4:Eu у полістирольну матрицю. Ефективність цього механізму значно послаблена через агрегатування наночастинок.
5. Зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол та поліанілін) з наночастинками BaF_2 і SrF_2 та структур провідний полімер (поліанілін) – непровідний полімер з наночастинками BaF_2 – провідний полімер зумовлена виходом електронів за межі наночастинок у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на певну перспективу використання композиційних матеріалів типу полімер — неорганічні частинки для струмових детекторів та перетворювачів рентгенівського випромінювання.
6. Проаналізовано закономірності зростання інтенсивності свічення полістирольних нанокомпозитів залежно від Z_{eff} вкраплених у них наночастинок. Має місце загальна тенденція зростання інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів зі збільшенням Z_{eff} вкраплених в них наночастинок, що зумовлено зростанням поглинальної здатності нанокомпозитів з такими наночастинками. Однак, не завжди зростання Z_{eff}

супроводжується збільшенням сцинтиляційного відгуку. Причинами цього є агрегатування наночастинок, неузгодження показників заломлення наночастинок та матриці і, як наслідок, зниження прозорості нанокомпозитних сцинтиляторів.

7. З’ясовано основні механізми збудження полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками: 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до полімерної матриці; 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки унаслідок фотоефекту. Механізми 1 та 2 є визначальними для крупних наночастинок, механізм 3 – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ більша за розміри наночастинок, та для нелюмінесцентних наночастинок.

Результати досліджень, представлених у даному розділі, опубліковано у роботах [185, 189, 190]

6 РОЗДІЛ 6. КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК, ВКРАПЛЕНИХ У НЕЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МАТРИЦІ

Низка сполук, які мають цікаві люмінесцентні властивості, отримала б більшу перспективу масового використання через усунення певних проблем отримання, зберігання чи використання. Зокрема, матеріали можуть бути гігроскопічними або фоточутливими і потребувати захисту від негативного впливу зовнішнього середовища. У такому випадку перспективним підходом для забезпечення їхнього захисту від зовнішнього середовища є введення таких сполук у вигляді мікро- чи нанокристалів в інертну матрицю, роль якої можуть виконувати об’ємні кристали або різного роду полімери. Причому стійкість до йонізуючого випромінювання таких композитних матеріалів може бути доволі високою [191]. Кристалами, які можуть потребувати захисту від зовнішнього середовища і водночас привертають увагу своїми унікальними властивостями, могли б бути, наприклад, перовськити $CsPbX_3$ (де X = Cl, Br, I) [192–194].

Переважна більшість сонячних перетворювачів сучасних серійних фотомодулів виготовляється з монокристалічного або полікристалічного кремнію – такі кремнієві фотоелектричні модулі займають близько 90% світового ринку фотоелектричних перетворювачів. Ефективність кремнієвих сонячних комірок на сьогодні сягає близько 23 %. Однак виробництво кремнієвих перетворювачів є досить затратним через необхідність високого ступеня очистки матеріалу для збільшення часу життя вільних носіїв заряду. Органічно-неорганічні (гібридні), неорганічні перовськити типу ABX_3 (де A – органічний (MA – метиламін, FA – фетиламін) або неорганічний катіон (Cs), B = Pb, Sn; X = Cl, Br, I), у яких наявність дефектів слабо впливає на час життя вільних носіїв заряду [195], розглядаються як дешева і більш технологічна альтернатива кремнію [196]. Зокрема, на органічно-неорганічних матеріалах типу $CH_3NH_3PbI_3$ [197] у лабораторних умовах досягнуто ефективність

перетворення світлової енергії вище 20 % [196]. Однак, такі перовськити виявляють відносно низьку стабільність в атмосферних умовах, тому значну перспективу вбачають у використанні моношарів та гетероструктур на основі перовськитів [198].

Перовськити викликають також значний інтерес як люмінофори різного призначення. На основі сполук $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I) отримано ряд високоефективних люмінесцентних квантових точок, що перекривають весь видимий діапазон спектра, володіючи при цьому спектрально вузькими смугами випромінювання [193, 199] та короткими часами загасання [200]. Це важливо, зокрема, при створенні дисплеїв для забезпечення високої кольоропередачі, та при розробці люмінесцентних міток для біологічних об’єктів. Високий квантовий вихід та можливість зміни довжини хвилі випромінювання квантових точок на основі перовськитів відкриває можливість їх використання як оптоелектронних пристроях, фотоприймачах, сонячних елементах та лазерах. Вже на даний час показано перспективи використання перовськитів як детекторів гамма-квантів [201], сонячних елементів [202–205], світлодіодів [206–208].

Порівняно з кристалами низькорозмірні перовськити виявляють нові фізичні властивості. Так, квантовий вихід фотолюмінесценції квантових точок перовскитів більший за 90% [209] уже за кімнатної температури. При переході до нанорозмірів інтенсивність люмінесценції перовськиту $CsPbCl_3$ зростає, а час загасання суттєво зменшується (від 500 пс в монокристалах до 30 пс в наночастинках [210]). Короткі часи загасання люмінесценції при рентгенівському збудженні дозволяють розглядати наночастинки перовськитів як компоненту полімер-неорганічних сцинтиляторів із швидкодією порядку десятків пікосекунд. Остаточного загальноприйнятого пояснення такого суттєвого скорочення часу загасання люмінесценції перовськитів немає. Однак є підходи, які пояснюють таке скорочення. Один з них ґрунтується на розгляді синглетних та триплетних енергетичних рівнів вільних екситонів, з яких, власне відбувається релаксація електронів з випромінюванням світла, і на яких

електрони мають суттєво різний час життя. За умови збудження та збільшення температури час загасання зростає через збільшення вкладу у люмінесценцію триплетного рівня, на якому час життя електронів більший, ніж на синглетному [211–217]. Другий підхід враховує, що середній розмір наночастинок $CsPbCl_3$ становить ~3-5 нм і передбачає можливість реалізації під час збудження наночастинки когерентних ефектів. За такого підходу скорочення часів загасання екситонної люмінесценції та одночасне зростання інтенсивності люмінесценції при низьких температурах є зумовлені інтерференцією когерентних екситонів (явищем надвипромінювання), оскільки у випадку наночастинок малих розмірів (2-5 нм) електромагнітна хвиля одночасно збуджує всі екситони, забезпечуючи їхню когерентність [218, 219].

Застосуванню перовськитів перешкоджає їхня мала стійкість до впливу зовнішнього середовища. Зокрема, кристали перовськитів часто є чутливі до впливу вологи та повітря [204, 220–224]. Тому практичне використання перовскитів вимагає додаткових захисних методів від руйнівного впливу зовнішнього середовища. За останній час було розроблено захисні стратегії, такі як захист покриттям [225–227], перехресно з'єднаними лігандами [220, 222, 228, 229] і полімерами [221, 223, 230–232]. Для забезпечення стабільності перовськітів пропонують сполуки з комерційно доступними полімерами [203, 221, 230–233].

Таким чином для того, щоб отримати коректну інформацію про перебіг фізичних процесів у перовськитах, можливість вивчати їх та використовувати, необхідно позбутись негативного впливу на них зовнішніх факторів. З цією метою у розділі пропонуються наступні підходи для захисту наночастинок перовськитів ABX_3: отримання композитів на основі $CsPbBr_3$ та $CsSnBr_3$, вкраплених у кристали та полімерні матриці. Утворенню вкраплених у кристали наночастинок сприяє схильність до агрегації ртутеподібних іонів, таких як Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{2+} [160, 234, 235]. Прикладом таких процесів є утворення нано- і мікрофаз $CsPbX_3$ і Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br, I) в CsX (Nikl та ін., 1995; Волошиновський та співавт., 2001), K_2YX_3-Ce, K_2YX_3-Eu, KY_2X_5-Eu в KX (Y =

La, Ba, Sr, Ca) [236–238], та ін. Зазначимо, що у деяких випадках агрегатування з наступним утворенням нано- та мікрофаз може бути утруднене (кристали CsI-BaI_2 (1 мол.%) [239]), що, можливо, може бути подолане збільшенням концентрації домішки.

6.1 Стабільність та механізм росту вкраплених мікрокристалів.

До перспективних сцинтиляційних матеріалів з високим світловиходом та короткими часами загасання люмінесценції відносять матеріали на основі галоїдів лужноземельних металів, активованих рідкісно-земельними йонами [186, 240]. Однак складність отримання однорідних зразків цих матеріалів та їх гігроскопічність обмежують потенціал використання цих кристалів як сцинтиляторів.

Знімає обмеження у використанні гігроскопічних матеріалів вирощування кристалів CsI, KCI та NaCI з домішками лантану, барію, стронцію та європію, методом Бріджмена-Стокбаргера. Тривалий післяростовий відпал, отриманих кристалів, формує в кристалічних матрицях диспергувані по об’єму мікрофази люмінесцентного матеріалу. Підхід утворення системи "мікрокристал" в "кристалі" за допомогою високотемпературного відпалу досліджувався, і, зокрема, було показано можливість утворення мікрофаз $SrCl_2$:Eu [241], $LaCl_3$:Ce [242], $LaCl_3$-Eu [243] у матриці NaCl; мікрофази $LaBr_3$:Ce [244] у матриці NaI [245], $LaCl_3$-Eu у матриці NaCl [246], $BaCl_2$-Eu у матриці CsI [247]. Одночасно він ставить питання механізму утворення мікрочастинок у діелектричних матрицях. У роботах [248, 249] проведено мікроаналіз та дослідження елементного складу поверхонь кристалічних зразків сцинтиляційних мікрокристалів в діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера з наступним тривалим відпалом у діапазоні температур 200 - 250°C. Шляхом порівняння узагальненого розподілу Ліфшица-Слезова-Вагнера [250] з гістограмами розподілів за розмірами більшості вищеперерахованих мікрокристалів, які утворились у матрицях CsI,

KCl та NaCl, проаналізовано можливі механізми утворення мікрокристалів (дифузійний та механізм, який визначається швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні мікрокристалів), вкраплених в діелектричні матриці NaCl, KCl та CsI. Переважання одного з механізмів контролюється температурою відпалу зразків. Врахування цього дозволяє керувати розмірами мікрокристалів.

У цьому пункті будуть розглянуто утворення мікрокристалів K_2LaCl_5 у матриці KCl, мікрокристалів $CsSnBr_3$ у матрицях CsBr і Cs_2SnBr_6 та їх люмінесценцію.

6.1.1 Утворення мікрокристалів у матриці KCl у процесі відпалу

З'ясуємо термодинамічні умови утворення вкраплених мікрокристалів на прикладі утворення фази K_2LaCl_5 у кристалах KCl при додаванні $LaCl_3$. З фазової діаграми системи KCl-$LaCl_3$ (рис.6.1) слідує можливість існування тільки двох стабільних потрійних сполук: K_2LaCl_5 з температурою плавлення 636ºC та $K_3La_5Cl_{18}$.

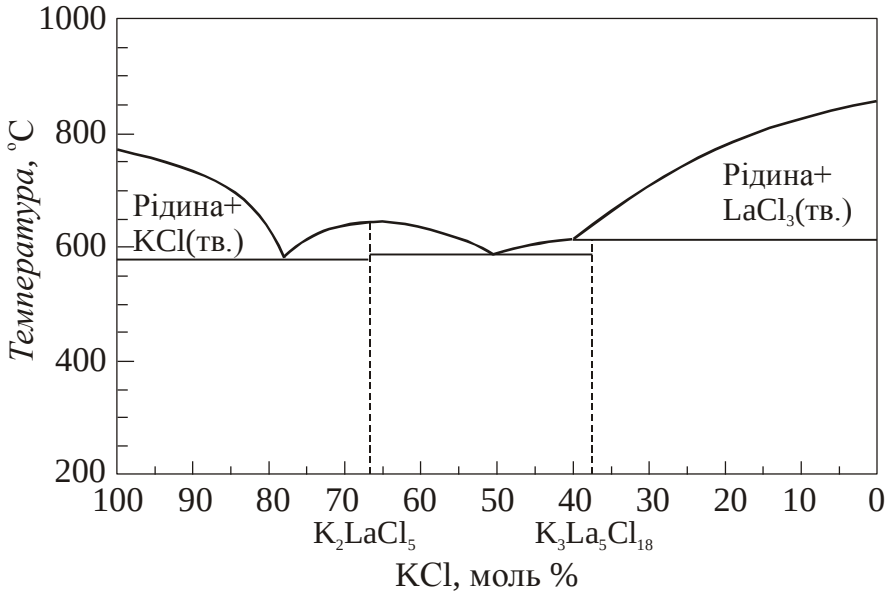


Рисунок 6.1. Діаграма стану системи KCl-$LaCl_3$ [251].

У вирощуваних кристалах кількість $LaCl_3$ менша за 2 мол.%. За таких умов у KCl можливе формування вкрапленої фази K_2LaCl_5. Ріст мікрокристалів K_2LaCl_5 в кристалі KCl, як в матриці, відбувався в умовах тривалого

температурного відпалу. На це вказують мікрофотографії поверхні сколювання кристалічних зразків KCl-$LaCl_3$ (1 мол.%) (рис.6.2) [238], які піддавались відпалу. На користь наявності фази K_2LaCl_5 вказують результати кількісного мікрорентгенівського аналізу поверхні сколювання кристалів KCl-$LaCl_3$. У межах точності методу виявлено, що масове співвідношення елементів у цих областях відповідає фазі K_2LaCl_5. Разом з тим за їхніми межами лантан практично відсутній і співвідношення компонент відповідає фазі KCl.

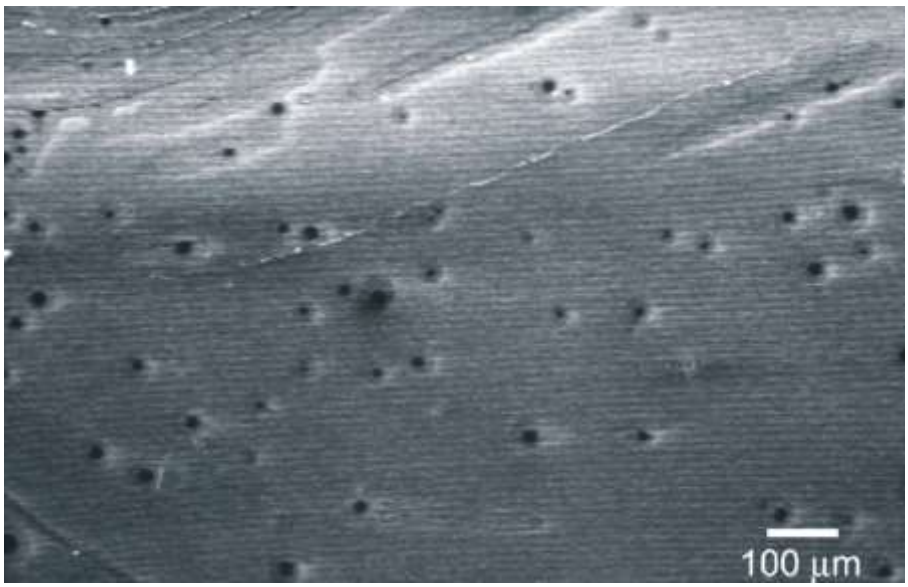


Рисунок 6.2. Мікрофотографії поверхні сколювання кристала KCl-$LaCl_3$ (1 мол.%) зі збільшенням х100.

Таким чином експериментальні результати вказують на утворення мікрофази K_2LaCl_5 в об'ємі кристалу KCl. Утворення нової фази за термічного відпалу – це термодинамічний процес. Тому проведемо термодинамічний аналіз процесу можливого утворення фази K_2LaCl_5 в об'ємі матриці KCl.

Проаналізуємо спочатку температурну поведінку константи рівноваги реакції утворення сполуки K_2LaCl_5. Реакція утворення сполуки K_2LaCl_5 зі складових KCl та $LaCl_3$ має вид:

$$2KCl + LaCl_3 \rightarrow K_2LaCl_5. \qquad (6.1)$$

Відповідно до рівняння ізотерми Вант–Гоффа [252] константа рівноваги запишеться так:

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right). \qquad (6.2)$$

де $\Delta G_T^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$ за співвідношенням Гіббса–Гельмгольца. Зміни стандартної ентальпії ΔH_r^0 та ентропії ΔS_r^0 при утворенні потрійної сполуки K_2LaCl_5 із бінарних сполук KCl і $LaCl_3$ через послідовність реакцій $0,6KCl + LaCl_3 = K_{0,6}LaCl_{3,6}$ та $1,4KCl + K_{0,6}LaCl_{3,6} = K_2LaCl_5$ взяті з роботи [253], де $\Delta H_r^0 = -24,5$ кДж / моль та $\Delta S_r^0 = 5,7$ Дж / (моль · К) при $T = 298$°К і $p = 10^5$ Па. Розрахунок константи рівноваги за формулою (6.2) показав (рис. 6.3), що $K_P(T)$ зростає зі зниженням температури. Тобто чим нижча температура, тим більш енергетично вигідним стає утворення фази K_2LaCl_5 у системі KCl-$LaCl_3$.

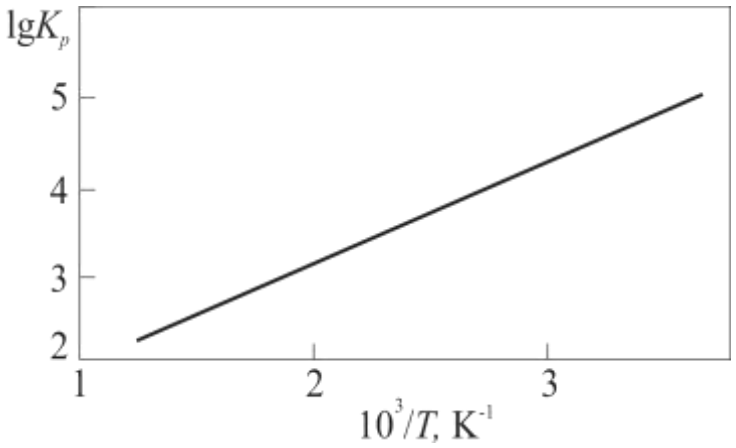


Рисунок 6.3. Залежність константи рівноваги $K_P(T)$ реакції утворення сполуки K_2LaCl_5.

Мала концентрація $LaCl_3$ (менше 2 мол.%) у вирощуваних кристалах ставить певні обмеження на формування фази K_2LaCl_5, а саме необхідність дифузії необхідних компонент в область утворення фази K_2LaCl_5 в матриці KCl. Залежність коефіцієнта дифузії від температури описує формула Ареніуса [254]

$$D = D_0 \, e^{-\frac{E_D}{k_0 T}}, \qquad (6.3)$$

де D_0 характеризує флуктуаційну природу перескоків частинки, E_D – енергія активації дифузії. З рівняння (6.3) слідує, що для того, щоб активувати дифузійний

процес, і, відповідно, формувати кристаліти K_2LaCl_5, необхідно забезпечити певну температуру.

З другої сторони ріст агрегата K_2LaCl_5 в матриці KCl буде супроводжуватись виникненням напружень тим більших, чим більший розмір кристаліта. Це зумовлено тим, що параметри кристалічних структур K_2LaCl_5 і KCl не збігаються. Енергія пружної деформації кристаліта призведе до гальмування дифузійних перескоків атомів в область формування кластера і обмежить його розмір зверху.

Процес утворення фази K_2LaCl_5 у системі $(KCl)_x$-$(LaCl_3)_{1-x}$: можна описати рівнянням:

$$(\mathrm{KCl})_x\left(\mathrm{LaCl_3}\right)_{1-x} \rightarrow (1-x)\mathrm{K_2LaCl_5} + (3x-2)\mathrm{KCl}, \qquad (6.4)$$

де $x = 0,67 \div 1$ відповідає області існування потрійної сполуки K_2LaCl_5 на діаграмі стану (див. рис. 6.1). Тоді зміна вільної енергії системи $(KCl)_x$-$(LaCl_3)_{1-x}$ з урахуванням виразу (6.4) запишеться як:

$$\Delta F = \int\left\{\left[(1-x)\left(H_{\mathrm{K_2LaCl_5}} - TS_{\mathrm{K_2LaCl_5}}\right) + (3x-2)\left(H_{\mathrm{KCl}} - TS_{\mathrm{KCl}}\right)\right] - \right.$$

$$\left. -\left[(1-x)\left(H_{\mathrm{LaCl_2}} - TS_{\mathrm{LaCl_2}}\right) + x\left(H_{\mathrm{KCl}} - TS_{\mathrm{KCl}}\right)\right]\right\} dV + E_{\text{пр}}, \qquad (6.5)$$

Утворення кристалітів відбувається, коли $\Delta F < 0$, тобто коли енергія, яка йде на утворення фази K_2LaCl_5 (перший доданок), менша за енергію пружної деформації кристаліта з боку матриці (другий доданок). Ріст кристаліта припиняється, коли енергія пружної деформації компенсує енергію утворення фази K_2LaCl_5. Остання зменшується зі збільшенням температури. Отже існує температурний діапазон, в якому можливе формування агрегатів. Вибираючи певну температуру відпалу вирощених кристалів, можна регулювати розміри кристалітів фази K_2LaCl_5 в матриці KCl, оскільки ріст кристаліта відбувається доти, доки пружна енергія не компенсує енергію утворення фази K_2LaCl_5. Цим можна пояснити порівняно невелику дисперсію експериментально спостережуваних нами розмірів кристалітів

6.1.2 Термодинаміка утворення лантановмісних мікрокристалів у матриці NaCl.

Міркуваннями, наведеними у п. 6.1.2. можна пояснити також механізм формування кристалітів $LaCl_3$ в системі NaCl–$LaCl_3$.

Проаналізуємо діаграму стану системи NaCl-$LaCl_3$, наведену на рис.6.4 [251]. Тут може існувати тільки одна стабільна потрійна сполука $Na_3La_5Cl_{18}$ при концентрації 40 мол.% $LaCl_3$. За концентрації близько 1 мол.% $LaCl_3$ потрійна сполука $Na_3La_5Cl_{18}$ не утворюється.

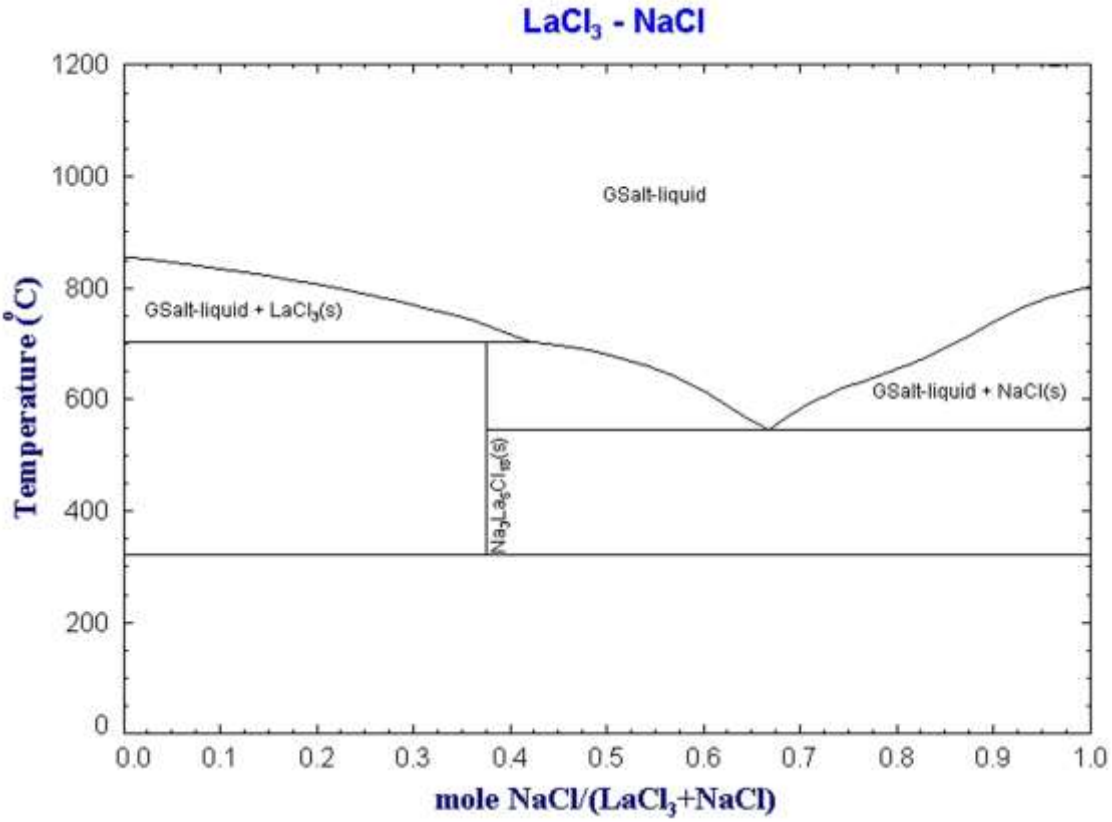


Рис.6.4. Діаграма стану системи NaCl-$LaCl_3$ [251].

На підтвердження цього проаналізуємо термодинаміку процесів, які призводять до формування мікрокристалів $LaCl_3$ в системі NaCl-$LaCl_3$. Для цього порівняємо між собою значення константи рівноваги (вираз 6.2) реакції утворення NaCl і $LaCl_3$, відповідно.

$$Na + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightarrow NaCl \quad \text{і} \quad La + \tfrac{3}{2}Cl_2 \rightarrow LaCl_3 \qquad (6.6)$$

Запишемо стандартну енергію Гіббса хімічної реакції ΔG_r^0 у вигляді [252]

$$\Delta G^0_{r\,(\text{реакції})} = \sum \Delta G^0_{f\,(\text{продуктів})} - \sum \Delta G^0_{f\,(\text{реактантів})} = \\ = \left(\sum \Delta H^0_{r\,(\text{продуктів})} - \sum \Delta H^0_{r\,(\text{реактантів})} \right) = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} \quad (6.7)$$

і визначимо ΔG_r^0 за стандартною ентальпією утворення ΔH_f^0 хімічних реакцій та ентропією S^0 для T = 25°С і $p = 10^5$ *Па***.**

У першому наближенні Уліха температурну залежність стандартної енергії Гіббса ΔG_r^0 розраховували за формулою [255]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S^0 - C_p T\left(ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right). \quad (6.8)$$

де C_p – молярна теплоємність за сталого тиску.

Таблиця 6.1. – Термодинамічні дані при T = 298 К і p = 105 Па для розрахунку константи рівноваги [256].

Сполука	S^0, Дж/моль·К	ΔH_r^0, Дж/моль	C_p, Дж/моль·К
NaCl	51,45	–411420	50,500
$LaCl_3$	137,569	–1071104	98,031
Na	51,295	0	28,200
La	57,3	0	27,6
Cl_2	222,9	0	34,94

На рис. 6.5 представлені температурні залежності константи рівноваги сполук NaCl і $LaCl_3$, розраховані з виразу (6.2) з використанням даних, наведених у таблиці 6.1. Константа рівноваги реакції утворення $LaCl_3$ в широкому температурному діапазоні є значно більша за константу рівноваги реакції утворення NaCl. Це означає, процес формування лантановмісної фази є пріоритетним і має привести до утворення агрегатів $LaCl_3$ у матриці NaCl. Цей процес відбувався в умовах високотемпературного відпалу завдяки дифузії у

першу чергу атомів La до областей утворення лантановмісної фази. Тому всі міркування щодо формування мікрокристалів K_2LaCl_5 в матриці KCl залишаються в силі. Відмінністю є тільки те, що за невеликих концентрацій лантану у матриці KCl енергетично більш вигідно утворюватися лантановмісній потрійній сполуці, а у матриці NaCl – бінарній.

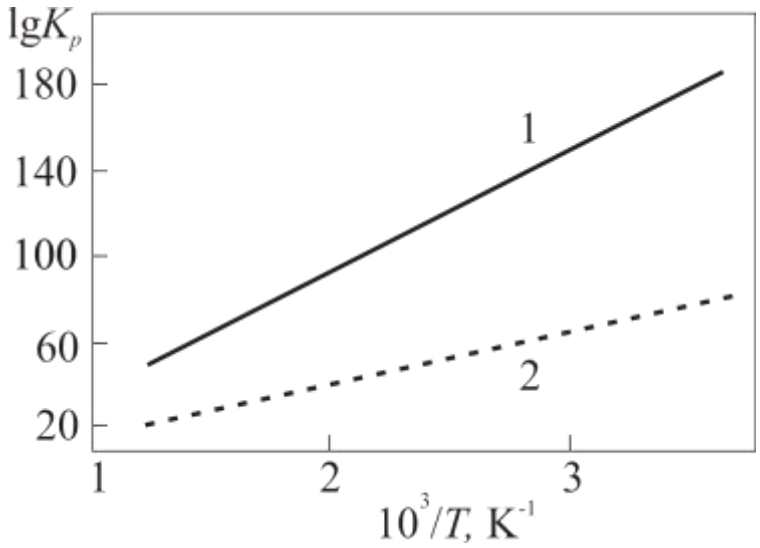


Рисунок 6.5. Залежність констант рівноваги реакцій утворення сполук $LaCl_3$ (1) та NaCl (2) від температури.

На рис.6.6 наведено мікрофотографії свіжого сколу поверхні кристала NaCl-$LaCl_3$ (1 моль%)-$CeCl_3$ (0,05 моль%), отримані на скануючому електронному мікроскопі в режимі вторинних електронів. За проведеного термодинамічного аналізу слід очікувати, що йони Ce^{3+} завдяки дифузійним процесам будуть входити саме у кристаліти, унаслідок чого утворюватимуться леговані мікрокристали $LaCl_3$:Ce. На мікрофотографії видно мікровкраплення розмірами 10 - 100 мкм. Результати кількісного мікрорентгенівського аналізу, отримані на скануючому електронному мікроскопі з використанням рентгенівського мікроаналізатора, показують, що мікрокристалічні вкраплення містять елементи La і Cl у співвідношенні, яке відповідає сполуці $LaCl_3$, а за їх межами – в основному містять елементи Na і Cl у співвідношенні, яке відповідає сполуці NaCl. Це може бути доказом того, що в матриці NaCl утворились області з фазою $LaCl_3$.

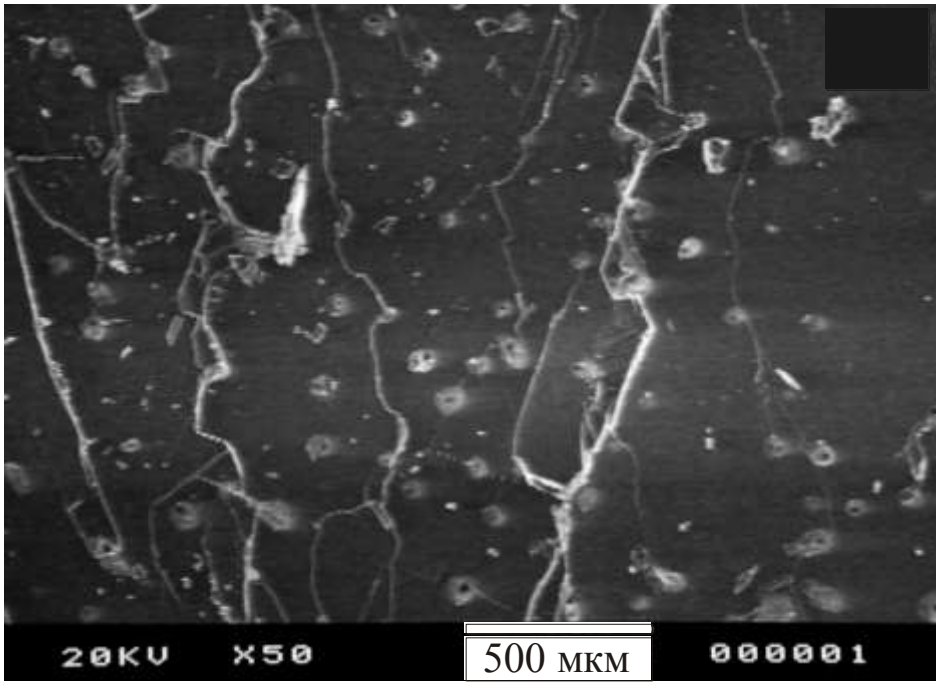


Рисунок 6.6. Мікрофотографія поверхні сколювання кристала NaCl-$LaCl_3$ (1 моль%)-$CeCl_3$ (0,05 моль%), отримані на скануючому електронному мікроскопі в режимі вторинних електронів

На рис.6.7 наведено мікрофотографії свіжого сколу поверхні кристала NaCl-$LaCl_3$ (1 моль%)-$CeCl_3$ (0,05 моль%), отримані на скануючому електронному мікроскопі в режимі вторинних електронів (*а*) та в режимі катодолюмінесценції (*б*). В режимі катодолюмінесценції (рис.6.7) випромінюють тільки мікрокристали. Цей факт свідчить на користь того, що іони Ce^{3+} входять саме в мікрокристали $LaCl_3$. Якщо б йони Ce^{3+} залишалися в матриці, їх свічення в режимі катодолюмінесценції спостерігалося б з усієї поверхні сколу кристала NaCl-$LaCl_3$(1 мол.%)-$CeCl_3$(0,05 мол.%). Зазначимо, що мікрорентгенівський аналіз не зареєстрував церій в мікрофазі $LaCl_3$ через його малу кількість, яка є за межами чутливості методу.

Таким чином результати термодинамічного аналізу вказують на можливість отримання у негігроскопічних матрицях NaCl та KCl мікрокристалів $LaCl_3$:Ce. Це відкриває широкі можливості для створення композитних сцинтиляторів, у яких гігроскопічна люмінесцентна фаза ізолюється від дії

зовнішнього середовища негігроскопічною матрицею. З огляду на вищесказане проілюструємо можливість утворення фази $CsSnBr_3$ у кристалах CsBr та $CsSnBr_6$, використовуючи люмінесцентні та мікроскопічні методи дослідження.

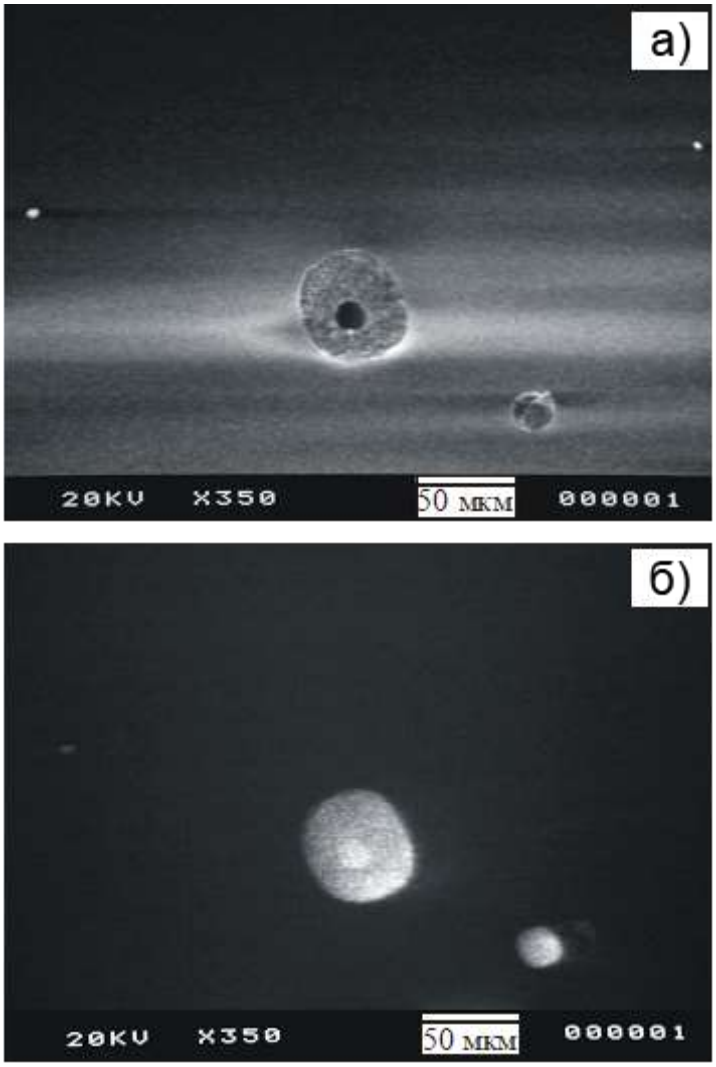


Рисунок 6.7. Мікрофотографії свіжого сколу поверхні кристала NaCl-$LaCl_3$ (1 моль%)-$CeCl_3$ (0,05 моль%), отримані на скануючому електронному мікроскопі в режимі вторинних електронів (*а*) та в режимі катодолюмінесценції (*б*).

6.1.3 Фазоутворення і люмінесценція $CsSnBr_3$ у CsBr та $CsSnBr_6$.

Перовськитоподібні кристали $CsSnBr_3$ поряд з інтенсивною люмінесценцією в червоній та інфрачервоній областях [257] оптичного спектру мають аномально високу (~10^{-3} (Ом·см)$^{-1}$), як для діелектриків, провідність

[258]. Такі фізичні особливості пов’язані з існуванням незаповнених 4d-станів іона Br^-, які лежать вище на 0,34 еВ від $5s^2$ станів іона Sn^{2+} і зумовлюють напівпровідниковий тип провідності кристала $CsSnBr_3$ [259]. Зазначені вище люмінесцентні та електричні властивості кристала $CsSnBr_3$ ставлять його в ряд перспективних для практичного застосування, але її реалізація ускладнюється гігроскопічністю кристала $CsSnBr_3$ та його окисленням на повітрі [257]. Можливими кроками до подолання цих перешкод є використання кристалічної сполуки Cs_4SnBr_6 або кристалу CsBr, зважаючи на їх слабку гігроскопічність та відсутність окислення на повітрі, для отримання в них кристалічних фаз $CsSnBr_3$.

6.1.3.1 Фазоутворення $CsSnBr_3$ у CsBr та Cs_4SnBr_6.

Фазова діаграма системи CsBr-$SnBr_2$ [260] вказує на існування декількох потрійних сполук: $CsSnBr_3$, $CsSn_2Br_5$, Cs_4SnBr_6 (рис.6.8). Важливо, що фаза Cs_4SnBr_6 плавиться інконгруентно і за певних умов розпадається на дві кристалічні фази: CsBr и $CsSnBr_3$.

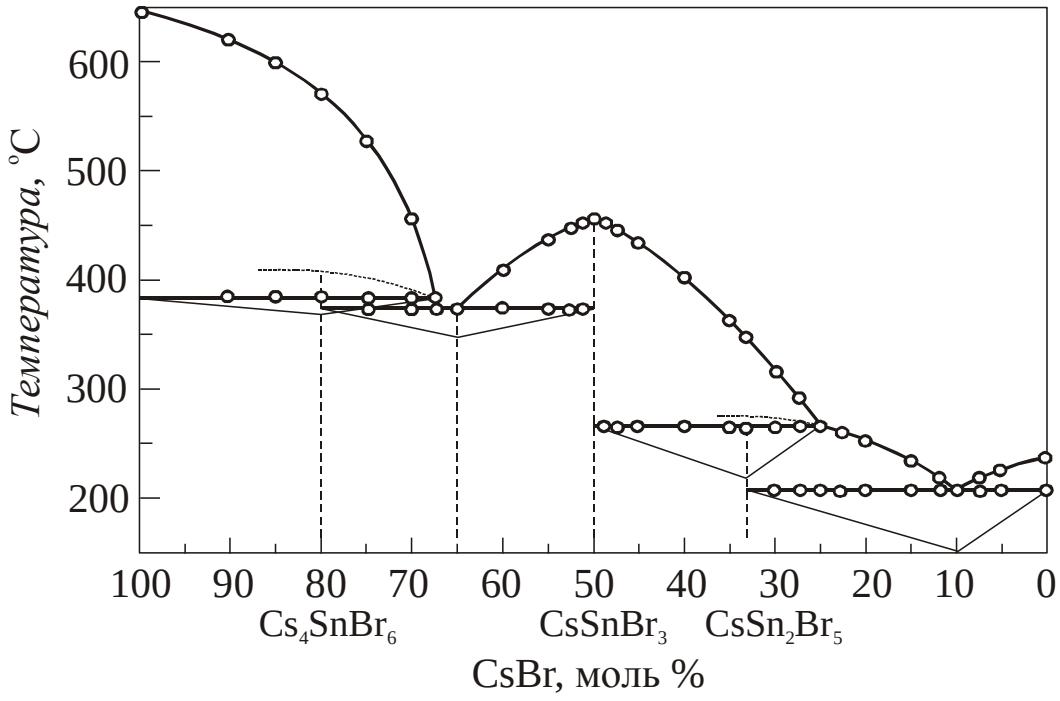


Рисунок 6.8. Діаграма стану системи CsBr-$SnBr_2$ [261].

Експериментальні дослідження проводилися на кристалічних зразках Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (0,1 мол%), вирощених методом Стокбаргера. Кристали Cs_4SnBr_6 після синтезу та повільного (зі швидкістю 20 К/с) вирощування охолоджували до кімнатної температури.

На рис. 6.9 [262] представлена дифрактограма порошку кристала Cs_4SnBr_6. На ній спостерігаються лінії, які за інтенсивністю та спектральним розміщенням відповідають рефлексам від площин кристалів: $CsSnBr_3$ – (110), (111), (200), (211), (220), (300), (310), (311), (420); Cs_4SnBr_6 – (223), (357); CsBr – (211), (220), (311). Ці дані підтверджують результати аналізу фазової діаграми системи CsBr-$SnBr_2$ про те, що з'єднання Cs_4SnBr_6 є метастабільним. Під час вирощування та післяростового охолодження забезпечувалися умови, за яких виділення фаз CsBr і $CsSnBr_3$ було термодинамічно вигідним.

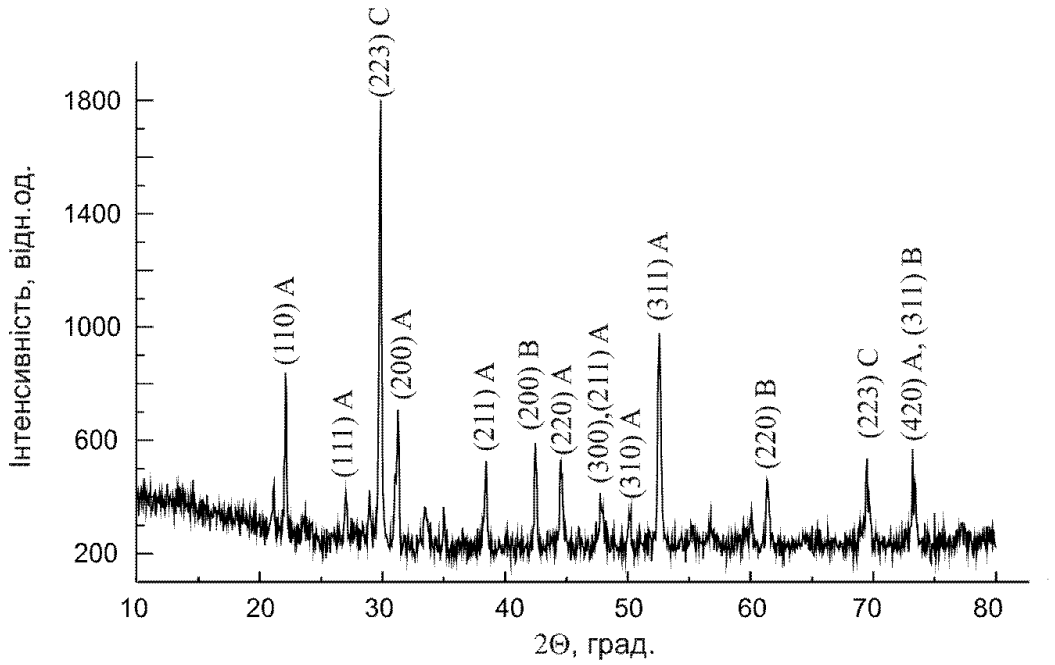


Рисунок 6.9. Дифрактограма порошку кристала Cs_4SnBr_6, де A, B та C – ідентифіковані фази $CsSnBr_3$, CsBr та $CsSnBr_6$, відповідно.

На мікрофотографіях свіжої поверхні сколювання кристалічних зразків CsBr:Sn (1 мол.%) спостерігаються темні області розмірами 10–25 мкм. Їхню структуру видно на вставці до рис. 6.10. Темні області містять значну кількість хаотично розміщених плям світлого кольору розмірами 0,5–2 мкм. Зазначимо,

що кристалу Cs_4SnBr_6 характерний твердотільний розпад з утворенням кристалічних фаз CsBr і $CsSnBr_3$. Розглянемо фазоутворення $CsSnBr_3$ кристалах

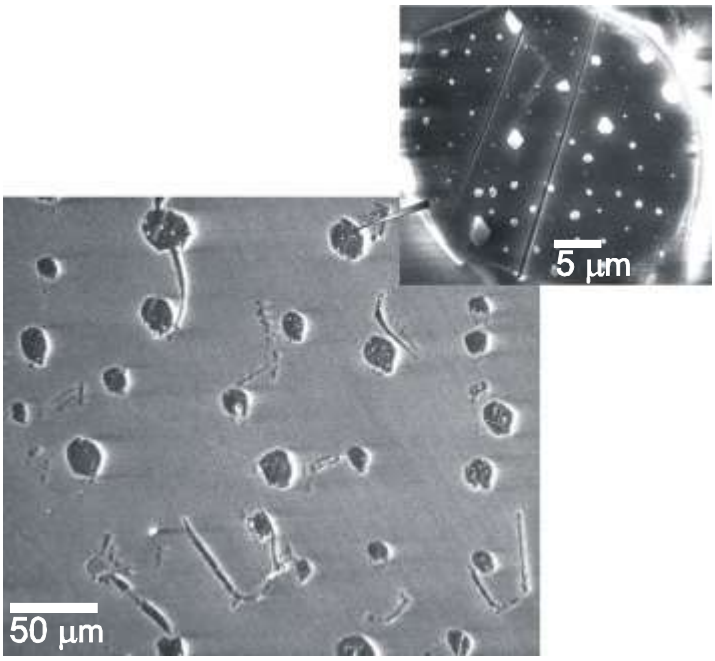


Рисунок 6.10. Мікрофотографії свіжосколотої поверхні кристала CsBr-Sn (1 мол.%) з різним розділенням.

CsBr-Sn (0,1 мол%). Основна область сірого кольору містить численні темні області розміром 10 – 25 мкм. Темні області включають значну кількість мікрокристалів світлого кольору розміром 0,5 – 2 мкм. Для розуміння, з яких елементів складаються області, проведено кількісний мікрорентгенівський аналіз свіжосколотої поверхні кристала CsBr-Sn (1 мол.%) на скануючому електронному мікроскопі з використанням рентгенівського мікроаналізатора. Співвідношення мас на основній ділянці поверхні зразка (сірий колір) відповідає CsBr. Крім того співвідношення мас елементів в темних областях становить для Sn – 18%, Br – 60%, Cs – 22%, а у світлих – Sn – 5%; Br – 50%; Cs – 45%. Розрахунки вказують на приблизно в три рази більшу концентрацію $CsSnBr_3$ в світлій області ніж у темній. Останнє свідчить про формування у темній області структури з олововмісними мікрокристалами, вкрапленими в матрицю CsBr.

6.1.3.2 Люмінесценція $CsSnBr_3$ у CsBr та Cs_4SnBr_6.

Дослідимо спектри катодолюмінесценції (КЛ) кристалів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn [263, 264]. У випадку появи в зразках Cs_4SnBr_6 та CsBr-Sn мікрокристалів $CsSnBr_3$ можна очікувати відповідної модифікації спектру їх катодолюмінесценції.

Спектри КЛ кристалів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (C_{Sn} = 0,1 та 1 мол.%) за температур 80 та 290 К приведені на рис. 6.11. У спектрах КЛ Cs_4SnBr_6, зареєстрованих при 80 та 290 К, виділено смуги *A*, *B*, *E* та окремо проаналізовано температурні залежності їхніх параметрів (енергетичне положення максимуму E_{max}, півширини $w_{1/2}$ та інтенсивності люмінесценції $I_л$). Ці залежності, а також температурні залежності параметрів аналогічних смуг КЛ кристалів $CsSnBr_3$ та CsBr-Sn, зображені на рис. 6.12.

Спектр КЛ Cs_4SnBr_6 (рис. 6.11) умовно можна розділити на дві частини: низькоенергетичну від 1,0 до 2,0 еВ (подібна до спектра КЛ $CsSnBr_3$) та високоенергетичну – понад 2,0 еВ (подібна до спектра КЛ кристала CsBr-Sn). Зазначимо, що КЛ низькоенергетичної частини значно перевищує інтенсивність високоенергетичної частини, що відповідає співвідношенню інтенсивностей відповідних смуг КЛ кристалів $CsSnBr_3$ та CsBr-Sn.

Високоенергетична смуга (смуга *A*) в області 3,55 еВ у спектрі КЛ кристалу Cs_4SnBr_6 та CsBr-Sn при температурі T = 80 К ідентична смузі випромінювання триплетного екситону кристала CsBr [265]. Разом з цим температурні залежності максимуму E_{max} цієї смуги для кристалів CsBr та Cs_4SnBr_6 подібні (рис. 6.12). Ці результати вказують на те, що високоенергетична смуга КЛ кристалу Cs_4SnBr_6 з максимумом на 3,55 еВ спричинена випромінюванням триплетного екситону кристала CsBr.

Спектри КЛ кристалів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (C_{Sn} = 0,1 та 1 мол.%) при температурах 80 та 290 К приведені на рис. 6.11. У спектрах КЛ Cs_4SnBr_6, зареєстрованих при 80 та 290 К, виділено смуги *A*, *B*, *E* та окремо проаналізовано температурну залежність їхніх параметрів (енергетичне положення максимуму E_{max}, півширину $w_{1/2}$ та інтенсивність люмінесценції $I_л$).

Ці залежності та температурні залежності параметрів аналогічних смуг КЛ кристалів $CsSnBr_3$ та CsBr-Sn приведені на рис. 6.12.

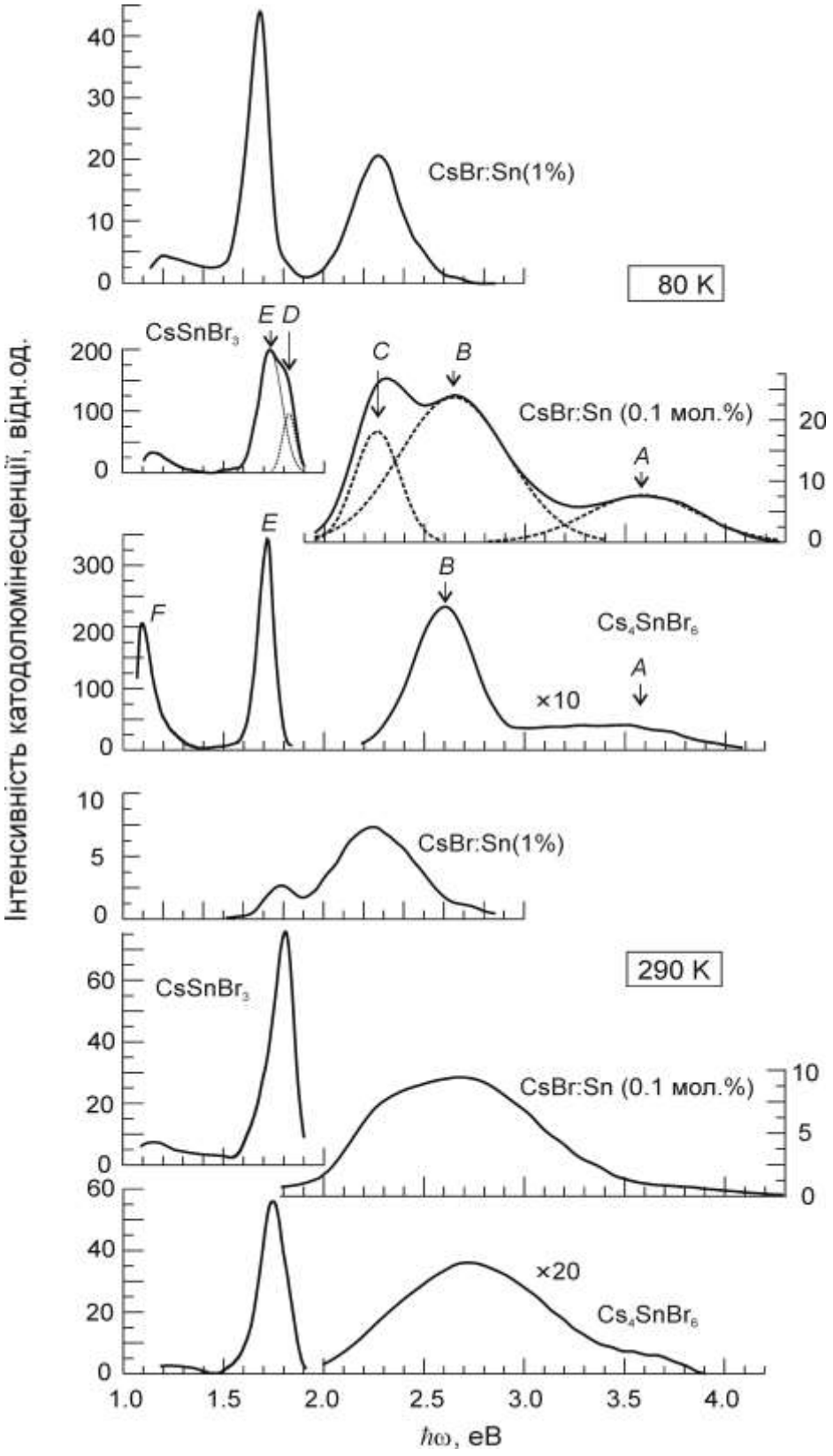


Рисунок 6.11. Спектри КЛ кристалів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (0,1%) та CsBr-Sn (1%), зняті при температурах 80 та 290 К.

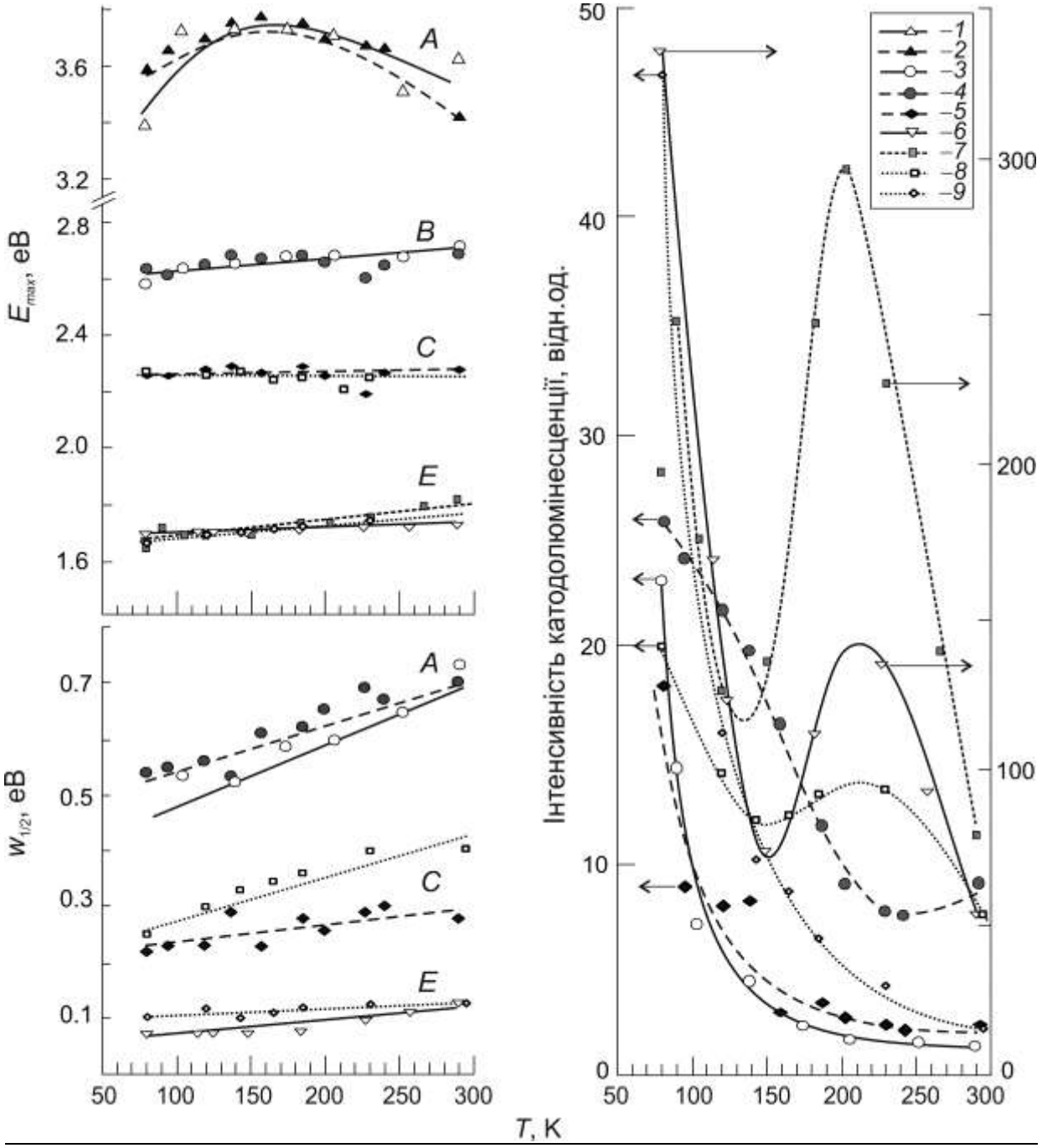


Рисунок 6.12. Температурні залежності енергетичного положення максимуму E_{max}, півширини $w_{1/2}$ та інтенсивноті смуг КЛ кристалів Cs_4SnBr_6 (1, 3, 6), CsBr-Sn (0.1%) (*2*, *4*, *5*), $CsSnBr_3$ (7) та CsBr-Sn (1%) (8, 9); смуги *A* (1, 2), *B* (3, 4), *C* (5, 8) та *E* (6, 7, 9) на рис.6.11.

Смуга в області 2,6 еВ (смуга *B*) кристалу Cs_4SnBr_6 за температури T = 80 К (рис. 6.11) з точністю до 0,1 еВ співпадає з короткохвильовою смугою випромінювання активаторних центрів Sn^{2+}-v_c^- у кристалах CsBr-Sn [266]. Зсув спектрального положення смуги власної люмінесценції кристалу Cs_4SnBr_6

відносно короткохвильової смуги випромінювання активаторних центрів Sn^{2+}-v_c^- на 0,1 еВ в кристалі CsBr-Sn характерний і для інших кристалів, що плавляться інконгруентно, і є ізоструктурними, зокрема Cs_4PbBr_6 [267]. Тому смуга *B* з максимумом в області 2,6 еВ може бути ідентифікована як смуга власної люмінесценції кристалу Cs_4SnBr_6.

Зі зростанням температури інтенсивність смуг *B* і *C* спадає, а півширина $w_{1/2}$ майже лінійно зростає (див. рис.6.12). Однакова поведінка параметрів КЛ та температурних залежностей смуг *B* і *C* кристалів CsBr-Sn і смуги випромінювання активаторних центрів Sn^{2+}-v_c^- в KBr-Sn [266] дає підстави віднести смуги *B* і *C* кристала CsBr-Sn як зумовлені випромінюванням активаторних центрів Sn^{2+}-v_c^-.

Смуги при 1,72 і 1,1 еВ у спектрі КЛ кристала Cs_4SnBr_6 за температури 80 К відповідають спектральному положенню неелементарної смуги випромінювання 1,72 еВ та 1,1 еВ власної люмінесценції кристала $CsSnBr_3$ [257, 258]. Смуга випромінювання *E* з максимумом в області 1,72 еВ кристала $CsSnBr_3$ є результатом спектрального накладання смуг випромінювання рекомбінаційного типу та автолокалізованого екситону [257].

Особливої уваги заслуговують як спектри кристала CsBr-Sn (1 %), так і температурна поведінка параметрів основних смуг КЛ. Кристалові CsBr-Sn (1 %) притаманна люмінесценція, характерна для CsBr (смуга *C*, рис.6.11), проте смуга *B* проявляється дуже слабо. Натомість з'являються смуги *E* та *F*, притаманні $CsSnBr_3$. Причому їхня інтенсивність є одного близька до інтенсивності смуги *C*. Привертає увагу і те, що коли енергетичне положення смуг *C* і *E* у CsBr-Sn (1 %) практично збігається з енергетичним положенням цих смуг відповідно у $CsSnBr_3$ та Cs_4SnBr_6, то їхня півширина є дещо більшою практично в усьому температурному інтервалі (див. рис. 6.12). Інформативною є температурна поведінка інтенсивності смуг *C* і *E* зі зростанням температури від 80 К до 300 К. Інтенсивність смуги *E* різко спадає, у той час як інтенсивність смуги *C* поводить себе як свічення смуги *E* у кристалах $CsSnBr_3$

та Cs_4SnBr_6 – існують інтервали температурної активації та гасіння люмінесценції.

Смуги люмінесценції *E* та *F* в області 1,1 еВ кристалу $CsSnBr_3$ можуть бути пояснені з використанням енергетичної зонної структури цього кристалу, приведеної в роботі [259] (рис. 6.13). Смуга *F* відповідає випромінювальній анігіляції електрона із 5s5p стану іона Sn^{2+} і дірки, розміщеної у підзоні, утвореній 4*d*-станами іону Br^- (перехід *I*). Підзона розташована вище вершини валентної зони на 0,34 еВ. Остання формується енергетичними станами йона Sn^{2+}. Смуга *E* за енергетичним положенням відповідає переходу *II* між вершиною валентної зони та дном зони провідності. Однак, смуга *E* є неелементарною, на що вказує несиметрична форма цієї смуги і температурна залежність її інтенсивності (рис. 6.12, криві *6, 7*) з областями температурного гасіння (80 - 290 К) та активації (150 - 200 К). За результатами роботи [257] вона формується накладанням випромінювання АЛЕ на випромінювання, яке зумовлено зона-зонними переходами.

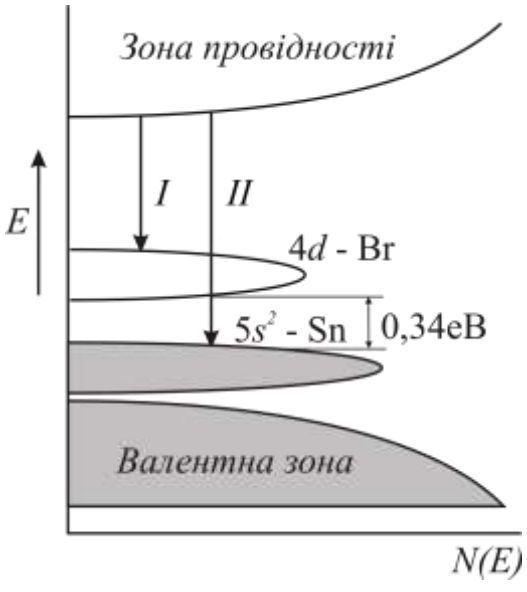


Рисунок 6.13. Схема зонної структури кристала $CsSnBr_3$ [258].

Зазначимо, що у кристалах CsBr-Sn (0,1 мол.%) не спостерігалась притаманна $CsSnBr_3$ люмінесценція. Мала концентрація стануму у кристалах

CsBr можливо, була причиною того, що у матриці, роль якої виконував кристал бромиду цезію, кластери $CsSnBr_3$ утворюватися не могли. Проте такої ж кількості олова було достатньо для утворення мікрокристалів типу $CsPbBr_3$ в матриці CsBr [267].

Таким чином, представлені вище результати підтверджують агрегатування за участю домішки Sn у матриці CsBr з утворенням кластерів $CsSnBr_3$. Тривалий термічний відпал кристалів CsBr-Sn (1 мол.%) приводить до утворення в них кристалічної фази $CsSnBr_3$ через агрегатування одиничних центрів Sn^{2+}-v_c^- в домішкову кристалічну фазу $CsSnBr_3$. Свідченням цього є люмінесцентні властивості кристалів CsBr-Sn (1 мол.%): спектр люмінесценції містить смуги, характерні як для одиничних центрів Sn^{2+}-v_c^-, так і для кристалів $CsSnBr_3$.

Для кристалів Cs_4SnBr_6 реєструється твердотільний розпад з утворенням кристалічних фаз CsBr і $CsSnBr_3$. Позитивним моментом у випадку домішкової кристалічної фази $CsSnBr_3$, вкрапленої в матриці CsBr, є її вища хімічна стійкість порівняно з кристалом $CsSnBr_3$, який окислюється і гідратується в атмосфері повітря [264]. Отже, використання домішкової кристалічної фази $CsSnBr_3$ кристалі Cs_4SnBr_6 дає певний виграш у плані інертності до впливу зовнішнього середовища порівняно з кристалом $CsSnBr_3$.

6.1.3.3 Механізми міграції та трансформації високоенергетичних збуджень в кристалах CsBr-Sn (1 мол.%).

У попередніх пунктах цього розділу показано, що термічний відпал призводить до температурної активації руху аніонних і катіонних вакансій, яка поряд зі схильністю одиничних іонів Sn^{2+} до агрегатизації призводить до утворення нано- і мікрокристалів типу Cs_4SnBr_6 та $CsSnBr_3$, диспергованих в матриці CsBr.

Для з’ясування механізмів міграції та трансформації високоенергетичних збуджень в кристалах CsBr, що містять агрегати Cs_4SnBr_6 і $CsSnBr_3$,

досліджувались низькотемпературні люмінесцентно-кінетичні властивості кристалів CsBr-Sn (1 мол.%) в широкому енергетичному (4–20 еВ) діапазоні.

Спектри люмінесценції кристалів CsBr:Sn (1 мол.%), збуджені в різних спектральних ділянках області прозорості та фундаментального поглинання матриці CsBr, зображено на рис.6.14. Спектральні положення основних смуг випромінювання кристала CsBr:Sn такі: 350, 485, 605, 730 та 1000 нм.

Розглянемо зареєстровані смуги люмінесценції детальніше.

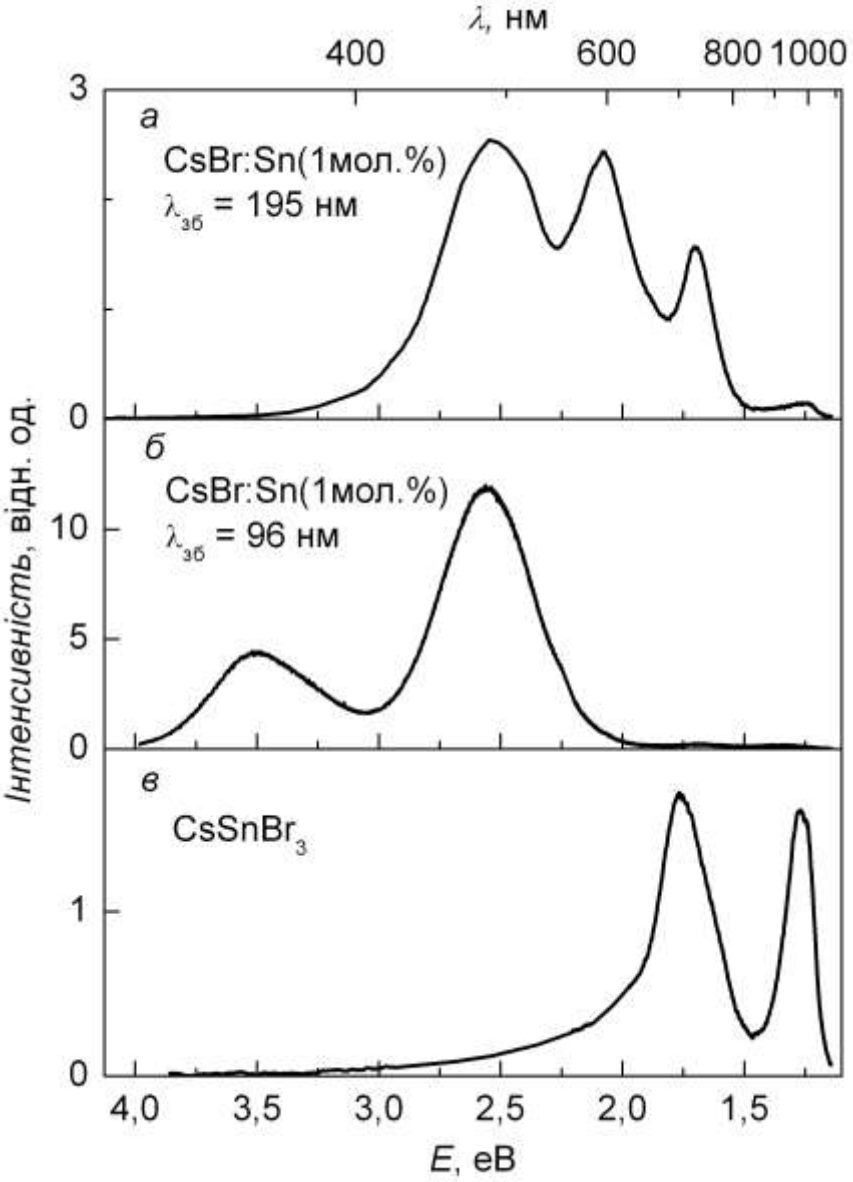


Рисунок 6.14. Спектри люмінесценції кристала CsBr:Sn (1 мол.%) за збудження на: а – $\lambda_{зб}$ = 195 нм; б – $\lambda_{зб}$ = 96 нм; в – кристала $CsSnBr_3$ за збудження на $\lambda_{зб}$ = 270 нм . T = 10 K.

Положення короткохвильової смуги з максимумом при 350 нм збігається з положенням смуги випромінювання триплетного автолокалізованого екситона матриці CsBr. Крім того в області екситонного поглинання кристала CsBr (96 нм, рис.6.14б) [268] спостерігається ефективне збудження цієї смуги, що дає можливість приписати її випромінюванню триплетного АЛЕ матриці CsBr.

Структура спектра збудження люмінесценції з максимумом при 485 нм за зона-зонних переходів у матриці CsBr подібна до спектру збудження випромінювання АЛЕ (рис. 6.15,а,б). Зазначимо, що подібний за структурою спектр збудження біляактиваторного екситона реєструється в кристалі CsBr:Tl у роботі [269]. Це дає підстави смугу з максимумом при 485 нм можна умовно приписати біляактиваторному екситону в CsBr:Sn [270].

Спектр збудження люмінесценції з максимумом при 605 нм характеризується смугами, максимуми яких знаходяться коло 300, 275 і 245 нм (рис. 6.15*в*). Така структура спектру збудження характерна для випромінювання одиничних ртутеподібних центрів, таких як іон Sn^{2+} [268]. Тому смуга із максимумом на 605 нм може формуватись люмінесценцією одиничних центрів Sn^{2+}-v_c^- у матриці CsBr. Можливо також, що ця смуга зумовлена мікрофазою на основі $SnBr_2$. На користь цього вказує відсутність збудження люмінесценції для квантів з енергією $h\nu > E_g$. Це характерно, наприклад, для збудження наночастинок $CsPbCl_3$, вкраплених у матрицю CsCl. Так, люмінесценція наночастинок $CsPbCl_3$ збуджується тільки в області прозорості матриці CsCl.

Смуги з λ_{max} = 730 та 1000 нм близькі за спектральним положенням до смуг власної люмінесценції кристала $CsSnBr_3$ (рис. 6.15*е*), природа яких обговорювалась вище. Збіг люмінесцентних характеристик кристалів CsBr-Sn та $CsSnBr_3$ вказує на утворення у кристалі CsBr-Sn (1 мол.%) фази $CsSnBr_3$ і відповідає твердженню про формування мікрофази $CsSnBr_3$ у попередніх пунктах, які грунтувались на КЛ та СЕМ вимірюваннях.

Розглянемо можливий вплив квантово-розмірного ефекту або гідростатичного тиску на спектральне положення смуг випромінювання мікрофаз. За результатами роботи [271] у випадку, якщо середній радіус

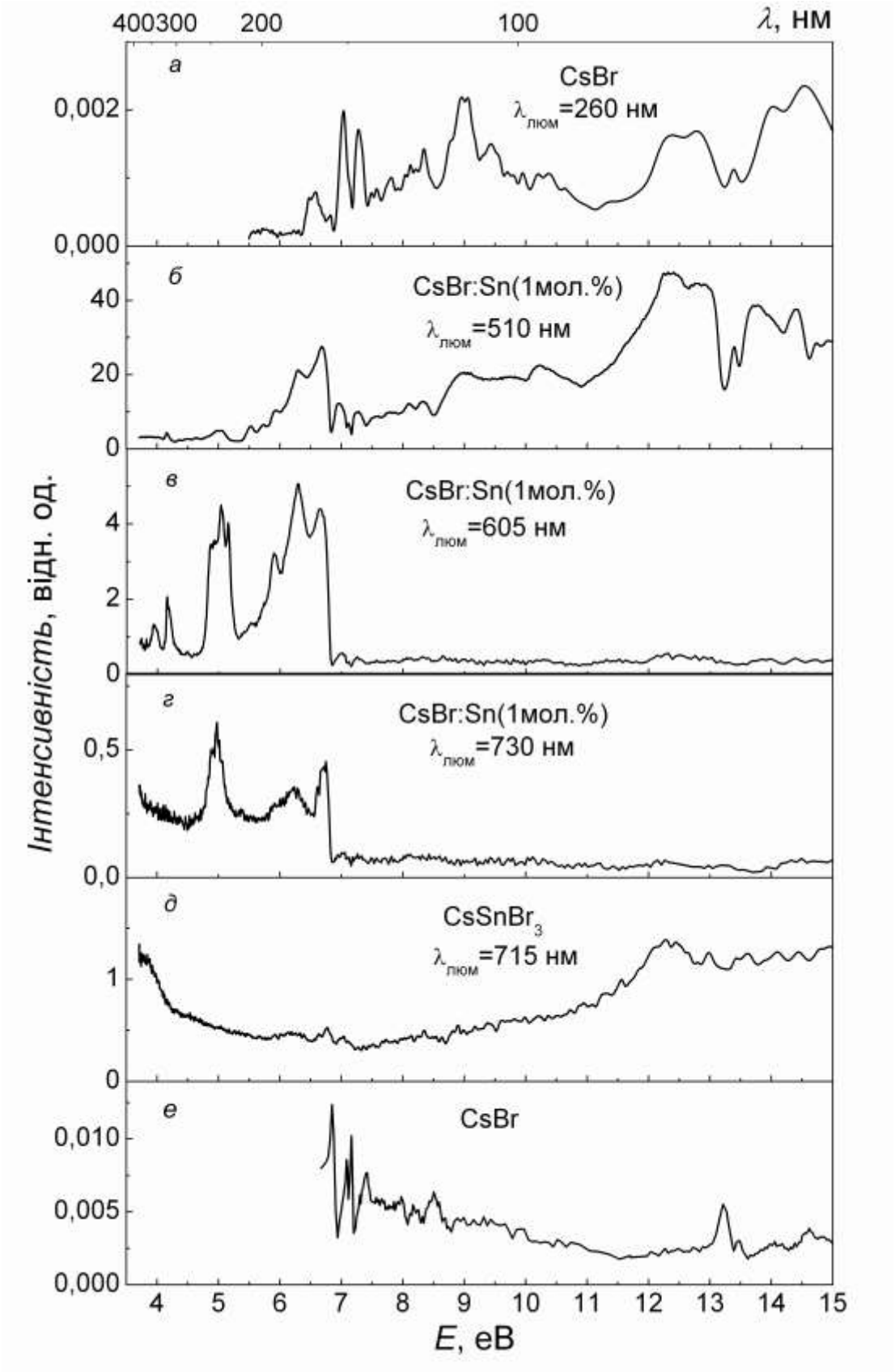


Рисунок 6.15. Спектри збудження смуги люмінесценції $\lambda_{люм}$ = 350 нм кристала CsBr (*а*), $\lambda_{люм}$ = 510 нм (*б*), $\lambda_{люм}$ = 605 нм (*в*), $\lambda_{люм}$ = 730 нм (*г*) кристала CsBr:Sn(1 мол.%), $\lambda_{люм}$ = 715 нм кристала $CsSnBr_3$ (*д*) і спектр відбивання кристала CsBr (*е*); T = 10 K.

агрегату більший за радіус екситона відповідного кристала R_{ex} ($R_{QD} > 10\ R_{ex}$), то квантово-розмірний ефект не спостерігається.

Розглянемо, чи можливий прояву квантово-розмірного ефекту в агрегатах розміром 500 нм. Враховуючи автолокалізований характер випромінювальної релаксації та іонний типу зв'язку кристала $CsSnBr_3$, можна вважати, що радіус екситона кристала $CsSnBr_3$ не перевищує половини сталої ґратки в структурі кубічної модифікації (a = 5,8 Å) [10]. Отже радіус екситона відповідає співвідношенню $R_{ex} < 2{,}9$ Å. Як вже зазначалось, квантовий ефект спостерігається, якщо $R_{QD} \leq 10\ R_{ex}$. Отже для спостереження квантово-розмірного ефекту середній розмір домішкових агрегатів R_{QD} не повинен перевищувати 29 Å. Експеримент визначає середній розмір домішкових агрегатів $R_{QD} \approx 5000$ Å. Це значно більше за розмір домішкового агрегата, у якому проявляється квантово-розмірний ефект. Тому зсув, пов'язаний з квантово-розмірним ефектом на спектральне положення смуг випромінювання мікрофаз відсутній.

Ще один фактор, що може спричинити короткохвильовий зсув смуги власного випромінювання агрегатів типу $CsSnBr_3$, – це гідростатичний тиск, на ці агрегати зі сторони матриці CsBr. Йони Sn^{2+} і Pb^{2+} ізоелектронні [272]. Це дає підставу припустити, що механізми утворення агрегатів $CsSnBr_3$ в матриці CsBr та ізоструктурних агрегатів типу $CsPbBr_3$ в цій же матриці є аналогічні. За таких умов ребро елементарної комірки кристала $CsSnBr_3$ орієнтується вздовж напрямку <110> елементарної комірки CsBr (рис. 6.16). Враховуючи те, що стала елементарної комірки матриці CsBr a = 4,28 Å [273], а стала кубічної структури $CsSnBr_3$, становить a = 5,8 Å, можна стверджувати, що по крайній мірі в одному напрямку (<001>) агрегати $CsSnBr_3$ є стиснуті матрицею CsBr. Разом з цим обгрунтованим виглядає твердження, що вздовж напрямків кристалографічних напрямків a та b елементарної комірки кристала $CsSnBr_3$ сталі кристалічної гратки зростають до значення 6,07 Å, а вздовж напрямку c – зменшуються до значення 4,29 Å. Таке стискання зумовлює зменшення сталої елементарної комірки, що і є причиною короткохвильового зсуву ширини

максимумів 605 та 730 нм та довгохвильового зсуву максимуму смуги випромінювання АЛЕ агрегата $CsSnBr_3$.

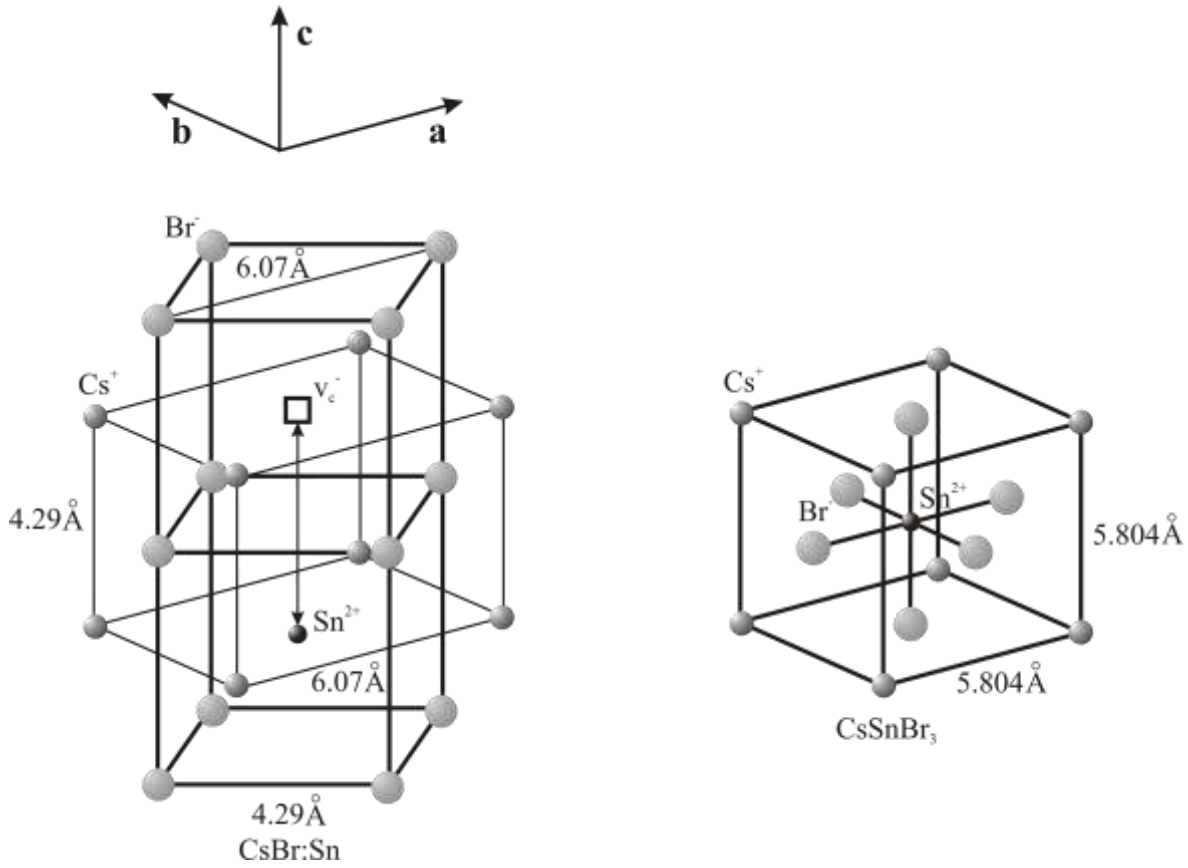


Рисунок 6.16. Структури кристалічних ґраток CsBr:Sn(1 мол.%) і $CsSnBr_3$ [272].

Детальний аналізу структури спектрів збудження люмінесценції монокристалів і агрегатів $CsSnBr_3$ (рис.6.15, крива *д*) показує наступне. Люмінесценція агрегатів найбільш інтенсивно збуджується у випадку, коли енергія збуджуючих квантів знаходиться в області прозорості матриці CsBr, збігаючись зі спектральним діапазоном збудження смуг люмінесценції з $\lambda = 440 – 510$ нм в структурі спектра збудження смуги власної люмінесценції агрегатів $CsSnBr_3$. Останнє вказує на те, що смуги люмінесценції з λ_{max}=440 і 510 нм перепоглинаються агрегатами $CsSnBr_3$.

Аналізу структури спектрів збудження мікро- та монокристалів $CsSnBr_3$ (рис. 6.15 *в,г,д*) показує, що люмінесценція мікрокристалів найбільш інтенсивно збуджується за енергії збуджуючих квантів в області прозорості матриці CsBr

(E < 6,7 еВ). Зазначимо, що межу між областю прозорості та поглинання матриці CsBr визначали з положення піку відбивання автолокалізованого екситону в спектрі відбивання кристала CsBr (рис. 6.15*е*).

В області прозорості матриці CsBr структура спектра збудження смуги випромінювання з максимумом при 730 нм мікрокристалів $CsSnBr_3$ подібна до типової структури спектра для ртутеподібних одиничних центрів Sn^{2+}-v_c^- і біляактиваторних екситонів. Це вказує на можливе перепоглинання люмінесценції одиничних центрів і біляактиваторних екситонів мікрокристалами $CsSnBr_3$. Як видно із рис. 6.16, ефективність збудження люмінесценції мікрокристалів $CsSnBr_3$ кристала CsBr:Sn (1 мол.%) в області зона-зонних переходів суттєво менша ніж в області прозорості матриці. Очевидно, це вказує на те, що термалізовані електрони та дірки не приймають участі у перенесенні енергії від матриці до мікрокристалів.

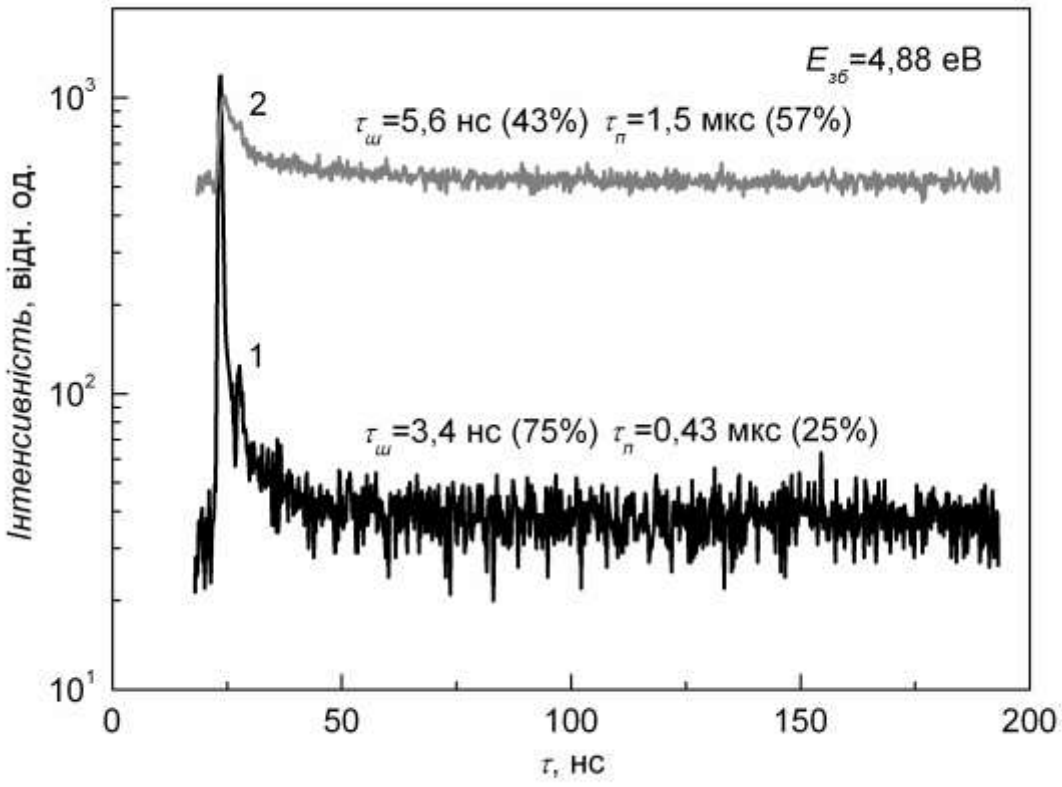


Рисунок 6.17. Кінетики загасання люмінесценції: крива 1 – монокристала $CsSnBr_3$; крива 2 – кристала CsBr:Sn(1 мол.%).

Наявніст в кінетиці загасання люмінесценції агрегатів $CsSnBr_3$ повільних компонент (рис. 6.17) зумовлена збудженням люмінесценції кристала CsBr-Sn в спектральній області поглинання одиничних (Sn^{2+}–v_c)-центрів (максимум на 715 нм) внаслідок ефективного перепоглинання агрегатами $CsSnBr_3$ люмінесценції одиничних (Sn^{2+}–v_c)-центрів. Так, для кристала CsBr-Sn (1 мол.%) кінетика загасання містить швидку ($\tau_ш$ = 5,6 нс) та повільну ($\tau_п$ = 1,5 мкс) компоненти часу загасання з вкладом 43% та 57%, відповідно. Для монокристала $CsSnBr_3$ ці компоненти коротші і дорівнюють $\tau_ш$ = 3,4 нс (75%), $\tau_п$ = 0,43 мкс (25%), відповідно.

6.2 Люмінесценція $CsPbBr_3$ в полімерній оболонці

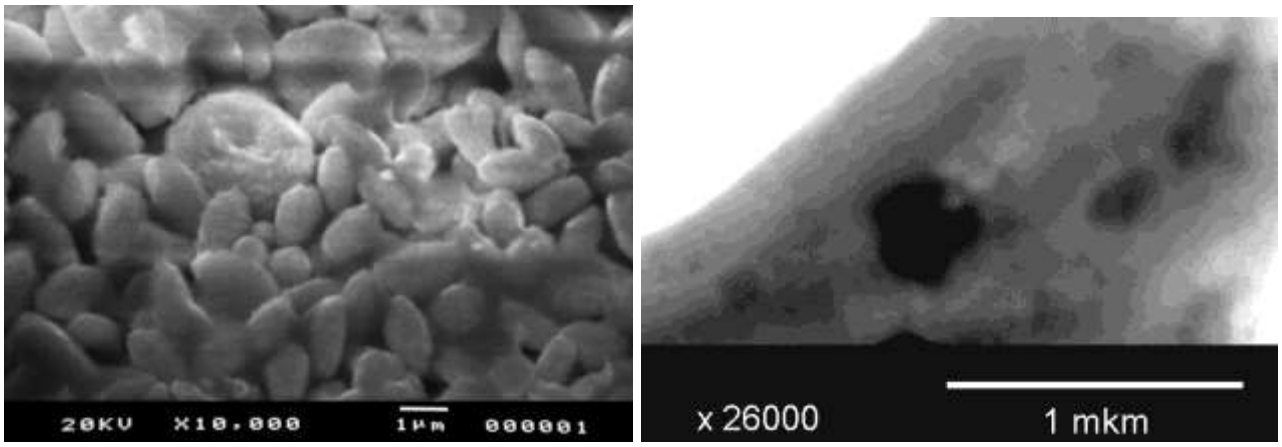
Як вже зазначалось вище, останнє десятиліття увага дослідників звернута до Pb-вмісних перовскітоподібних нанокристалів типу $APbX_3$ (A = Cs, MA, FA; X=Cl, Br, I), у тому числі диспергованих у діелектричних матрицях різної кристалічної структури чи їх колоїдних розчинів. Для даних нанокристалів характерна люмінесценція, за інтенсивністю співмірна з інтенсивністю відповідних монокристалів, і часом загасання від пікосекунд до наносекунд [160, 218, 272, 274–276]. Композити з такими люмінесцентно-кінетичними характеристиками перспективні для створення матеріалів різного функціонального призначення [193, 221], зокрема, радіотерапії [277], фотодинамічної терапії [278], біологічно-сумісних маркерів для медичної діагностики. Такими маркерами можуть бути нанокристали $CsPbBr_3$, покриті біологічно інертною полімерною оболонкою. Крім цього ймовірною є можливість використання температурної залежності інтенсивності люмінесценції нанокристалів $CsPbBr_3$, покритих полімерною оболонкою, для вимірювання температури біологічних об’єктів. Для дослідження такої можливості нами апробовано синтез нанокристалів $CsPbBr_3$, покритих біологічно сумісною полімерною плівкою олігопероксиду, що обумовлює можливість приєднання специфічних біологічних векторів до поверхні вказаних нанокристалів для розпізнавання та мічення клітин. У цьому пункті приведено

дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей композитів на основі нанокристалів $CsPbBr_3$ в полімерній матриці в температурному діапазоні 77 - 300 К.

6.2.1.1 Електронна мікроскопія та рентгенівський аналіз

Нанокристали $CsPbBr_3$, капсульовані у полімерній оболонці отримували методом нуклеаційної седиментації із еквімолярних водних розчинів CsBr і $PbBr_2$ у вигляді порошку. Каталізаційним полімером служив розчин полімеру олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA) в ацетоні. В результаті реакції нуклеації отримували дрібнодисперсний білий осад, який виділяли центрифугуванням і багаторазово промивали дистильованою водою до нейтрального значення pH, а потім ацетоном від незв'язаного олігопероксиду. Отриманий осад сушили під вакуумом.

На рис.6.18а приведені мікрофотографії порошків композитів "неорганічний нанокристал $CsPbBr_3$ + полімерна оболонка" видно зерноподібні



а) б)

Рисунок 6.18. Мікрофотографії полімер-мінерального порошку типу "полімерна оболонка + нанокристал $CsPbBr_3$", отримані за допомогою: *а* –скануючого електронного мікроскопа в режимі вторинних електронів; *б* – ТЕМ.

гранули розміром 1÷5 мкм [216]. Більш детальні дослідження з використанням електронної мікроскопії на просвіт (рис.6.18,*б*) виявили в кожному зерні композиту неорганічне ядро розміром ~100 нм. Фазовий склад згаданих

неорганічних ядер досліджувався з використанням рентгеноструктурних досліджень. Рентгенограма, зразків представлена на рис.6.19. На дифрактограмі розрізняють піки чотирьох неорганічних сполук: CsBr, $PbBr_2$, $CsPbBr_3$ і Cs_4PbBr_6. За інтенсивністю відповідних дифракційних піків було встановлено, що близько 5-10 % мол. долей CsBr і $PbBr_2$ вступили в твердофазну реакцію з утворенням нанокристалічної фази $CsPbBr_3$. Для підтвердження факту утворення $CsPbBr_3$ проведені люмінесцентні дослідження згаданих нанокристалів, капсульованих в органічну оболонку олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA).

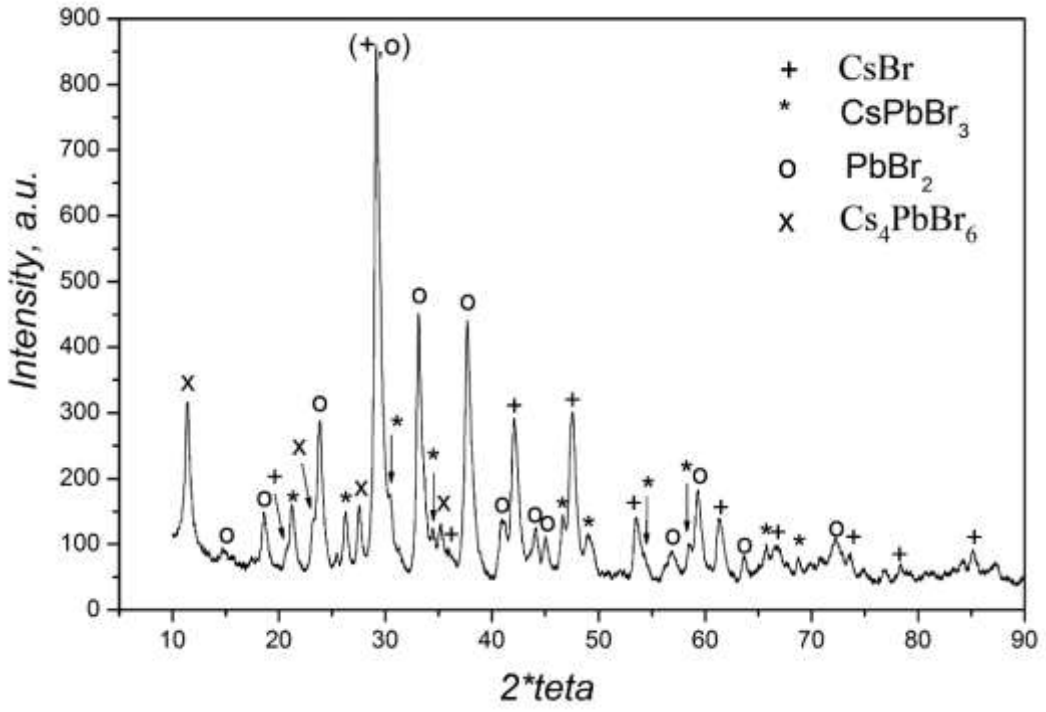


Рисунок 6.19. Рентгенограма полімер-неорганічного порошку та рефлекси рентгенограм монокристалів $PbBr_2$, $CsPbBr_3$, Cs_4PbBr_6, CsBr .

Одночасне утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ разом з домішками Cs_4PbBr_6, $PbBr_2$ та CsBr є недоліком даного методу. Однак його значною перевагою є отримання наночастинок $CsPbBr_3$ відразу вкраплених у полімерні гранули мікронних розмірів. Практично це готовий продукт для різноманітного використання, чи то як люмінесцентних міток у біотестуванні, чи як люмінофору для світлодіодів. Щоб показати переваги даного методу,

приведемо результати, отримані в [279]. Тут автори для отримання полімер-неорганічних композитів з вкрапленими наночастинками типу $CsPbBr_3$ спочатку отримували неорганічні наночастинки у полімерній плівці, а потім цю полімерну плівку механічно подрібнювали до мікронних розмірів.

Для підтвердження факту утворення $CsPbBr_3$ проведено люмінесцентні дослідження згаданих нанокристалів, капсульованих в органічну оболонку олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA).

6.2.1.2 Люмінесцентні властивості полімер-неорганічних порошків

Спектри люмінесценції полімер-неорганічних композитів і монокристалів $CsPbBr_3$ при збудженні в області зона-зонних переходів кристала $CsPbBr_3$ ($\lambda_{збудж}$ = 280 нм) при T = 10 K приведені на рис. 6.20. Для спектра люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ (крива 1) характерні вузькі смуги люмінесценції вільного екситона з максимумом при 535 нм, зв'язаного екситона з максимумом при 540 нм та широка смуга люмінесценції локалізованого екситона з максимумом при 570 нм [276, 280].

Люмінесценція вільних екситонів характерна для чистих напівпровідникових монокристалів. Для $CsPbBr_3$ люмінесценцію вільних екситонів при 535 нм приписують дозволеним $p \rightarrow s$ переходам у межах катіона Pb^{2+}. Наночастинки $CsPbBr_3$, синтезовані колоїдними методами, виявляють квантовий вихід біля 90% [281]. У випадку, якщо біля катіона Pb^{2+} розміщені дефекти у вигляді домішкових атомів чи структурних дефектів, поряд з люмінесценцією вільних екситонів з'являється смуга зв'язаних екситонів. Для монокристала $CsPbBr_3$ це є смуга при 540 нм (рис.6.20, крива 2), завуальована смугою випромінювання автолокалізованого екситона з максимумом при 570 нм. При зростанні кількості дефектів смуга при 540 нм може стати переважаючою. Саме така ситуація реалізується у випадку нанокристалів $CsPbBr_3$, вкраплених у полімерну матрицю (рис.6.20, крива 2).

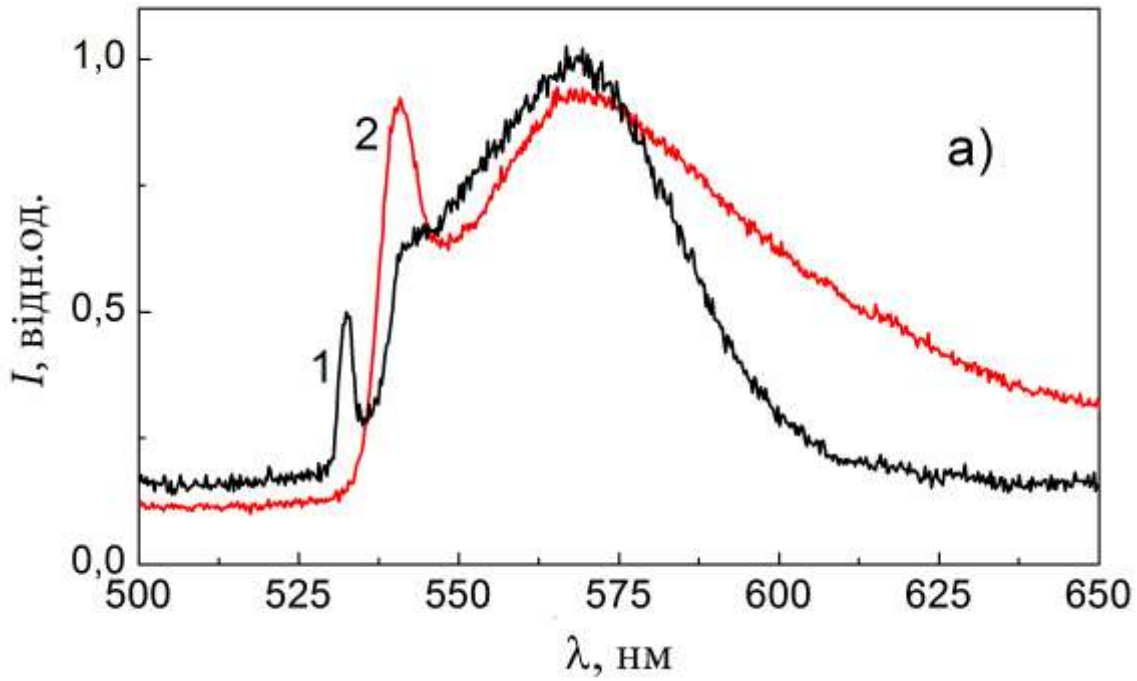


Рисунок 6.20. Спектри люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ (1) та полімер-неорганічного композиту типу “полімерна оболонка+нанокристал $CsPbBr_3$” (2). $\lambda_{збудж}$ = 280 нм. T = 10 K.

Люмінесцентні параметри $CsPbBr_3$ в полімерній матриці дещо відрізняються від таких для нанокристалів $CsPbBr_3$, вкраплених в кристалічну матрицю CsBr. Для вкраплених нанокристалів властива люмінесценція вільних екситонів. У нашому випадку відсутня люмінесценція вільних екситонів, натомість є більш виражена люмінесценція зв’язаних екситонів. Не спостерігається зсув смуги випромінювання у короткохвильову область унаслідок квантово-розмірного ефекту. Найбільшою відмінністю є наявність смуги автолокалізованого екситона, яка також відсутня у наночастинках, вкраплених у кристалічній матриці [160, 218]. Для наночастинок, отриманих колоїдними методами, також властива люмінесценція тільки вільних екситонів [282].

Спектральне положення смуг люмінесценції зв’язаного та локалізованого екситонів (крива 2) полімер-неорганічних композитів ідентичне зі спектральним положенням відповідних смуг люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$. Співпадіння люмінесцентних смуг порошку та монокристала вказує на факт утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ в процесі твердофазної реакції

$CsBr+PbBr_2$ за умови каталітичної дії розчину полімера. Відсутність у спектрі люмінесценції композиту смуги люмінесценції вільного екситона та більш інтенсивний ніж у спектрі люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ прояв смуги люмінесценції зв'язаного екситона може бути спричинена наявністю структурних дефектів на границі полімерна оболонка – неорганічне ядро (нанокристал $CsPbBr_3$). Збільшення дефектів на межі наночастинки та полімеру є характерним для наночастинок, оскільки зростає співвідношення поверхні до об'єму.

Відсутність характерного для нанокристалів короткохвильового зсуву максимуму смуг випромінювання зв'язаного екситона і локалізованого екситона, зумовленого квантово-розмірним ефектом, вказує на те, що розміри нанокристалів є більшими за такі, за яких реалізується квантово-розмірний ефект. Згідно результатів роботи [271], для наночастинок з середнього радіусом $R_{QD}>10R_{ex}$ квантово-розмірний ефект не спостерігається. Враховуючи числове значення екситонного радіуса монокристала $CsPbBr_3$ (R_{ex} = 1,02 нм) [283], величина середнього радіусу $R_{QD} \geq 100$ Å, що підтверджує результати дослідження розміру нанокристалів з використанням ТЕМ.

Ще одним доказом утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ з середнім радіусом $R_{QD} \geq 100$ Å є ідентичність часових констант загасання швидкої компоненти ($\tau_f \approx 1{,}5$ нс) смуги люмінесценції зв'язаного екситона полімер-неорганічного композиту і смуги люмінесценції вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ (рис.6.21, крива 2). Згідно результатів роботи [276], за відсутності прояву квантово-розмірного ефекту у люмінесцентних властивостях, часові константи загасання характерних смуг люмінесценції нанокристала та відповідного монокристала співпадають. Наявність повільної компоненти загасання смуги люмінесценції зв'язаного екситона композиту (рис.6.21, крива 1), яка виходить за межі часового діапазону вимірювання приладу (порядку декількох мікросекунд), може бути зумовлена люмінесценцією $PbBr_2$, який не вступив у реакцію з CsBr з утворенням $CsPbBr_3$. При збудженні світлом з $\lambda_{збудж}$ = 280 нм у $PbBr_2$ випромінює автолокалізований екситон у спектральному діапазоні 520-

570 нм з константою загасання декілька мікросекунд [284, 285]. Тобто присутність $PbBr_2$ може спричинювати появу повільної компоненти на кривій загасання зв'язаного екситона нанокристалів $CsPbBr_3$ у полімерній оболонці.

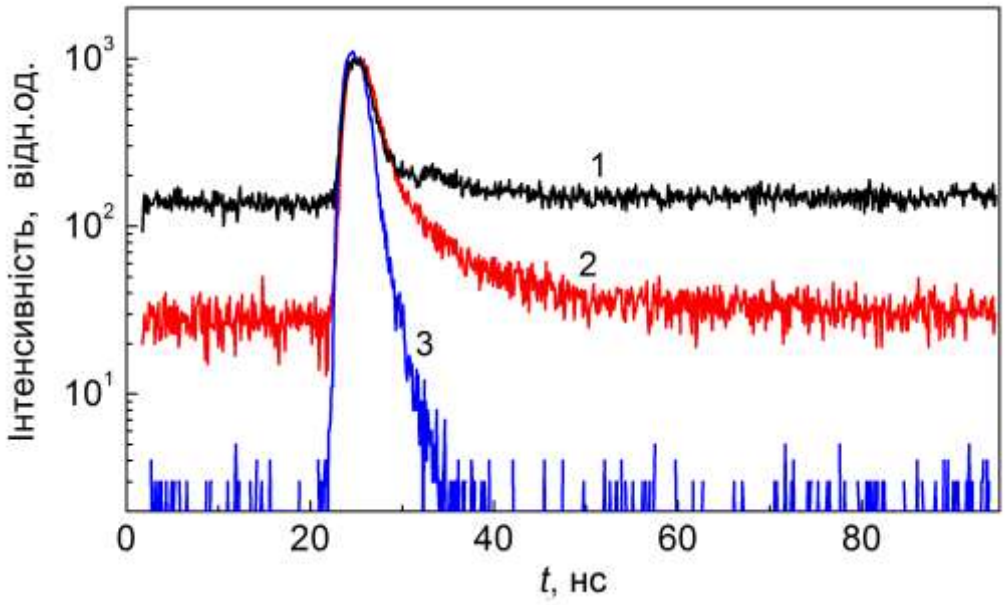


Рисунок 6.21. Криві загасання смуг люмінесценції зв'язаного екситона нанокристалів $CsPbBr_3$, диспергованих у полімерній матриці (1) та вільного екситона монокристала $CsPbBr_3$ (2). $\lambda_{збудж.}$ = 280 нм. T = 10 K. Крива (3) представляє збуджуючий імпульс.

Детальні дослідження температурної залежності інтенсивності та спектрального положення максимумів смуг зв'язаного та локалізованого екситонів полімер-неорганічного композиту проведені в діапазоні 77-295 K (рис. 6.22 і 6.23). При підвищенні температури композиту від T = 77 K до кімнатної, інтенсивність смуги люмінесценції локалізованого екситона (λ_{max}= 570 нм) зменшується (рис.6.23, крива 1). Інтенсивність смуги люмінесценції зв'язаного екситона (λ_{max}= 535 нм) при підвищенні температури від 80 до 120 K збільшується, при цьому її максимум зсувається в короткохвильову сторону (λ_{max}= 530 нм). Підвищення температури від 120 до 300 K приводить до подальшого короткохвильового зсуву даної смуги люмінесценції з одночасним зменшенням її інтенсивності (крива 2). Температурна залежність сумарної інтенсивності зв'язаного та локалізованого

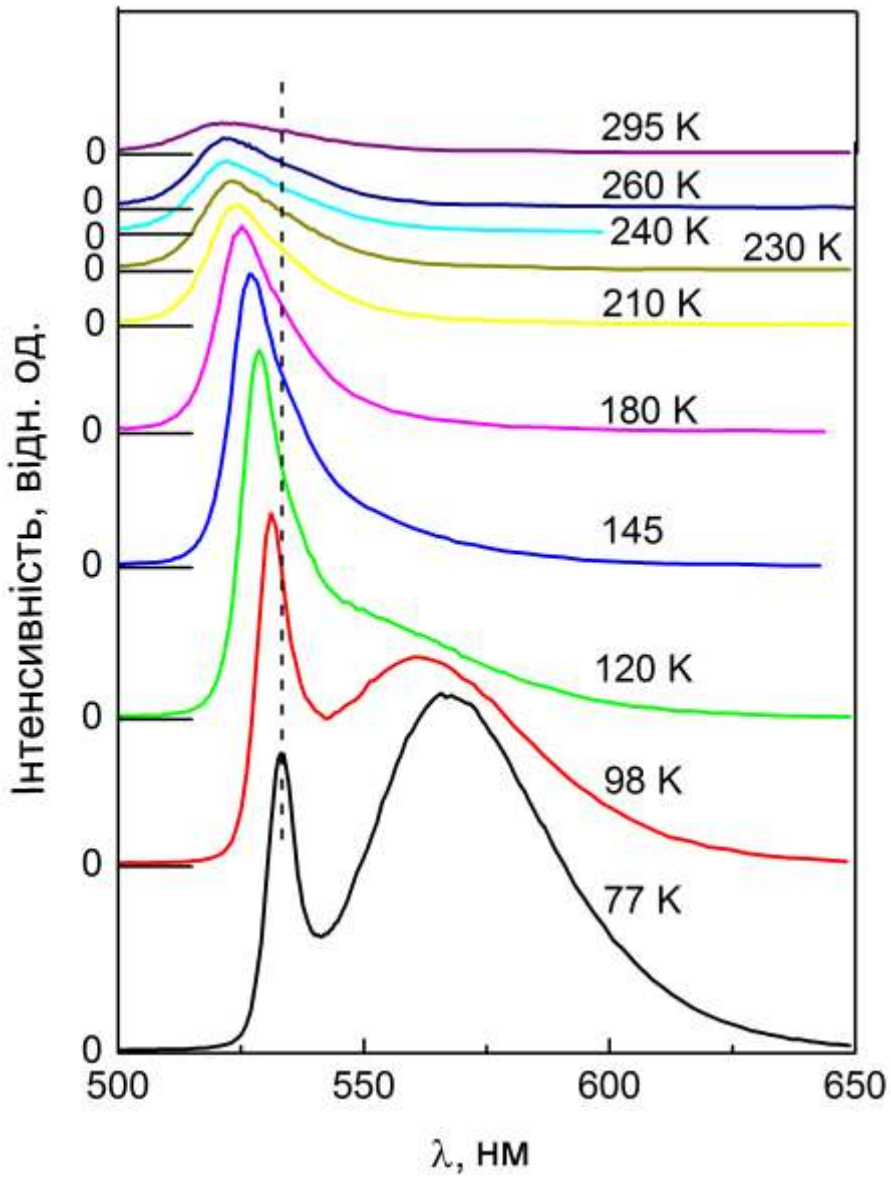


Рисунок 6.22. Спектри люмінесценції полімер-неорганічного порошку при різних температурах: 1 – 77 K; 2 – 98 K; 3 – 120 K; 4 – 145 K; 5 – 180 K; 6 – 210 K; 7 – 230 K; 8 – 240 K; 9 – 260 K; 10 – 295 K. $\lambda_{збудж}$ = 360 нм.

екситонів полімер-неорганічного порошку на основі нанокристалу $CsPbBr_3$ описується кривою 3. Виявлена температурна залежність сумарної інтенсивності люмінесценції зв'язаного та локалізованого екситонів вказаних полімер-неорганічних композитів з $CsPbBr_3$ у температурному діапазоні 77÷300 K забезпечує їхнє використання для визначення температури мікроб'єктів, зокрема клітин [286]. Цьому сприяє біологічно-інертна полімерна оболонка гранули композиту, яка забезпечує під'єднання до клітини.

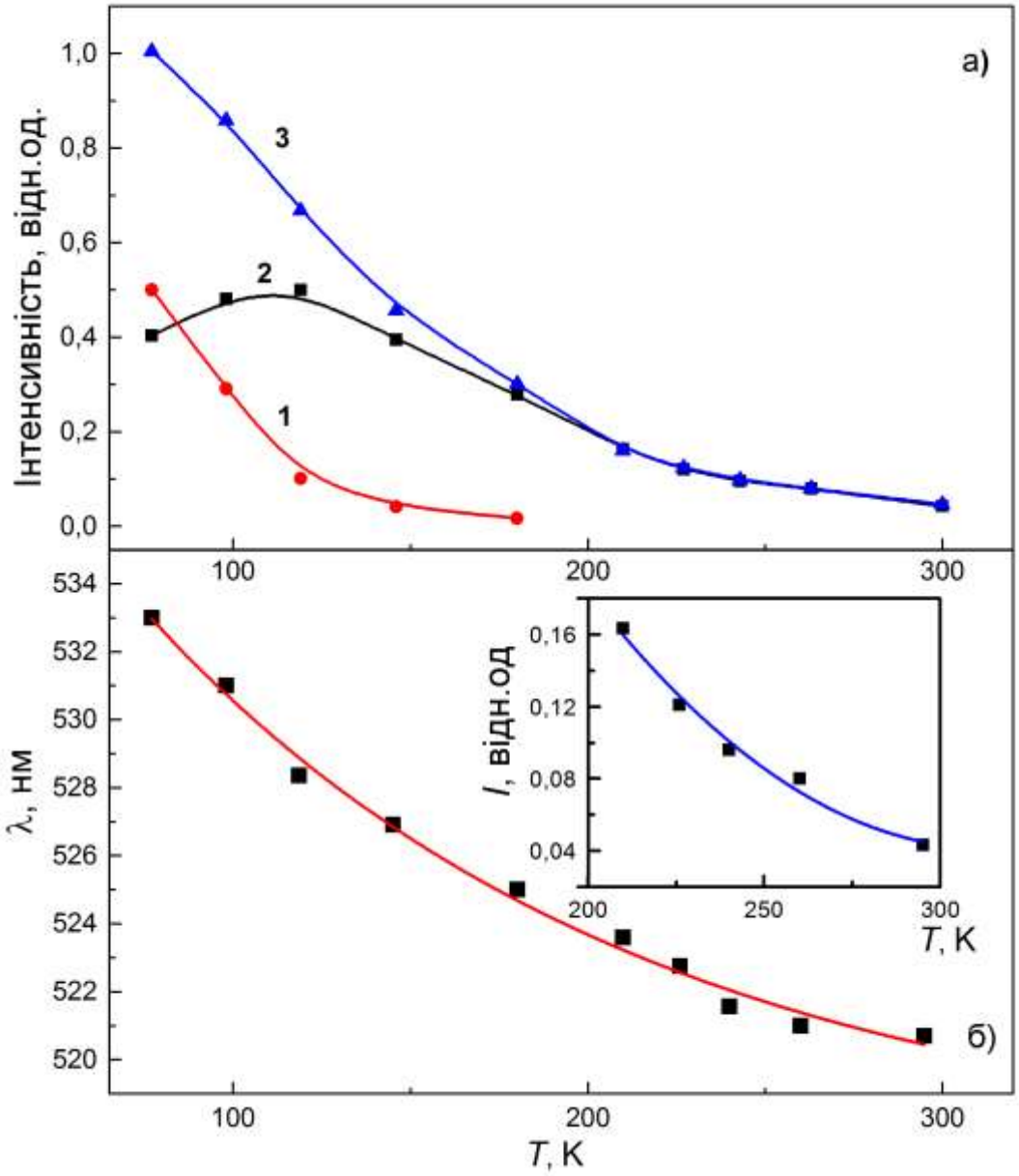


Рисунок 6.23. Температурна залежність інтенсивності смуг люмінесценції локалізованого екситона (крива 1), зв'язаного (крива 2) та сумарної інтенсивності смуг люмінесценції локалізованого та зв'язаного екситонів (крива 3) полімер-мінерального порошку. $\lambda_{збудж}$ = 360 нм (а). Температурна залежність максимуму смуги випромінювання зв'язаного екситона (б). На вставці – залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного екситона від температури на ділянці 200-295 К

положення максимуму смуги випромінювання зв'язаного екситона $CsPbBr_3$, вкрапленого у полімерну оболонку, як і для монокристалів $CsPbBr_3$, виявляє аномальний температурний зсув. При збільшенні температури максимум смуги зміщується у короткохвильову сторону на 10 нм. Природа цього зсуву

дискутується. Є міркування, що це пов'язано зі структурою та особливостями температурного заселення збуджених станів екситона, зонно-енергетичної структури [287], існуванням коливних мод з протилежним впливом на ширину забороненої зони [288].

Дослідження інтенсивності люмінесценції зразків $CsPbBr_3$ від температури проведено за збудження 360 нм. За таких умов люмінесценція мікрофаз $PbBr_2$ та CsBr не збуджується, отже ці домішки не впливають на люмінесцентні параметри $CsPbBr_3$. Люмінесценції від Cs_4PbBr_6, яка могла б вплинути на люмінесцентні параметри $CsPbBr_3$, у досліджуваних зразках не виявлено, оскільки спектри люмінесценції Cs_4PbBr_6 згідно [289] мали б починатись вже від 480 нм. У нашому випадку спектри люмінесценції починаються від 520 нм, що характерно для $CsPbBr_3$. Крім того час загасання люмінесценції для Cs_4PbBr_6 складає приблизно 20 нс і є більший за час загасання $CsPbBr_3$ (1,5 нс). Компонента з часом загасання 20 нс не спостерігалася на кривій загасання для люмінесценції $CsPbBr_3$. Отже мікрофаза Cs_4PbBr_6 також не впливає на люмінесцентні параметри досліджуваних нами зразків за умови збудження на 360 нм. З вищесказаного слідує, що спостережувана люмінесценція відповідає люмінесценції $CsPbBr_3$, а вплив інших домішок відсутній за умови збудження при λ = 360 нм, що не ставить під сумнів результати щодо температурної залежності люмінесценції композитів з $CsPbBr_3$.

Спектри збудження екситонної люмінесценції $CsPbBr_3$ в полімерній оболонці (2,3) та монокристалів $CsPbBr_3$ (1) при 77 К збігаються на ділянці $h\nu$ < 3,7 еВ (рис. 6.24). Для $h\nu$ > 3,7 еВ спостерігається різкий спад інтенсивності люмінесценції композиту, зумовлений перепоглинанням збуджуючого світла полімерною оболонкою композиту. Для смуги збудження локалізованого екситона у композиті при $h\nu$ > 4 еВ спостерігається структура (максимум при λ_1=305 нм та λ_2=280 нм), яка збігається з піками спектрів збудження люмінесценції кристалів $PbBr_2$ [290]. Це є зрозумілим, адже смуга люмінесценції $PbBr_2$ припадає на область люмінесценції локалізованого

екситона, крім того рентгенівський дифракційний аналіз також виявив наявність фази $PbBr_2$ у композиті.

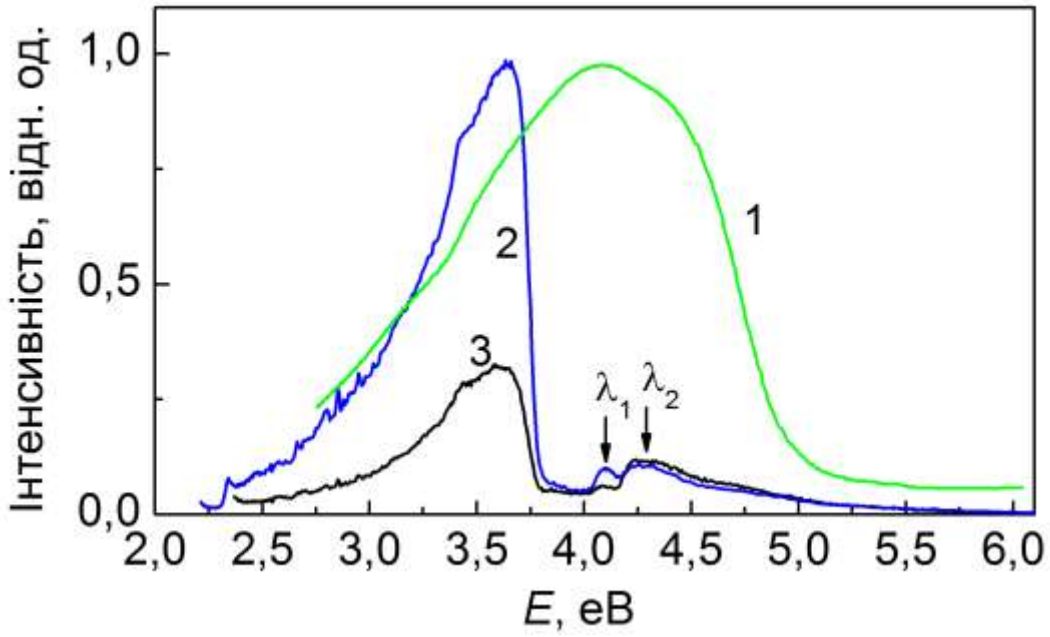


Рисунок 6.24. Спектри збудження смуг люмінесценції зв'язаного екситона монокристала $CsPbBr_3$ (1), зв'язаного (3) та локалізованого (2) екситонів полімер-неорганічного порошку при 77 K. Стрілками позначено спектральне положення довго- та короткохвильових компонент екситонної смуги поглинання кристала $PbBr_2$.

Як індикатор температури можна використати не тільки температурну залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного екситона (крива 2) чи сумарної люмінесценції (крива 3), але й спектральне положення смуг зв'язаного та вільного екситонів [286]. За співвідношенням інтенсивності смуг люмінесценції зв'язаного та автолокалізованого екситона можна ефективно визначати температуру на ділянці 77 - 150 K, а на ділянці 150-295 K – за спектральним положенням смуги випромінювання зв'язаного екситона (рис.6.23, вставка). Вимірювання температури за спектральним положенням максимумів екситонної люмінесценції $CsPbBr_3$ є більш перспективним, ніж за аналізом інтенсивності люмінесценції, оскільки не вимагає використання еталону температури. Особливо це стосується ділянки

200-295 К, де зміни інтенсивності люмінесценції з температурою не настільки разючі (рис.6.23б, вставка).

Існує низка люмінофорів, люмінесценція яких може бути використана для визначення температури у діапазоні від кімнатної температури і вище. У більшості випадків причиною зменшення інтенсивності люмінесценції є її температурне гасіння. Прикладом таких матеріалів можуть бути люмінофори, активовані йонами лантанідів ($Y_2Al_3O_5$-Ce, $Gd_2Al_3O_5$-Ce та інші [291]). Люмінофорів, які виявляють температурну зміну люмінесцентних параметрів для діапазону температур від азотної до кімнатної, який є важливий для біологічних досліджень, є мало. Тут можна виділити роботу з дослідження люмінесценції в $YAlO_3$-Mn [291]. Однак ця люмінесценція є відносно слабка, оскільки зумовлена забороненими d→d переходами в іоні Mn^{4+}. На противагу в $CsPbBr_3$ екситон формується дозволеними s→p переходами в межах іона свинцю, що припускає високу інтенсивність екситонної люмінесценції. Можливість отримання наночастинок $CsPbBr_3$ малих розмірів $R_{QD} < 10$ Å [292] дозволяє не тільки їхнє приєднання, але і проникнення в мікроорганізми, клітини. Завдяки квантово-розмірному ефекту наночастинки $CsPbBr_3$ дозволяють неперервно змінювати колір випромінювання від зеленого до синього (λ = 514…447 нм) [292]. Це створює умови для виготовлення багатоколірних люмінесцентних міток на основі однієї і тієї ж речовини. Перевагою запропонованого підходу є також те, що у процесі синтезу наночастинка формується як вкраплена у полімерну оболонку. Ця оболонка після відповідної обробки може бути біосумісною до відповідних біологічних об’єктів.

Отже, проведено дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик нанокристалів $CsPbBr_3$, покритих оболонкою з молекул олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA) (диспергованих у полімерній матриці), за збудження в області енергій квантів $h\nu = 2 \div 6$ еВ. Утворення нанокристалів $CsPbBr_3$, диспергованих у полімерній матриці, підтверджено методами електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та оптичної

спектроскопії. Близька до лінійної температурна залежність сумарної інтенсивності люмінесценції зв’язаного та локалізованого екситонів указаних нанокристалів у температурному діапазоні 80÷300 K забезпечує можливість їхнього використання для вимірювання температури біологічних об’єктів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

1. Проаналізовано умови утворення мікрофаз у кристалічних матрицях на прикладі фазоутворення K_2LaCl_5 і $LaCl_3$ у матрицях KCl та NaCl, відповідно, під час росту кристалів з наступним тривалим відпалом. Розраховані константи рівноваги сполук K_2LaCl_5, $LaCl_3$, KCl, NaCl підтверджують можливість утворення цих фаз у KCl та NaCl. Утворення та ріст мікрокристалів K_2LaCl_5 у матриці KCl, та $LaCl_3$ у матриці NaCl відбувається доти, поки енергія пружної деформації мікрокристала з боку матриці не компенсує енергію утворення фази K_2LaCl_5 в KCl та фази $LaCl_3$ у NaCl. Це може пояснити порівняно невелику дисперсію розмірів кристалітів.
2. Виявлено утворення мікрофази $CsSnBr_3$ у кристалах CsBr-Sn в процесі температурного відпалу та у кристалах Cs_4SnBr_6 у результаті твердотільного розпаду на фази $CsSnBr_3$ та CsBr за характерними люмінесцентними параметрами та мікроскопічними дослідженнями. Головною перевагою у випадку вкрапленої в матрицю кристалічної фази $CsSnBr_3$ є її набагато вища хімічна стійкість порівняно з кристалом $CsSnBr_3$, який окислюється і гідратується в атмосфері повітря.

   Мікрофаза $CsSnBr_3$ (a ~ 1 мкм) виявляє смуги власного свічення у випадку оптичного збудження та збудження катодними променями при 730 та 1100 нм. Люмінесценція мікрофази з $CsSnBr_3$ збуджується в області прозорості матриці CsBr для енергій квантів $h\nu < E_g$.
3. Методом нуклеаційної седиментації із водних розчинів $CsBr + PbBr_2$ за наявності каталітичного полімеру олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA) в ацетоні синтезовано нанокристали $CsPbBr_3$ з розміром ~100 нм, вкраплені у полімерні гранули розміром ~1 мкм. Утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ підтверджено рентгеноструктурним аналізом, електронною мікроскопією та люмінесцентною спектроскопією з часовим розділенням.

4. Структурні дефекти на границі розділу полімер - нанокристал $CsPbBr_3$ зумовлюють гасіння випромінювання вільного екситона, натомість значно зростають інтенсивності люмінесценції зв'язаного (λ = 531 нм) та локалізованого екситонів (λ=570 нм). Часова константа загасання люмінесценції зв'язаного екситона композиту складає 1,5 нс. Структура спектрів збудження люмінесценції зв'язаного екситона композиту відтворює спектр збудження монокристалу, а в області $h\nu$ >3 еВ деформується перепоглинанням полімерної матриці.
5. Температурна залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного та локалізованого екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$, вкраплених у полімерні гранули у температурному діапазоні 77-300 K, може бути використана для визначення температури мікробіологічних об'єктів. Біологічно-інертна полімерна оболонка сприяє під'єднанню полімерних гранул до біологічних об'єктів.

Результати досліджень, представлених у даному розділі, опубліковано у роботах [219, 236–239, 248, 249, 262–264, 270, 286]

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено наукову проблему – з'ясовано механізми люмінесцентних процесів у нанокомпозитних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок до матриці, може бути використано як основний підхід до розробки нових композитних люмінесцентних матеріалів. Змінюючи природу, розміри та вміст неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низько-енергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, які за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю та технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і монокристалів.

Виходячи з отриманих результатів можна сформувати такі основні висновки роботи.

1. Розраховано інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції в YVO_4 залежно від розміру наночастинок з урахуванням різних ефективних мас електронів. Показано, що для отримання оптимального результату, достатньо врахувати ефективну масу електронів тільки на дні зони провідності. Це пов'язано з тим, що розподіл електронів у зоні провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4 показує, що основна частина електронів має енергію, близьку до мінімальної – енергії електронів біля дна зони провідності. Це дає підставу передбачити, що у випадку вкраплення наночастинок у полістирольну матрицю термалізовані

електрони не будуть вносити суттєвого вкладу у сцинтиляційний імпульс, оскільки їх енергія менша за енергію збудження люмінесценції полістиролу.

2. Розраховано розподіл електронів за довжинами термалізації, середню довжину термалізації електронів в кристалах YVO_4 (~6 нм) у рамках моделі термалізації електронів, що враховує залежність довжини термалізації електронів від енергії, ефективної маси, енергії фононів, бере до уваги нормальний розподіл електронів за довжинами термалізації залежно від їхньої кінетичної енергії та розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння.

3. Запропоновано механізм безвипромінювального розпаду власних електронних збуджень у наночастинках у випадку гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у процесі їхньої дифузії до поверхні наночастинок, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду із нескінченно великою швидкістю. Врахування дифузії екситонів у моделі гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів дозволяє коректно описувати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2 та CaF_2 з різним середнім розміром наночастинок і опосередкованими методами визначати довжину дифузії автолокалізованих екситонів у таких матеріалах, які складають ~15 нм та ~18 нм, відповідно.

4. Отримано полімерні плівкові нанокомпозити на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими у нього наночастинками $LaPO_4$:Pr, SrF_2 та BaF_2. Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок з наночастинками певних розмірів містять дві смуги із максимумами при 350 та 420 нм з часами загасання ~3 нс, що збігаються з параметрами свічення активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP. Інтенсивність рентгенолюмінесценції композитів більше ніж на порядок перевершує інтенсивність люмінесцентного полістиролу. Зростання інтенсивності люмінесценції зумовлено збільшенням поглинальної здатності композиту порівняно з люмінесцентним полістиролом через наявність у ньому неорганічних наночастинок з великим ефективним атомним номером.

5. З’ясовано механізми перенесення енергії від наночастинок до полімерної матриці. У випадку композиту з наночастинками $LaPO_4$:Pr, де спектр випромінювання йонів празеодиму перекривається зі смугою поглинання полістиролу, реалізується випромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістиролу. Кінетика загасання такого композиту відтворює часову константу загасання $LaPO_4$:Pr ($\tau \sim 12$ нс). Для композитів з наночастинками $LaPO_4$:Pr з розмірами a, меншими за довжину вільного пробігу $l_{e,e,}$ основний механізм збудження зумовлений збудженням полістирольної матриці електронами, що вилетіли з наночастинки внаслідок зовнішнього фотоефекту (електронний механізм збудження).

6. Для композитів з наночастинками SrF_2 та BaF_2, спектр випромінювання яких частково перекривається з поглинанням матриці та активатора, реалізується механізм перепоглинання свічення з сцинтиляційними часами, характерними для власної люмінесценції наночастинок ($\tau \sim 1$ мкс) у випадку крупних наночастинок. Для наночастинок з розмірами, меншими за довжини вільного пробігу, переважаючим є електронний механізм збудження полімерної матриці з часом загасання ~3 нс.

7. Для композиту з наночастинками SrF_2-Ce великих розмірів збудження люмінесценції полістиролу відбувається, в основному, через перепоглинання свічення йонів церію, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиролу. Це підтверджується наявністю компонент загасання нанокомпозитного полістиролу з часовою константою ~45 нс, характерною для випромінювання йонів церію. У випадку наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електрона менша за розміри наночастинки, сцинтиляційний імпульс нанокомпозиту з наночастинками SrF_2-Ce відтворює спектр випромінювання полістиролу з максимумами при 350 та 420 нм та константою загасання ~3 нс. Такі параметри свічення полістирольного сцинтилятора зумовлені електронним механізмом збудження полістирольної матриці – збудженням полістирольної матриці електронами, емітованими наночастинками за механізмом зовнішнього фотоефекту.

8. Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора із вкрапленими у ньому наночастинками CeF_3 (a = 12 нм) з концентрацією 40 ваг.% містять смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно, з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс).

Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів суттєво зростає (до 11 разів) переважно за рахунок передачі енергії збудження від вкраплених наночастинок CeF_3 до полістирольної матриці через емісію електронів з наночастинок у полістирольну матрицю. Вклад механізмів перенесення енергії, зумовлених резонансною передачею або випромінювальним перенесенням значно менший порівняно з електронним механізмом збудження.

9. Показано, що люмінесценція наночастинок малого розміру LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 відсутня або погашена за рахунок виходу електронів за межі наночастинок чи концентраційного гасіння. У той же час полістирольні композити з вкрапленими наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 демонструють зростання інтенсивності люмінесценції в ~20 разів зі спектральним складом випромінювання (смуги при 350 і 420 нм) та часовими константами ($\tau \sim 3$ нс), характерними для люмінесцентного полістиролу. Наявність люмінесцентного відгуку нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій є збудження полістирольної матриці електронами, які утворюються за механізмом фотоефекту

10. Композити з наночастинками YVO_4:Eu, які мають два канали випромінювання – один зумовлений збудженням полістирольної матриці за електронним механізмом, а інший – випромінюванням йонів європію у наночастинці, дозволили за співвідношенням інтенсивностей їхньої люмінесценції визначити частку енергії, яка йде на збудження полістирольної

матриці та складає 70% енергії у випадку наночастинок YVO_4:Eu розміром 8 нм.

11. Доказом виходу електронів у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання є зростання провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол та поліанілін) з наночастинками (BaF_2 SrF_2) до 10 разів та виникнення різниці потенціалів до 30 мВ.

12. Отримано композити на основі кристалів CsBr з вкрапленими $CsSnBr_3$ (у процесі температурного відпалу CsBr-Sn) та на основі Cs_4SnBr_6 (у результаті твердотільного розпаду) з вкрапленою мікрофазою $CsSnBr_3$. Утворення мікрофаз $CsSnBr_3$ (a ~ 1 мкм) підтверджено люмінесцентними та мікроскопічними дослідженнями.

13. Синтезовано нанокомпозити у вигляді гранул розміром ~1 мкм на основі полімерної матриці з вкрапленими наночастинками $CsPbBr_3$ з розміром ~100 нм. Температурні залежності інтенсивності люмінесценції таких композитів з вкрапленими нанокристалами $CsPbBr_3$ можуть бути використані для визначення температури мікробіологічних об’єктів у діапазоні 77-300 K.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Галунов, Н.З., Семиноженко, В.П.: Радиолюминесценция органических конденсированных сред. Теория и применение. НВП “Наукова думка,” Львів (2015)
2. За ред. Білецького В. С.: Мала гірнича енциклопедія. Донецьк : Донбас. – т.1 . – 2004. – 618 с.; т. 2. – 2007. – 650 с.
3. Nikl, M., Martin: Scintillation detectors for X-rays. Meas. Sci. Technol. 17, R37–R54 (2006). doi:10.1088/0957-0233/17/4/R01
4. Birks, J.B.: Energy transfer in organic systems VI. Fluorescence response functions and scintillation pulse shapes. J. Phys. B At. Mol. Phys. 1, 323 (1968). doi:10.1088/0022-3700/1/5/323
5. Shah, K.S., Glodo, J., Klugerman, M., Cirignano, L., Moses, W.W., Derenzo, S.E., Weber, M.J.: $LaCl_3$:Ce scintillator for γ-ray detection. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 505, 76–81 (2003). doi:10.1016/S0168-9002(03)01024-6
6. Britvich, I.G., Vasil’chenko, V.G., Kirichenko, V.N., Kuptsov, S.I., Lapshin, V.G., Soldatov, A.P., Solov’ev, A.S., Rykalin, V.I., Chernichenko, S.K., Shein, I. V.: New Polystyrene-Based Scintillators. Instruments Exp. Tech. 45, 644–655 (2002). doi:10.1023/A:1020402001190
7. Васильченко, В.Г., Кириченко, В.Н., Солдатов, А.П.: Новые гибридные сцинтилляторы. Приборы и техника эксперимента. 46, 39–50 (2003)
8. Гринев, Б.В., Сенчишин, В.Г.: Пластмассовые сцинтилляторы. Акта. (2003)
9. Lecoq, P.: Development of new scintillators for medical applications. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 809, 130–139 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.08.041
10. Bizarri, G., Moses, W.W., Singh, J., Vasil’Ev, A.N., Williams, R.T., Vasil’ev, A.N., Williams, R.T.: An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates. J. Appl. Phys. 105, 044507 (2009). doi:10.1063/1.3081651
11. Lempicki, A., Wojtowicz, A.J.: Fundamental limitations of scintillators. J. Lumin. 60–61, 942–947 (1994). doi:10.1016/0022-2313(94)90317-4
12. Rodnyi, P.A.: Physical processes in inorganic scintillators. CRC Press, Boca Raton, FL (1997)
13. Lecoq, P., Gektin, A., Korzhik, M.: Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer, Cham (2017)
14. Rodnyi, P.A.: Physical processes in inorganic scintillators. CRC Press, Boca Raton, FL (1997)
15. Lecoq, P., Gektin, A., Korzhik, M.: Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer International Publishing, Cham (2017)
16. Bizarri, G., Moses, W.W., Singh, J., Vasil’Ev, A.N., Williams, R.T.: An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates. J. Appl. Phys. 105, (2009). doi:10.1063/1.3081651

17. Блохин, Н.А.: Физика рентгеновских лучей. ГИТТЛ, Москва (1957)
18. Прайс, Б., Хортон, К., Спинни, К.: Защита от ядерных злучений. Издательство иностранной литературы, Москва (1959)
19. Hajagos, T.J., Liu, C., Cherepy, N.J., Pei, Q.: High-Z Sensitized Plastic Scintillators: A Review. Adv. Mater. 30, 1706956 (2018). doi:10.1002/adma.201706956
20. Трачук, А.А.: Исследование влияния эффективного атомного номера горных пород на обогатимость гематитовых руд. Збірник наукових стате НГУ. 56(97), (2014)
21. Yashchuk, V.M., Kudrya, V.Y., Savchenko, I. V., Golovach, G.P., Dubey, I.Y., Fedorovich, R.D., Suga, H., Grazulevicius, J. V.: Synthetic and Biological Functional Compounds with Direct Excitons Conductivity for Nanoelectronic Devices. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 468, 275/[627]-288/[640] (2007). doi:10.1080/15421400701231558
22. Förster, T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. Ann. Phys. 437, 55–75 (1948). doi:10.1002/andp.19484370105
23. Forster, T.: Transfer mechanism of electronic exitation. Discuss Faraday Soc. 23, N6, 7–17 (1959)
24. Zheng, J.: Spectroscopy-Based Quantitative Fluorescence Resonance Energy Transfer Analysis. In: Ion Channels. pp. 65–77. Humana Press, Totowa, NJ (2006)
25. Turro, N.J., Ramamurthy, V., Scaiano, J.C.: Principles of Molecular Photochemistry: an Introduction. University Science Books (2009)
26. Бумажнов, В.А., Кочетков, В.И., Маяцкий, В.А., и др.: Композиционные сцинтилляторы для прецизионной калориметрии. Препринт ИФВЭ 98-14.– Протвино.–1998.– С. 11.
27. Nedilko, S.G.: Polymer-oxide composites: Toward new optical materials. Acta Phys. Pol. A. 133, 829–837 (2018). doi:10.12693/APhysPolA.133.829
28. Nedilko, S.G.: "Polymer–oxide" micro-/nanocomposites: Background and promises. In: Springer Proceedings in Physics. pp. 247–275. Springer, Cham (2018)
29. Опейда, Й., Швайка, О.: Глосарій термінів з хімії. Вебер, Донецьк (2008)
30. Hennl, P.: Optical properties of chalcogen-vacancy centres in alkali halides. Phys. Status Solidi. 46, 147–152 (1978). doi:10.1002/pssa.2210460117
31. Мак-Глинн, С., Азуми, Т., Киносита, М.: Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир, Москва (1972)
32. Rupert, B.L., Cherepy, N.J., Sturm, B.W., Sanner, R.D., Payne, S.A.: Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy. EPL (Europhysics Lett. 97, 22002 (2012). doi:10.1209/0295-5075/97/22002
33. Cherepy, N.J., Sanner, R.D., Beck, P.R., Swanberg, E.L., Tillotson, T.M., Payne, S.A., Hurlbut, C.R.: Bismuth- and lithium-loaded plastic scintillators for gamma and neutron detection. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 778, 126–132 (2015). doi:10.1016/J.NIMA.2015.01.008
34. Бедрик, А.А., Вельможная, Е.С., Жмурин, П.Н., Лебедев, В.Н., Тицкая,

В.Д.: Свойства сцинциллятора с фенилбутанатом гадолиния на основе полистирола. Материаловедение. 3, 21–24 (2014)
35. Velmozhnaya, E.S., Bedrik, A.I., Zhmurin, P.N., Titskaya, V.D., Eliseev, D.A.: Crosslinking agents for polystyrene matrix. Polym. J. 37, 81–84 (2015). doi:10.15407/polymerj.37.01.081
36. Liu, C., Hajagos, T.J., Kishpaugh, D., Jin, Y., Hu, W., Chen, Q., Pei, Q.: Facile Single-Precursor Synthesis and Surface Modification of Hafnium Oxide Nanoparticles for Nanocomposite γ-Ray Scintillators. Adv. Funct. Mater. 25, 4607–4616 (2015). doi:10.1002/adfm.201501439
37. Campbell, I.H., Crone, B.K.: Quantum-Dot/Organic Semiconductor Composites for Radiation Detection. Adv. Mater. 18, 77–79 (2006). doi:10.1002/adma.200501434
38. Liu, C., Li, Z., Hajagos, T.J., Kishpaugh, D., Chen, D.Y., Pei, Q.: Transparent Ultra-High-Loading Quantum Dot/Polymer Nanocomposite Monolith for Gamma Scintillation. ACS Nano. 11, 6422–6430 (2017). doi:10.1021/acsnano.7b02923
39. Balazs, A.C., Emrick, T., Russell, T.P.: Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. Science (80-.). 314, 1107–1110 (2006). doi:10.1126/science.1130557
40. Lü, C., Yang, B.: High refractive index organic–inorganic nanocomposites: design, synthesis and application. J. Mater. Chem. 19, 2884 (2009). doi:10.1039/b816254a
41. Tsuzuki, T.: Abnormal Transmittance of Refractive-Index-Modified ZnO/Organic Hybrid Films. Macromol. Mater. Eng. 293, 109–113 (2008). doi:10.1002/mame.200700326
42. Boles, M.A., Ling, D., Hyeon, T., Talapin, D. V.: The surface science of nanocrystals. Nat. Mater. 15, 141–153 (2016). doi:10.1038/nmat4526
43. Li, Y., Krentz, T.M., Wang, L., Benicewicz, B.C., Schadler, L.S.: Ligand Engineering of Polymer Nanocomposites: From the Simple to the Complex. ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 6005–6021 (2014). doi:10.1021/am405332a
44. McKigney, E.A., Del Sesto, R.E., Jacobsohn, L.G., Santi, P.A., Muenchausen, R.E., Ott, K.C., Mark McCleskey, T., Bennett, B.L., Smith, J.F., Wayne Cooke, D.: Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 579, 15–18 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.004
45. Vistovskyy, V., Malyy, T., Pushak, A., Vas'Kiv, A., Shapoval, A., Mitina, N., Gektin, A., Zaichenko, A., Voloshinovskii, A.: Luminescence and scintillation properties of $LuPO_4$-Ce nanoparticles. J. Lumin. 145, 232–236 (2014). doi:10.1016/j.jlumin.2013.07.027
46. Lauria, A., Villa, I., Fasoli, M., Niederberger, M., Vedda, A.: Multifunctional Role of Rare Earth Doping in Optical Materials: Nonaqueous Sol–Gel Synthesis of Stabilized Cubic HfO_2 Luminescent Nanoparticles. ACS Nano. 7, 7041–7052 (2013). doi:10.1021/nn402357s
47. LeLuyer, C., Villanueva-Ibañez, M., Pillonnet, A., Dujardin, C.: HfO_2:X (X =

Eu^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+}) sol gel powders for ultradense scintillating materials. J. Phys. Chem. A. 112, 10152–10155 (2008). doi:10.1021/jp803339n

48. Cai, W., Wang, A., Fu, L., Hu, J., Rao, T., Wang, J., Zhong, J., Xiang, W.: Preparation and luminescent properties of GdOF:Ce, Tb nanoparticles and their transparent PMMA nanocomposites. Opt. Mater. (Amst). 43, 36–41 (2015). doi:10.1016/j.optmat.2015.02.020
49. Feller, R.K., Purdy, G.M., Ortiz-Acosta, D., Stange, S., Li, A., McKigney, E.A., Esch, E.I., Muenchausen, R.E., Gilbertson, R., Bacrania, M., Bennett, B.L., Ott, K.C., Brown, L., Macomber, C.S., Scott, B.L., Del Sesto, R.E.: Large-scale synthesis of $Ce_xLa_{1-x}F_3$ nanocomposite scintillator materials. J. Mater. Chem. 21, 5716 (2011). doi:10.1039/c0jm04162a
50. McKigney, E.A., Del Sesto, R.E., Jacobsohn, L.G., Santi, P.A., Muenchausen, R.E., Ott, K.C., McCleskey, T.M., Bennett, B.L., Smith, J.F., Cooke, D.W.: LaF_3:Ce nanocomposite scintillator for gamma-ray detection. In: James, R.B., Burger, A., and Franks, L.A. (eds.) Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy", Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A. p. 67061A. International Society for Optics and Photonics (2007)
51. Rogers, T., Han, C., Wagner, B., Nadler, J., Kang, Z.: Synthesis of luminescent nanoparticle embedded polymer nanocomposites for scintillation applications. In: Materials Research Society Symposium Proceedings. pp. 355–360 (2011)
52. Ovechkina, L., Riley, K., Miller, S., Bell, Z., Nagarkar, V.: Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection. In: Physics Procedia. pp. 161–170. Elsevier (2009)
53. Sytnik, O.U., Svidlo, O.V., Zhmurin, P.N.: Polymer composite based on polystyrene containing GdF_3 nanoparticles. Funct. Mater. 20, 243–247 (2013). doi:10.15407/fm20.02.243
54. Breukers, R.D., Bartle, C.M., Edgar, A.: Transparent lithium loaded plastic scintillators for thermal neutron detection. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 701, 58–61 (2013). doi:10.1016/j.nima.2012.10.080
55. Shmurak, S.Z., Kedrov, V. V., Klassen, N. V., Shakhrai, O.A.: Pulsed X-ray luminescence of composites consisting of inorganic particles and organic phosphors. Tech. Phys. Lett. 38, 691–694 (2012). doi:10.1134/S1063785012080123
56. Park, J.M., Kim, H.J., Hwang, Y.S., Kim, D.H., Park, H.W.: Scintillation properties of quantum-dot doped styrene based plastic scintillators. J. Lumin. 146, 157–161 (2014). doi:10.1016/j.jlumin.2013.09.051
57. Burešová, H., Procházková, L., Turtos, R.M., Jarý, V., Mihóková, E., Beitlerová, A., Pjatkan, R., Gundacker, S., Auffray, E., Lecoq, P., Nikl, M., Čuba, V.: Preparation and luminescence properties of ZnO:Ga – polystyrene composite scintillator. Opt. Express. 24, 15289 (2016). doi:10.1364/OE.24.015289
58. Yabagi, J.A., Kimpa, M.I., Muhammad, M.N., Rashid, S. Bin, Zaidi, E., Agam, M.A.: The effect of gamma irradiation on chemical, morphology and optical

properties of polystyrene nanosphere at various exposure time. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. p. 012004 (2018)
59. Lanzillo, N.A., Breneman, C.M.: Band gap engineering in polymers through chemical doping and applied mechanical strain. J. Phys. Condens. Matter. 28, 325502 (2016). doi:10.1088/0953-8984/28/32/325502
60. Cai, W., Chen, Q., Cherepy, N., Dooraghi, A., Kishpaugh, D., Chatziioannou, A., Payne, S., Xiang, W., Pei, Q.: Synthesis of bulk-size transparent gadolinium oxide-polymer nanocomposites for gamma ray spectroscopy. J. Mater. Chem. C. 1, 1970–1976 (2013). doi:10.1039/c2tc00245k
61. Chen, Y., Liu, C., Jin, Y., Hajagos, T.J., Kishpaugh, D., Zhuang, Q., Pei, Q.: Ytterbium fluoride loaded plastic scintillators for γ-ray spectroscopy. Presented at the September 30 (2016)
62. Jin, Y., Kishpaugh, D., Liu, C., Hajagos, T.J., Chen, Q., Li, L., Chen, Y., Pei, Q.: Partial ligand exchange as a critical approach to the synthesis of transparent ytterbium fluoride-polymer nanocomposite monoliths for gamma ray scintillation. J. Mater. Chem. C. 4, 3654–3660 (2016). doi:10.1039/c6tc00447d
63. Kang, Z., Zhang, Y., Menkara, H., Wagner, B.K., Summers, C.J., Lawrence, W., Nagarkar, V.: CdTe quantum dots and polymer nanocomposites for x-ray scintillation and imaging. Appl. Phys. Lett. 98, 181914 (2011). doi:10.1063/1.3589366
64. Lawrence, W.G., Thacker, S., Palamakumbura, S., Riley, K.J., Vivek, V.: Quantum Dot – Organic Polymer Composite Materials for X-ray Detection and Imaging. IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imaging Conf. 246–252 (2010). doi:10.1109/NSSMIC.2010.5873757
65. Erickson, C.S., Bradshaw, L.R., McDowall, S., Gilbertson, J.D., Gamelin, D.R., Patrick, D.L.: Zero-reabsorption doped-nanocrystal luminescent solar concentrators. ACS Nano. 8, 3461–3467 (2014). doi:10.1021/nn406360w
66. Yoffe, A.D.: Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. Adv. Phys. 51, 799–890 (2002). doi:10.1080/00018730110117451
67. Morozov, S. V., Rumyantsev, V. V., Dubinov, A.A., Antonov, A. V., Kadykov, A.M., Kudryavtsev, K.E., Kuritsin, D.I., Mikhailov, N.N., Dvoretskii, S.A., Gavrilenko, V.I.: Long wavelength superluminescence from narrow gap HgCdTe epilayer at 100 K. Appl. Phys. Lett. 107, 042105 (2015). doi:10.1063/1.4926927
68. Классен, Н.В., Кедров, В.В., Курлов, В.Н., Кривко, О.А., Шмурак, С.З., Шмытько, И.М., Кудренко, Е.А., Киселев, А.П., Кобелев, Н.П., Шехтман, А.В.: Наносцинтилляторы для новых методик медицинской диагностики и терапии. Биотехносфера. 3, 2–11 (2009)
69. Bhargava, R.N., Gallagher, D., Hong, X., Nurmikko, A.: Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. Phys. Rev. Lett. 72, 416–419 (1994). doi:10.1103/PhysRevLett.72.416
70. Kittel, C.: Introduction to Solid State Physics, 8th Edition. John Wiley & Sons, Inc., USA (2004)

71. Cadelano, E., Cappellini, G.: Electronic structure of fluorides: General trends for ground and excited state properties. Eur. Phys. J. B. 81, 115–120 (2011). doi:10.1140/epjb/e2011-10382-1
72. Rubloff, G.W.: Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals. Phys. Rev. B. 5, 662–684 (1972). doi:10.1103/PhysRevB.5.662
73. Zhyshkovych, A. V., Vistovskyy, V. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2, CaF_2: Eu^{2+} and CaF_2: Eu^{3+} nanoparticles at high energy excitation. Funct. Mater. 21, 10–14 (2014). doi:10.15407/fm21.01.010
74. Makhov, V.N., Lushchik, C., Lushchik, A., Kirm, M., Wang, Z.F., Zhang, W.P., Yin, M., Zhao, J.T.: Multiplication of electronic excitations in nanophosphors Lu_2O_3:Eu^{3+} and Lu_2O_3:Tb^{3+}. J. Lumin. 129, 1711–1714 (2009). doi:10.1016/j.jlumin.2008.12.028
75. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V., Vasil'Ev, A.N., Voloshinovskii, A.S., Vasil'ev, A.N., Voloshinovskii, A.S.: Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 112, 024325 (2012). doi:10.1063/1.4739488
76. Antonyak, O.T., Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Kravchuk, I.M.: Defect luminescence in CaF_2 nanoparticles. J. Lumin. 167, 249–253 (2015). doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.041
77. L., Ivleva, V. Kolobanov, V.M. [et al. .: Reflectivity and luminescence of $SrWO_4$, $SrMoO_4$ and $CaMoO_4$
78. van der Heide, P.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2011)
79. Seah, M.P., Dench, W.A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. Surf. Interface Anal. 1, 2–11 (1979). doi:10.1002/sia.740010103
80. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Chornodolskyy, Y.M., Myagkota, O.S., Gloskovskii, A., Gektin, A. V., Vasil'ev, A.N., Rodnyi, P.A., Voloshinovskii, A.S.: Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 114, 194306 (2013). doi:10.1063/1.4831953
81. Shendrik, R., Radzhabov, E.A., Nepomnyashchikh, A.I.: Scintillation properties of pure and Ce^{3+}-doped SrF_2 crystals. Radiat. Meas. 56, 58–61 (2013). doi:10.1016/j.radmeas.2013.01.054
82. Shendrik, R., Radzhabov, E.: Absolute Light Yield Measurements on SrF_2 and BaF_2 Doped With Rare Earth Ions. IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, 406–410 (2014). doi:10.1109/TNS.2013.2290311
83. Шаповал, О.В., Мітіна, Н.Є., Заіченко, О.С., Волошиновський, А.С., Вістовський, В.В.: Синтез люмінесцентних нанокомпозитів $LaPO_4$-Eu з функціональною полімерною оболонкою. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 4, 63–66 (2011)
84. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Intrinsic luminescence of $LaPO_4$ nanoparticles upon UV and VUV excitation. HASYLAB Annu. Rep. (2010)
85. Вістовський, В., Малий, Т., Волошиновський, А., Гектін, А., Шаповал, О.,

Заіченко, О., Мітіна, Н.: Релаксація електронних збуджень у наночастинках $LaPO_4$-Eu і $LaPO_4$-Pr. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 47, 139–150 (2012)
86. Malyy, T.S., Vistovskyy, V. V., Khapko, Z.A., Pushak, A.S., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Recombination luminescence of $LaPO_4$-Eu and $LaPO_4$-Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 113, 224305 (2013). doi:10.1063/1.4808797
87. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Getkin, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Recombination luminescence in $LaPO_4$-Eu and $LaPO_4$-Pr nanoparticles. In: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, OMEE 2012. pp. 219–220 (2012)
88. Малий, Т., Вістовський, В., Волошиновський, А., Гектін, А., Васьків, А., Заїченко, О., Мітіна, Н.: Люмінесцентні властивості та механізми трансформації енергії у наночастинках $LaPO_4$-Pr,Ce. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 48, 138–147 (2013)
89. Vistovskyy, V., Malyi, T., Vas'kiv, A., Chylii, M., Mitina, N., Zaichenko, A., Gektin, A., Voloshinovskii, A.: Luminescent properties of $LuPO_4$-Pr and $LuPO_4$-Eu nanoparticles. J. Lumin. 179, 527–532 (2016). doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.064
90. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, A., Gektin, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Electronic excitations in $LuPO_4$-Eu and $LuPO_4$-Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2010)
91. Алукер, Э.Д., Лусис, Д.Ю., Чернов, С.А.: Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. "Зинатне," Рига (1979)
92. Bel'skii, A.N., Vasil'ev, A.N., Ivanov, S.N., Kamenskikh, I.A., Kolobanov, V.N., Makhov, V.N., Spasskii, D.A.: Optical and luminescent VUV spectroscopy using synchrotron radiation. Crystallogr. Reports. 61, 886–896 (2016). doi:10.1134/S1063774516060043
93. Vasil'ev, A.N., Gektin, A. V.: Multiscale Approach to Estimation of Scintillation Characteristics. IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, 235–245 (2014). doi:10.1109/TNS.2013.2282117
94. Syrotyuk, S.V., Chornodolskyy, Y.M., Vistovskyy, V.V., Voloshinovskii, A.S., Gektin, A.V.: Band structure of LaPO4. Funct. Mater. 20, 373–377 (2013)
95. Я. Чорнодольський, В. Вістовський, А. Жишкович, С. Сиротюк, О. Гектін, А. Васільєв, А.В.: Визначення довжини термалізації електронів у кристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 48, 120–129 (2013)
96. Savchyn, P., Karbovnyk, I., Vistovskyy, V., Voloshinovskii, A., Pankratov, V., Cestelli Guidi, M., Mirri, S., Myahkota, O., Riabtseva, A., Mitina, N., Zaichenko, A., Popov, A.I.: Vibrational properties of $LaPO_4$ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. J. Appl. Phys. 112, 124309 (2012). doi:10.1063/1.4769891
97. Вістовський, В.В., Чорнодольський, Я.М., Чилій, М.О., Гевик, В.Б., Сиротюк, С.В., Васьків, А.П., Жишкович, А.В., Волошиновський, А.С.: Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від

розміру наночастинок MeF_2 (Me = Ba , Ca , Sr). Вісник ЛНУ Сер. фіз. 50, 48–63 (2015)

98. Vistovskyy, V., Chornodolskyy, Y., Gloskovskii, A., Syrotyuk, S., Malyi, T., Chylii, M., Zhmurin, P., Gektin, A., Vasil'ev, A., Voloshinovskii, A.: Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size. Radiat. Meas. 90, 174–177. doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.010
99. Wang, Z., Xie, Y., Campbell, L.W., Gao, F., Kerisit, S.: Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators. J. Appl. Phys. 112, 014906 (2012). doi:10.1063/1.4736088
100. Wang, Z., Xie, Y., Cannon, B.D., Campbell, L.W., Gao, F., Kerisit, S.: Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl). J. Appl. Phys. 110, (2011). doi:10.1063/1.3632969
101. Gao, F., Campbell, L.W., Devanathan, R., Xie, Y., Corrales, L.R., Peurrung, A.J., Weber, W.J.: Monte Carlo method for simulating gamma-ray interaction with materials: A case study on Si. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 579, 292–296 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.063
102. Vistovskyy, V., Mitina, N., Shapoval, A., Malyy, T., Gektin, A., Konstantinova, T., Voloshinovskii, A., Zaichenko, A.: Luminescence properties of $LaPO_4$-Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template. In: Optical Materials. pp. 2066–2070 (2012)
103. Stryganyuk, G., Trots, D.M., Voloshinovskii, A., Shalapska, T., Zakordonskiy, V., Vistovskyy, V., Pidzyrailo, M., Zimmerer, G.: Luminescence of Ce^{3+} doped $LaPO_4$ nanophosphors upon Ce^{3+} 4f-5d and band-to-band excitation. J. Lumin. 128, 355–360 (2008)
104. Demkiv, T., Chylii, M., Vistovskyy, V., Zhyshkovych, A., Gloskovska, N., Rodnyi, P., Vasil'ev, A., Gektin, A., Voloshinovskii, A.: Intrinsic luminescence of SrF_2 nanoparticles. J. Lumin. 190, 10–15 (2017). doi:10.1016/j.jlumin.2017.05.036
105. Mysovsky, A., Radzhabov, E.: The refinement of self-trapped excitons structure in CaF_2 and SrF_2 crystals: An Ab initio study. In: IEEE Transactions on Nuclear Science. pp. 1200–1203 (2010)
106. Williams, R.T., Kabler, M.N., Hayes, W., Stott, J.P.: Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals. Phys. Rev. B. 14, 725–740 (1976). doi:10.1103/PhysRevB.14.725
107. Adair, M., Leung, C.H., Song, K.S.: Equilibrium configuration of the self-trapped exciton in CaF_2 and SrF_2, http://stacks.iop.org/0022-3719/18/i=28/a=003?key=crossref.3ea92f06ef2a8a68d3d7681637f4dccf, (1985)
108. Tanimura, K.: Femtosecond time-resolved spectroscopy of the formation of self-trapped excitons in CaF_2. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 63, 184303 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.184303
109. Williams, R.T., Song, K.S.: The self-trapped exciton. J. Phys. Chem. Solids. 51, 679–716 (1990). doi:10.1016/0022-3697(90)90144-5

110. Becker, J., Kirm, M., Kolobanov, V.N., Makhov, V.N.: Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals. Electrochem. Soc. Proc. 98–25, 415–420 (1998)
111. Blöchl, P.E.: Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B. 50, 17953–17979 (1994). doi:10.1103/PhysRevB.50.17953
112. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
113. Ernzerhof, M., Scuseria, G.E.: Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. J. Chem. Phys. 110, 5029–5036 (1999). doi:10.1063/1.478401
114. Jollet, F., Jomard, G., Amadon, B., Crocombette, J.P., Torumba, D.: Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism: Study of multiple minima for actinide oxides. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 80, 235109 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.235109
115. Novák, P., Kuneš, J., Chaput, L., Pickett, W.E.: Exact exchange for correlated electrons. Phys. Status Solidi Basic Res. 243, 563–572 (2006). doi:10.1002/pssb.200541371
116. Shirmane, L., Feldmann, C., Pankratov, V.: Comparing the luminescence processes of YVO_4:Eu and core-shell YVO_4@YF_3 nanocrystals with bulk-YVO_4:Eu. Phys. B Condens. Matter. 504, 80–85 (2017). doi:10.1016/j.physb.2016.10.007
117. http://www.surfacenet.de/yttrium-vanadate-yvo4.html
118. Mahata, M.K., Koppe, T., Kumar, K., Hofsäss, H., Vetter, U.: Demonstration of Temperature Dependent Energy Migration in Dual-Mode YVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+} Nanocrystals for Low Temperature Thermometry. Sci. Rep. 6, 36342 (2016). doi:10.1038/srep36342
119. Holzwarth, N.A.W., Tackett, A.R., Matthews, G.E.: A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: atompaw for generating atom-centered functions. Comput. Phys. Commun. 135, 329–347 (2001). doi:10.1016/S0010-4655(00)00244-7
120. Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P.M., Beuken, J.M., Bottin, F., Boulanger, P., Bruneval, F., Caliste, D., Caracas, R., Côté, M., Deutsch, T., Genovese, L., Ghosez, P., Giantomassi, M., Goedecker, S., Hamann, D.R., Hermet, P., Jollet, F., Jomard, G., Leroux, S., Mancini, M., Mazevet, S., Oliveira, M.J.T., Onida, G., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanese, G.M., Sangalli, D., Shaltaf, R., Torrent, M., Verstraete, M.J., Zerah, G., Zwanziger, J.W.: ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. Comput. Phys. Commun. 180, 2582–2615 (2009). doi:10.1016/j.cpc.2009.07.007
121. Gonze, X., Jollet, F., Abreu Araujo, F., Adams, D., Amadon, B., Applencourt, T., Audouze, C., Beuken, J.M., Bieder, J., Bokhanchuk, A., Bousquet, E., Bruneval, F., Caliste, D., Cï¿½tï¿½, M., Dahm, F., Da Pieve, F., Delaveau, M., Di Gennaro, M., Dorado, B., Espejo, C., Geneste, G., Genovese, L., Gerossier, A., Giantomassi, M., Gillet, Y., Hamann, D.R., He, L., Jomard, G., Laflamme Janssen, J., Le Roux, S., Levitt, A., Lherbier, A., Liu, F., Lukačević, I., Martin,

A., Martins, C., Oliveira, M.J.T., Poncï¿½, S., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanese, G.M., Romero, A.H., Rousseau, B., Rubel, O., Shukri, A.A., Stankovski, M., Torrent, M., Van Setten, M.J., Van Troeye, B., Verstraete, M.J., Waroquiers, D., Wiktor, J., Xu, B., Zhou, A., Zwanziger, J.W.: Recent developments in the ABINIT software package. Comput. Phys. Commun. 205, 106–131 (2016). doi:10.1016/j.cpc.2016.04.003

122. R. J. de Boor, C.: A Practical Guide to Splines. Springer (1980)
123. Kirkin, R., Mikhailin, V. V., Vasil'ev, A.N.: Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons. IEEE Trans. Nucl. Sci. 59, 2057–2064 (2012). doi:10.1109/TNS.2012.2194306
124. Lebret, J.B., Norton, M.G., Bahr, D.F., Field, D.P., Lynn, K.G.: Characterization of low angle grain boundaries in yttrium orthovanadate. J. Mater. Sci. 40, 3347–3353 (2005). doi:10.1007/s10853-005-0422-4
125. Wang, Z., Williams, R.T., Grim, J.Q., Gao, F., Kerisit, S.: Kinetic monte carlo simulations of excitation density dependent scintillation in CsI and CsI(Tl). Phys. Status Solidi Basic Res. 250, 1532–1540 (2013). doi:10.1002/pssb.201248587
126. Aleksandrov, Y.M., Makhov, V.N., Syrejshchikova, T.I., Yakimenko, M.N.: Exciton and electron-hole mechanisms for electronic excitation multiplication in alkaline earth fluoride crystals. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 261, 158–160 (1987). doi:10.1016/0168-9002(87)90588-2
127. Becker, J., Kirm, M., Kolobanov, V.N., Makhov, V.N., Kim, M., Kolobanov, V.N., Makhov, V.N., Mikhailin, V., Vasil'ev, A., Kirm, M., Kolobanov, V.N., Makhov, V.N.: Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals. Electrochem. Soc. Proc. 98–25, 415–420 (1998)
128. Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, В., Демків, Т., Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF_2 при рентгенівському збудженні. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 51, 68–76 (2016)
129. Латыпов, А.Ф.: Численные методы решения линейных интегральных уравнений Фредгольма и Вольтерра 1-го рода. In: Международная конференция «Обратные и некорректные задачи математической физики», посвященная 75-летию академика М.М.Лаврентьева. 20-25 августа 2007 г., Новосибирск, Россия (2007)
130. Тихонов, А.Н., Арсенин, В.Я.: Методы решения некорректных задач. М.: Наука (1979)
131. Kuo, H.K., De Angelis, R.J.: Characteristics of particle size distribution functions of a supported metal catalyst during sintering. J. Catal. 68, 203–208 (1981). doi:10.1016/0021-9517(81)90057-9
132. Демків, Т.М., Чилій, М.О., Дендебера, М.П., Пушак, А.С., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., Волошиновський, А.С.: Вплив температури на рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок CaF_2. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 53, 22–28 (2017)

133. Chylii, M., Demkiv, T., Vistovskyy, V., Malyi, T., Vasil'Ev, A., Voloshinovskii, A.: Quenching of exciton luminescence in SrF_2 nanoparticles within a diffusion model. J. Appl. Phys. 123, 034306 (2018). doi:10.1063/1.5005621
134. Головин, А.В., Захаров, М.С., Родный, П.А.: Механизм коротковолновой люминесценции фторида бария. Оптика и спектроскопия. 65, 176–180 (1988)
135. Александров, Ю.М., Махов, В.Н., Родный, П.А. Сырейщикова, Т.И., Якименко, М.Н.: Собственная люминесценция BaF2 при импульсном возбуждении синхротронным излучением. Физика твердого тела. 26, 2865–2867 (1984)
136. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Halyatkin, O.O., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Rodnyi, P.A., Vasil'ev, A.N., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: The luminescence of BaF2 nanoparticles upon high-energy excitation. J. Appl. Phys. 116, 054308 (2014). doi:10.1063/1.4892112
137. Antonyak, O.T., Vistovskyy, V. V, Zhyshkovych, A. V, Kravchuk, I.M.: Defect luminescence in CaF_2 nanoparticles. J. Lumin. 167, 249–253 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.041
138. Syrotyuk, S.V., Chornodolskyy, Y.M., Stryganyuk, G.B., Voloshinovskii, A.S., Rodnyi, P.A.: Electronic energy band parameters of CsCl evaluated on core Bloch states and plane waves. Radiat. Meas. 42, 723–726 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.014
139. Волошиновський, А.С., Родний, П.А.: Випромінювальні остовно-валентні переходи в широкощілинних діелектричних кристалах. Видавництво ЛНУ, Львів (2004)
140. Itoh, M., Ohno, N., Hashimoto, S.: Core-hole migration and relaxation effect in alkali halide excited by synchrotron radiation. Phys. Rev. Lett. 69, 1133–1136 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.69.1133
141. Terekhin, M.A., Vasil'ev, A.N., Kamada, M., Nakamura, E., Kubota, S.: Effect of quenching processes on the decay of fast luminescence from barium fluoride excited by VUV synchrotron radiation. Phys. Rev. B. 52, 3117–3121 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.52.3117
142. Kirikova, N.Y., Makhov, V.N.: Simulation of cross-luminescence excitation spectra of BaF2 and CsBr crystals. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 359, 354–356 (1995). doi:10.1016/0168-9002(94)01384-5
143. Chylii, M., Malyi, T., Rovetskyi, I., Demkiv, T., Vistovskyy, V., Rodnyi, P., Gektin, A.., Vasil'ev, A., Voloshinovskii, A.: Diffusion of 5p-holes in BaF_2 nanoparticles. Opt. Mater. (Amst). 91, 115–119 (2019). doi:10.1016/j.optmat.2019.03.011
144. Radzhabov, E.A., Nepomnyashchikh, A.I.: Slow components of decay in Ce-doped fluoride crystals. In: The Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 1999). pp. 357–362 (1999)
145. Srivastava, A.M., Setlur, A.A., Comanzo, H.A., Beers, W.W., Happek, U., Schmidt, P.: The influence of the Pr^{3+} $4f^15d^1$ configuration on the $^1S_0$ emission efficiency and lifetime in $LaPO_4$. Opt. Mater. (Amst). 33, 292–298 (2011).

doi:10.1016/j.optmat.2010.08.026
146. Shalapska, T., Stryganyuk, G.B., Gektin, A.V., Demchenko, P., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of Pr-concentrate polyphosphates doped with Ce^{3+} ions. In: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM-2010, 12–16 July 2010: book of abstracts. – Pecs (Hungary). p. B101 (2010)
147. Shalapska, T., Stryganyuk, G., Gektin, A., Demchenko, P., Voloshinovskii, A., Dorenbos, P.: Crystal structure and luminescence properties of $LiYP_4O_{12}:Ce^{3+}$ phosphor. J. Phys. Condens. Matter. 22, 485503 (2010). doi:10.1088/0953-8984/22/48/485503
148. Li, T., Zhou, C., Jiang, M.: UV absorption spectra of polystyrene. Polym. Bull. 25, 211–216 (1991). doi:10.1007/BF00310794
149. Demkiv, T.M., Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V.V., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4$-Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 120, (2016). doi:10.1063/1.4964334
150. UNU-WIDER: Pioneering Study Shows Richest Two Percent Own Half World Wealth. Radiation Research Society (2006)
151. Demkiv, T.M., Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Hevyk, V.B., Yakibchuk, P.M., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 847, 47–51 (2017). doi:10.1016/j.nima.2016.11.028
152. Laval, M., Moszynski, M., Allemand, R.: Barium Fluoride Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 206, 169–176 (1983)
153. Kubota, S., Kanai, N., Ruan, J.: Fine Structure of the Fast Luminescence Component from BaF_2 Crystal Excited by Fast Electrons. Phys. status solidi. 139, 635–639 (1987). doi:10.1002/pssb.2221390229
154. Родный, П.А.: Остовно-валентные переходы в широкозонных ионных кристаллах. Физика твердого тела. 34, 1975–1998 (1992)
155. Dorenbos, P., Visser, R., Dool, R., Andriessen, J., Van Eijk, C.W.E.: Suppression of self-trapped exciton luminescence in La^{3+}- and Nd^{3+}-doped BaF_2. J. Phys. Condens. Matter. 4, 5281–5290 (1992). doi:10.1088/0953-8984/4/23/005
156. Radzhabov, E.A., Shalaev, A., Nepomnyashikh, A.I.: Exciton luminescence suppression in BaF_2-LaF_3 solid solutions. Radiat. Meas. 29, 307–309 (1998). doi:10.1016/S1350-4487(98)00048-1
157. Kobayashi, M., Ishii, M., Krivandina, E.A., Litvinov, M.M., Peresypkin, A.I., Prokoshkin, Y.D., Rykalin, V.I., Sobolev, B.P., Takamatsu, K., Vasil'chenko, V.G.: Cerium fluoride, a highly radiation-resistive scintillator. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 302, 443–446 (1991). doi:10.1016/0168-9002(91)90357-V
158. Hamada, M.M.: Auger-free luminescence of the BaF_2:Sr, BaF_2:MgF_2 and CsBr:LiBr crystals under excitation of VUV photons and high-energy electrons.

Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 340, 524–539 (1994). doi:10.1016/0168-9002(94)90134-1

159. Демків, Т., Вістовський, В., Волошиновський, А., Заіченко, А., Мітіна, Н., Гектін, О.: Пластмасовий сцинтилятор. Пат. 127737 Україна на корисну модель МПК G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/203. № u201800201; ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 27.08.2018, Бюл. № 16. (2018)
160. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Gloskovskii, A., Gaba, V.: Spectral luminescence parameters of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in perovskite-like matrix. J. Phys. Condens. Matter. 13, 8207–8215 (2001). doi:10.1088/0953-8984/13/35/325
161. Demkiv, T.M., Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 810, 1–5 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.11.130
162. Демків, Т., Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 51, 52–61 (2016)
163. Ritchie, R.H., Tung, C.J., Anderson, V.E., Ashley, J.C.: Electron Slowing-Down Spectra in Solids. Radiat. Res. 64, 181 (1975). doi:10.2307/3574176
164. Kobayasi, T., Mroczkowski, S., Owen, J.F., Brixner, L.H.: Fluorescence lifetime and quantum efficiency for 5d → 4f transitions in Eu^{2+} doped chloride and fluoride crystals. J. Lumin. 21, 247–257 (1980). doi:10.1016/0022-2313(80)90004-6
165. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Electronic excitations in $LaPO_4$-Eu and $LaPO_4$-Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2011)
166. Vistovskyy, V. V, Zhyshkovych, A. V, Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V, Voloshinovskii, A.S.: Luminescence peculiarities of CaF_2 nanoparticles upon the high-energy excitation. HASYLAB Annu. Rep. (2011)
167. Pankratov, V., Popov, A.I., Shirmane, L., Kotlov, A., Feldmann, C.: $LaPO_4$:Ce,Tb and YVO_4:Eu nanophosphors: Luminescence studies in the vacuum ultraviolet spectral range. In: Journal of Applied Physics. p. 053522. American Institute of Physics (2011)
168. Чилій, М.О., Жишкович, А.В., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., Демків, Т.М., Волошиновський, А.С.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce різного розміру. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 52, 55–66 (2016)
169. Демків, Т., Вістовський, В., Жишкович, А., Васьків, А., Малий, Т., Чилій, М., Булик, Л.-І., Гектін, А., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 54, 65–78 (2017)
170. Moses, W.W., Derenzo, S.E.: Cerium fluoride, a new fast, heavy scintillator.

IEEE Trans. Nucl. Sci. 36, 173–176 (1989). doi:10.1109/23.34428
171. Волошиновський, А.С., Родный, П.А.: Рентгенолюминесценция и фотолюминесценция кристаллов CeF_3. Оптика и спектроскопия. 74, 137–140 (1993)
172. Kobayashi, M., Sakuragi, S.: Radiation damage of CsI(Tl) crystals above 103rad. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 254, 275–280 (1987). doi:10.1016/0168-9002(87)90675-9
173. Olson, C.G., Lynch, D.W.: Optical properties of single crystals of some rare-earth trifluorides , 5-34 eV. Phys. Rev. B. 18, 5740–5749 (1978)
174. Demkiv, T.M., Vistovskyy, V.V., Halyatkin, O.O., T., M., Yakibchuk, P.M., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF_3 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 908, 309–312 (2018). doi:10.1016/j.nima.2018.07.077
175. Chai, R., Lian, H., Li, C., Cheng, Z., Hou, Z., Huang, S., Lin, J.: In situ preparation and luminescent properties of CeF_3 and CeF_3:Tb^{3+}nanoparticles and transparent CeF_3:Tb^{3+}/PMMA nanocomposites in the visible spectral range. J. Phys. Chem. C. 113, 8070–8076 (2009). doi:10.1021/jp900269b
176. Kerisit, S., Rosso, K.M., Cannon, B.D., Gao, F., Xie, Y.: Computer simulation of the light yield nonlinearity of inorganic scintillators. J. Appl. Phys. 105, (2009). doi:10.1063/1.3143786
177. Oliveira, J., Martins, P.M., Martins, P., Correia, V., Rocha, J.G., Lanceros-Mendez, S.: Gd_2O_3:Eu^{3+}/PPO/POPOP/PS composites for digital imaging radiation detectors. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 121, 581–587 (2015). doi:10.1007/s00339-015-9435-2
178. https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ComTab/polystyrene.html
179. Sahi, S., Chen, W., Jiang, K.: Luminescence enhancement of PPO/PVT scintillators by CeF_3 nanoparticles. J. Lumin. 159, 105–109 (2015). doi:10.1016/j.jlumin.2014.11.004
180. Lecoq, P., Gektin, A., Korzhik, M.: Scintillation and Inorganic Scintillators. In: Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering. pp. 1–41 (2017)
181. Transactions, E.C.S., Society, T.E.: VUV Luminescence Due to 5d – 4f Transitions in Gd^{3+} and Lu^{3+} Ions Doped into Fluoride Crystals. ECS Trans. 11, 1–10 (2008). doi:10.1186/1479-5868-11-3
182. Wang, Y.H., Endo, T., Guo, X., Murakami, Y., Ushirozawa, M.: Identification of charge-transfer transition between Gd^{3+} to O^{2-} in gadolinium-containing oxide phosphors in VUV region. J. Soc. Inf. Disp. 12, 495 (2004). doi:10.1889/1.1847753
183. Ryba-Romanowski, W., Gołvab, S., Dominiak-Dzik, G., Solarz, P.: Eu3+ luminescence and Gd^{3+} - Eu^{3+} energy transfer in $K5Li_2GdF_{10}$:Eu^{3+}. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 74, 581–586 (2002). doi:10.1007/s003390100917
184. Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., Dorenbos, P., Lecoq, P., Nikl, M., Vasil'Ev, A.N., Yoshikawa, A., Zhu, R.Y.: Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. IEEE Trans. Nucl. Sci. 65, 1977–1997

(2018). doi:10.1109/TNS.2018.2840160
185. Chylii, M., Malyi, T., Demkiv, T., Chornodolskyy, Y., Vas'kiv, A., Syrotyuk, S., Vistovsky, V., Voloshinovskii, A.: The influence of nanoparticle sizes on the X-ray excited luminescence intensity in YVO_4:Eu. J. Phys. Stud. 22, (2018). doi:10.30970/jps.22.1301
186. Cherepy, N.J., Hull, G., Drobshoff, A.D., Payne, S.A., Van Loef, E., Wilson, C.M., Shah, K.S., Roy, U.N., Burger, A., Boatner, L.A., Choong, W.S., Moses, W.W.: Strontium and barium iodide high light yield scintillators. Appl. Phys. Lett. 92, 083508 (2008). doi:10.1063/1.2885728
187. Liu, C., Hajagos, T.J., Kishpaugh, D., Jin, Y., Hu, W., Chen, Q., Pei, Q.: Synthesis of transparent nanocomposite monoliths for gamma scintillation. Presented at the August 26 (2015)
188. Voloshinovskii, A., Vistovskyy, V., Demkiv, T., Halyatkin, O., Malyi, T., Gektin, A.: Nanocomposite polymer scintillator materials materials. 10th Int. Conf. Lumin. Detect. Transform. Ioniz. Radiat. LUMDETR 2018 – 9-14 Sept. 2018, Prague, Czech Repub. 35 (2018)
189. Демків, Т.М., Галяткін, О.О., Чилій, М.О., Малий, Т., Вістовський, В.М., Булик, Л.І., Демків, Л.С., Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu. Журн. фіз. досл. 22, 4301 (2018). doi:10.30970/jps.22.4301
190. Демків, Т., Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський, А.: Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 50, 120–129 (2015)
191. Prymak, M. V., Azhniuk, Y.M., Zvenigorodsky, V. V., Krasilinets, V.M., Rayevska, O.E., Stroyuk, O.L., Gomonnai, A. V., Zahn, D.R.T.: Photoluminescence of X-ray irradiated CdSe nanocrystals embedded in dielectric matrices. Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 210, 1115–1120 (2013). doi:10.1002/pssa.201228793
192. Stoumpos, C.C., Malliakas, C.D., Kanatzidis, M.G.: Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. Inorg. Chem. 52, 9019–9038 (2013). doi:10.1021/ic401215x
193. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M.I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C.H., Yang, R.X., Walsh, A., Kovalenko, M. V.: Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. Nano Lett. 15, 3692–3696 (2015). doi:10.1021/nl5048779
194. Bekenstein, Y., Koscher, B.A., Eaton, S.W., Yang, P., Alivisatos, A.P.: Highly Luminescent Colloidal Nanoplates of Perovskite Cesium Lead Halide and Their Oriented Assemblies. J. Am. Chem. Soc. 137, 16008–16011 (2015). doi:10.1021/jacs.5b11199
195. Brandt, R.E., Stevanović, V., Ginley, D.S., Buonassisi, T.: Identifying defect-tolerant semiconductors with high minority-carrier lifetimes: Beyond hybrid lead halide perovskites. MRS Commun. 5, 265–275 (2015).

doi:10.1557/mrc.2015.26
196. Zhang, J., Yang, X., Deng, H., Qiao, K., Farooq, U., Ishaq, M., Yi, F., Liu, H., Tang, J., Song, H.: Low-Dimensional Halide Perovskites and Their Advanced Optoelectronic Applications. Springer Berlin Heidelberg (2017)
197. Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., Miyasaka, T.: Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. J. Am. Chem. Soc. 131, 6050–6051 (2009). doi:10.1021/ja809598r
198. Kovalenko, M. V., Bodnarchuk, M.I.: Lead Halide Perovskite Nanocrystals: From Discovery to Self-assembly and Applications. Chim. Int. J. Chem. 71, 461–470 (2017). doi:10.2533/chimia.2017.461
199. Guria, A.K., Dutta, S.K., Adhikari, S. Das, Pradhan, N.: Doping Mn2+ in Lead Halide Perovskite Nanocrystals: Successes and Challenges, http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenergylett.7b00177, (2017)
200. D'Innocenzo, V., Srimath Kandada, A.R., De Bastiani, M., Gandini, M., Petrozza, A.: Tuning the light emission properties by band gap engineering in hybrid lead halide perovskite. J. Am. Chem. Soc. 136, 17730–17733 (2014). doi:10.1021/ja511198f
201. Dou, L., Yang, Y.M., You, J., Hong, Z., Chang, W.H., Li, G., Yang, Y.: Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. Nat. Commun. 5, 5404 (2014). doi:10.1038/ncomms6404
202. Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.B., Duan, H.S., Hong, Z., You, J., Liu, Y., Yang, Y.: Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. Science (80-.). 345, 542–546 (2014). doi:10.1126/science.1254050
203. Bi, D., Yi, C., Luo, J., Décoppet, J.D., Zhang, F., Zakeeruddin, S.M., Li, X., Hagfeldt, A., Grätzel, M.: Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. Nat. Energy. 1, 16142 (2016). doi:10.1038/nenergy.2016.142
204. Snaith, H.J.: Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells, http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz4020162, (2013)
205. He, M., Li, B., Cui, X., Jiang, B., He, Y., Chen, Y., O'Neil, D., Szymanski, P., Ei-Sayed, M.A., Huang, J., Lin, Z.: Meniscus-assisted solution printing of large-grained perovskite films for high-efficiency solar cells. Nat. Commun. 8, 16045 (2017). doi:10.1038/ncomms16045
206. Stranks, S.D., Snaith, H.J.: Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices, http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25947963, (2015)
207. Song, J., Li, J., Li, X., Xu, L., Dong, Y., Zeng, H.: Quantum Dot Light-Emitting Diodes Based on Inorganic Perovskite Cesium Lead Halides (CsPbX3). Adv. Mater. 27, 7162–7167 (2015). doi:10.1002/adma.201502567
208. Li, G., Tan, Z.K., Di, D., Lai, M.L., Jiang, L., Lim, J.H.W., Friend, R.H., Greenham, N.C.: Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix, http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25710194, (2015)
209. Nan, W., Niu, Y., Qin, H., Cui, F., Yang, Y., Lai, R., Lin, W., Peng, X.: Crystal structure control of zinc-blende CdSe/CdS core/shell nanocrystals: Synthesis and structure-dependent optical properties. J. Am. Chem. Soc. 134, 19685–

19693 (2012). doi:10.1021/ja306651x
210. Němec, P., Malý, P.: Temperature dependence of coherent phonon dephasing in $CsPbCl_3$ nanocrystals. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 72, 235324 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.72.235324
211. de Mello Donegá, C., Bode, M., Meijerink, A.: Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. Phys. Rev. B. 74, 085320 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.085320
212. Biadala, L., Liu, F., Tessier, M.D., Yakovlev, D.R., Dubertret, B., Bayer, M.: Recombination dynamics of band edge excitons in quasi-two-dimensional cdse nanoplatelets. Nano Lett. 14, 1134–1139 (2014). doi:10.1021/nl403311n
213. Nirmal, M., Norris, D.J., Kuno, M., Bawendi, M.G., Efros, A.L., Rosen, M.: Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots. Phys. Rev. Lett. 75, 3728–3731 (1995). doi:10.1103/PhysRevLett.75.3728
214. Labeau, O., Tamarat, P., Lounis, B.: Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single [Formula presented] Quantum Dots. Phys. Rev. Lett. 90, 4 (2003). doi:10.1103/PhysRevLett.90.257404
215. Canneson, D., Shornikova, E. V., Yakovlev, D.R., Rogge, T., Mitioglu, A.A., Ballottin, M. V., Christianen, P.C.M., Lhuillier, E., Bayer, M., Biadala, L.: Negatively Charged and Dark Excitons in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals Revealed by High Magnetic Fields. Nano Lett. 17, 6177–6183 (2017). doi:10.1021/acs.nanolett.7b02827
216. Swarnkar, A., Chulliyil, R., Ravi, V.K., Irfanullah, M., Chowdhury, A., Nag, A.: Colloidal $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals: Luminescence beyond Traditional Quantum Dots. Angew. Chemie - Int. Ed. 54, 15424–15428 (2015). doi:10.1002/anie.201508276
217. Chirvony, V.S., González-Carrero, S., Suárez, I., Galian, R.E., Sessolo, M., Bolink, H.J., Martínez-Pastor, J.P., Pérez-Prieto, J.: Delayed Luminescence in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. J. Phys. Chem. C. 121, 13381–13390 (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.7b03771
218. Nikl, M., Nitsch, K., Polak, K., Pazzi, G.P., Fabeni, P., Citrin, D.S., Gurioli, M.: Optical properties of the Pb^{2+}-based aggregated phase in a CsCl host crystal: Quantum-confinement effects. Phys. Rev. B. 51, 5192–5199 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.51.5192
219. Демків, Т.: Люмінесцентні характеристики нанокристалів $CsPbCl_3$, вкраплених у діелектричну матрицю CsCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 47, 151–158 (2012)
220. Sun, H., Yang, Z., Wei, M., Sun, W., Li, X., Ye, S., Zhao, Y., Tan, H., Kynaston, E.L., Schon, T.B., Yan, H., Lu, Z.H., Ozin, G.A., Sargent, E.H., Seferos, D.S.: Chemically Addressable Perovskite Nanocrystals for Light-Emitting Applications. Adv. Mater. 29, 1701153 (2017). doi:10.1002/adma.201701153
221. Raja, S.N., Bekenstein, Y., Koc, M.A., Fischer, S., Zhang, D., Lin, L., Ritchie, R.O., Yang, P., Alivisatos, A.P.: Encapsulation of Perovskite Nanocrystals into Macroscale Polymer Matrices: Enhanced Stability and Polarization. ACS Appl. Mater. Interfaces. 8, 35523–35533 (2016). doi:10.1021/acsami.6b09443

222. Li, X., Ibrahim Dar, M., Yi, C., Luo, J., Tschumi, M., Zakeeruddin, S.M., Nazeeruddin, M.K., Han, H., Grätzel, M.: Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides. Nat. Chem. 7, 703–711 (2015). doi:10.1038/nchem.2324
223. Ye, M., He, C., Iocozzia, J., Liu, X., Cui, X., Meng, X., Rager, M., Hong, X., Liu, X., Lin, Z.: Recent advances in interfacial engineering of perovskite solar cells, http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=37/a=373002?key=crossref.a383af6b77bccc82fa627b3f95bfae8c, (2017)
224. He, M., Pang, X., Liu, X., Jiang, B., He, Y., Snaith, H., Lin, Z.: Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells. Angew. Chemie - Int. Ed. 55, 4280–4284 (2016). doi:10.1002/anie.201600702
225. Fakharuddin, A., Di Giacomo, F., Palma, A.L., Matteocci, F., Ahmed, I., Razza, S., D'Epifanio, A., Licoccia, S., Ismail, J., Di Carlo, A., Brown, T.M., Jose, R.: Vertical TiO_2 Nanorods as a Medium for Stable and High-Efficiency Perovskite Solar Modules. ACS Nano. 9, 8420–8429 (2015). doi:10.1021/acsnano.5b03265
226. Li, Z., Kong, L., Huang, S., Li, L.: Highly Luminescent and Ultrastable $CsPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots Incorporated into a Silica/Alumina Monolith. Angew. Chemie - Int. Ed. 56, 8134–8138 (2017). doi:10.1002/anie.201703264
227. Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.: Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature. 499, 316–319 (2013). doi:10.1038/nature12340
228. Palazon, F., Akkerman, Q.A., Prato, M., Manna, L.: X-ray lithography on perovskite nanocrystals films: From patterning with anion-exchange reactions to enhanced stability in air and water. ACS Nano. 10, 1224–1230 (2016). doi:10.1021/acsnano.5b06536
229. Li, G., Rivarola, F.W.R., Davis, N.J.L.K., Bai, S., Jellicoe, T.C., De La Peña, F., Hou, S., Ducati, C., Gao, F., Friend, R.H., Greenham, N.C., Tan, Z.K.: Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Diodes Enabled by a Universal Crosslinking Method. Adv. Mater. 28, 3528–3534 (2016). doi:10.1002/adma.201600064
230. Meyns, M., Perálvarez, M., Heuer-Jungemann, A., Hertog, W., Ibáñez, M., Nafria, R., Genç, A., Arbiol, J., Kovalenko, M. V., Carreras, J., Cabot, A., Kanaras, A.G.: Polymer-Enhanced Stability of Inorganic Perovskite Nanocrystals and Their Application in Color Conversion LEDs. ACS Appl. Mater. Interfaces. 8, 19579–19586 (2016). doi:10.1021/acsami.6b02529
231. Wang, Y., He, J., Chen, H., Chen, J., Zhu, R., Ma, P., Towers, A., Lin, Y., Gesquiere, A.J., Wu, S.-T., Dong, Y.: Ultrastable, Highly Luminescent Organic-Inorganic Perovskite-Polymer Composite Films. Adv. Mater. 28, 10710–10717 (2016). doi:10.1002/adma.201603964
232. Zhou, Q., Bai, Z., Lu, W.G., Wang, Y., Zou, B., Zhong, H.: In Situ Fabrication of Halide Perovskite Nanocrystal-Embedded Polymer Composite Films with

Enhanced Photoluminescence for Display Backlights. Adv. Mater. 28, 9163–9168 (2016). doi:10.1002/adma.201602651

233. Ling, Y., Tian, Y., Wang, X., Wang, J.C., Knox, J.M., Perez-Orive, F., Du, Y., Tan, L., Hanson, K., Ma, B., Gao, H.: Enhanced Optical and Electrical Properties of Polymer-Assisted All-Inorganic Perovskites for Light-Emitting Diodes. Adv. Mater. 28, 8983–8989 (2016). doi:10.1002/adma.201602513
234. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Gloskovskii, A., Garapyn, I.: The spectral luminescence characteristics of $RbPbCl_3$:Cs crystals in the 4-20 eV region. Phys. Status Solidi Basic Res. 236, 687–693 (2003). doi:10.1002/pssb.200301516
235. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Gloskovskii, A., Zazubovich, S.: Luminescence of $CsPbCl_3$ microcrystals dispersed in $PbCl_2$:Cs crystals studied under high-energy excitation. J. Lumin. 97, 198–204 (2002). doi:10.1016/S0022-2313(02)00224-7
236. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Khapko, Z.A., Demkiv, T.M., Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped Sr-containing aggregates embedded in KCl matrix. Hasylab Annu. Rep. (2012)
237. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Demkiv, T.M., Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+}-doped Me-containing aggregates (Me=Ca, Sr, Ba) in KI matrix. Hasylab Annu. Rep. (2012)
238. Demkiv, T., Vistovskyy, V., Savchyn, P., Stryganyuk, G., Voloshinovskii, A., Demkiv, L.: Formation of La-containing microcrystals in KCl and NaCl matrices. Funct. Mater. 16, 225–229 (2009)
239. Myagkota, S. V., Pushak, A.S., Stryganyuk, G.B., Demkiv, T.M., Demkiv, L.S.: Spectral-kinetic luminescent characteristics of CsI-Ba single crystals. Phys. Status Solidi Basic Res. 247, 393–397 (2010). doi:10.1002/pssb.200945191
240. Selling, J., Birowosuto, M.D., Dorenbos, P., Schweizer, S.: Europium-doped barium halide scintillators for X-ray and γ-ray detections. J. Appl. Phys. 101, 034901 (2007). doi:10.1063/1.2432306
241. Pushak, A.S.S., Vistovskyy, V.V. V., Myagkota, S.V., Demkiv, T.M.M., Antonyak, O.T.T., Dacyuk, J.R.R., Savchyn, P.V. V., Voloshinovskii, A.S.S., Pushak, A.S.S., Vistovskyy, V.V. V., Myagkota, S.V., Demkiv, T.M.M., Antonyak, O.T.T., Dacyuk, J.R.R., Savchyn, P.V. V., Myagkpta, S. V., Demkiv, T.M.M., Antonyak, O.T.T., Dacyuk, J.R.R., Savchyn, P.V. V., Voloshinovskii, A.S.S.: Luminescence properties of $SrCl_2$-Eu microcrystals embedded in NaCl host. Funct. Mater. 17, 294–300 (2010)
242. Vistovskyy, V. V, Savchyn, P. V, Stryganyuk, G.B., Voloshinovskii, A.S., Pidzyrailo, M.S.: Luminescence of Ce doped $LaCl_3$ microcrystals incorporated into a single-crystalline NaCl host. J. Phys. Condens. Matter. 20, 325218 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/32/325218
243. Savchyn, P.V., Vistovskyy, V.V., Voloshinovskii, A.S., Pushak, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped $LaCl_3$ microcrystals embedded into a NaCl host. HASYLAB Annu. Rep. (2010)

244. Vistovskiĭ, V. V., Pushak, A.S., Myagkota, S. V., Demkiv, T.M., Voloshinovskiĭ, A.S., Rodnyi, P.A.: Luminescence properties of $LaBr_3$:Ce microcrystals dispersed in NaBr matrix. Opt. Spectrosc. 109, 352–357 (2010). doi:10.1134/S0030400X10090079
245. Vistovskyy, V.V., Stryganyuk, G.B., Pidzyrailo, M.S., Voloshinovskii, A.S., Antonyak, O.T., Pashuk, I.P.: Luminescence of LaI_3–Ce microcrystals embedded in NaI host. HASYLAB Annu. Rep. 685–686 (2007)
246. Savchyn, P. V., Vistovskyy, V. V., Pushak, A.S., Voloshinovskii, A.S., Gektin, A. V., Pankratov, V., Popov, A.I.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Synchrotron radiation studies on luminescence of Eu^{2+}-doped $LaCl_3$ microcrystals embedded in a NaCl matrix. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 274, 78–82 (2012). doi:10.1016/j.nimb.2011.11.024
247. Pushak, A., Vistovskyy, V., Voloshinovskii, A., Savchyn, P., Antonyak, O., Demkiv, T., Dacyuk, Y., Myagkota, S., Gektin, A.: Luminescent properties of $BaCl_2$-Eu microcrystals embedded in a CsI matrix. Radiat. Meas. 56, 402–406 (2013). doi:10.1016/j.radmeas.2013.01.071
248. Демків, Т., Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 48, 173–179 (2014)
249. Демків, Т., Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях CsI та KCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 48, 173–179 (2013)
250. Венгренович, Р.Д., Иванский, Б.В., Москалюк, А.В.: Обобщенное распределение Лифшица-Слезова-Вагнера. Журнал Экспериментальной и теоретической физики. 131, 1040–1047 (2007)
251. Collection of Phase Diagrams, http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?xlabel=&ylabel=&maxx=1&minx=0&maxy=1200&miny=0&calc=1&file=LaCl3-NaCl.jpg&y=&cat=sa&dir=FTsalt&lang=&type=b&coords=?146,71
252. Хачатурян А. Г.: Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Москва : Наука (1974)
253. Seifert, H.J., Fink, H., Thiel, G.: Thermodynamic properties of double chlorides in the systems $ACl/LaCl_3$(A ≡ Na, K, Rb, Cs). J. Less-Common Met. 110, 139–147 (1985). doi:10.1016/0022-5088(85)90315-7
254. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. Т.1. /Гл. ред. Барьяхтар В.Г. - Киев: Наукова думка (1996)
255. Никольский, Б.П.: Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Ленинград : Химия (1987)
256. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я.: Краткий химический справочник. Ленинград: Изд-во: Химия (1978)
257. Волошиновский, А.С., Михайлик, В.Б., Мягкота, С.В., та ін.: Электронные состояния и люминесцентные свойства кристалла $CsSnBr_3$. Оптика и спектроскопия. 4, 902–904 (1992)

258. Clark, S.J., Flint, C.D., Donaldson, J.D.: Luminescence and electrical conductivity of $CsSnBr_3$ and related phases. J. Phys. Chem. Solids. 42, 133–135 (1981). doi:10.1016/0022-3697(81)90072-X
259. Parry, D.E., Tricker, M.J., Donaldson, J.D.: The electronic structure of $CsSnBr_3$ and related trihalides; Studies using XPS and band theory. J. Solid State Chem. 28, 401–408 (1979). doi:10.1016/0022-4596(79)90092-6
260. Andrews, R.H., Clark, S.J., Donaldson, J.D.: Solid-state propertis of materials of the type Cs_4MX_6 (where M = Sn or Pb and X = Cl or Br). J. Chem. Soc. 4, 767–770 (1983)
261. Andrews, R.H., Clark, S.J., Donaldson, J.D., Dewan, J.C., Silver, J.: Solid-state properties of materials of the type Cs_4MX_6 (where M = Sn or Pb and X = Cl or Br). J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 0, 767–770 (1983). doi:10.1039/DT9830000767
262. Мягкота, С.В., Савчин, П.В., Волошиновский, А.С., Демкив, Т.М., Бойко, Я.В., Вус, Р.С., Демкив, Л.С.: Люминесцентные свойства фазы $CsSnBr_3$ в метастабильном Cs_4SnBr_6. Физика твердого тела. 50, 1416–1419 (2008)
263. Savchyn, P. V., Myagkota, S. V., Voloshinovskii, A.S., Demkiv, T.M., Datsjuk, J.R.: Luminescent properties of Sn-based microcrystals embedded in CsBr matrix. Radiat. Meas. 42, 697–700 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.069
264. Демків, Т.М., Мягкота, С.В., Дацюк, Ю.Р., Волошиновський, А.С., Савчин, П.В., Демків, Л.С.: Люмінесцентний матеріал. Пат. 25742 Україна на корисну модель, МПК C09K 11/00, G01T 1/28, G21H 3/00; заявник ЛНУ імені Івана Франка – № u200701472; заявл 12.02.2007; опубл 27.08.2007,. Бюл 13, 1–6 (2007)
265. Волошиновский, А.С., Михайлик, В.Б., Родный, П.А., Пидзырайло, С.Н.: Остовно-валентная люминесценция в кристаллах на основе CsBr. Физика твердого тела. 34, 681–685 (1992)
266. Zazubovich, S.: Polarization spectroscopy of ns2 impurity ions in alkali halides. Int. J. Mod. Phys. B. 08, 985–1031 (1994). doi:10.1142/S0217979294000506
267. Aceves, R., Babin, V., Flores, M.B., Fabeni, P., Mihokova, E., Nikl, M., Nitsch, K., Pazzi, G.P., Salas, R.P., Zazubovich, N., Zazubovich, S.: Relaxed excited states origin and structure in lead-doped caesium bromide. Phys. Status Solidi Basic Res. 223, 745–756 (2001). doi:10.1002/1521-3951(200102)223:3<745::AID-PSSB745>3.0.CO;2-C
268. Jacobs, P.W.M.: Alkali halide crystals containing impurity ions with the ns^2 ground-state electronic configuration. J. Phys. Chem. Solids. 52, 35–67 (1991). doi:10.1016/0022-3697(91)90059-9
269. Voloshinovskii, A., Zazubovich, S., Stryganyuk, G., Pashuk, I.: Luminescence of CsBr:Tl crystals under synchrotron excitation. J. Lumin. 111, 9–15 (2005). doi:10.1016/j.jlumin.2004.06.001
270. Savchyn, P.V., Myagkota, S.V., Stryganyuk, G.B., Demkiv, T.M., Datsjuk, J.R., Vus, R.B., Demkiv, L.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of Sn-containing microcrystals in CsBr:Sn crystal. Ukr. J. Phys. Opt. 9, (2008). doi:10.3116/16091833/9/4/209/2008
271. Ekimov, A.I., Efros, A.L., Onushchenko, A.A.: Quantum Size Effect in Semiconductor Mircrocrystals. Solid State Commun. 56, 921–924 (1985).

doi:10.1016/S0038-1098(85)80025-9
272. Aceves, R., Babin, V., Flores, M.B., Fabeni, P., Maaroos, A., Nikl, M., Nitsch, K., Pazzi, G.P., Salas, R.P., Sildos, I., Zazubovich, N., Zazubovich, S.: Spectroscopy of $CsPbBr_3$ quantum dots in CsBr:Pb crystals. J. Lumin. 93, 27–41 (2001). doi:10.1016/S0022-2313(01)00175-2
273. Myagkota, S., Gloskovskii, A., Gladyshevskii, R., Voloshinovskii, A.: Luminescent kinetic characteristics of $CsPbCl_3$ aggregates dispersed in $Rb_{1-x}Cs_xCl$ (x=0.05-0.2) matrices. Condens. Matter Phys. 6, 325 (2003). doi:10.5488/CMP.6.2.325
274. Myagkota, S.V.: X-Ray Luminescence Spectral of Pb^{2+} Aggregates in CsX (X=Cl, Br) Crystals. Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk. 87, 290–294 (1999)
275. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Gloskovskii, A., Zazubovich, S.: Luminescence of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in a CsCl crystal under high-energy excitation. Phys. Status Solidi Basic Res. 225, 257–264 (2001). doi:10.1002/(SICI)1521-3951(200105)225:1<257::AID-PSSB257>3.0.CO;2-H
276. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Garapyn, I., Stryganyuk, G., Rodnyi, P., Van Eijk, C.W.E.: Optical properties of Pb-based aggregated phases in CsBr crystal. J. Lumin. 111, 47–51 (2005). doi:10.1016/j.jlumin.2004.06.003
277. Thomas JÜSTEL, C.F.: Patent US 20070274909 A1Radiation therapy and medical imaging using uv emitting nanoparticles, (2004)
278. Morgan, N.Y., Kramer-Marek, G., Smith, P.D., Camphausen, K., Capala, J.: Nanoscintillator conjugates as photodynamic therapy-based radiosensitizers: calculation of required physical parameters. Radiat. Res. 171, 236–44 (2009). doi:10.1667/RR1470.1
279. Huang, H., Chen, B., Wang, Z., Hung, T.F., Susha, A.S., Zhong, H., Rogach, A.L.: Water resistant CsPbX3nanocrystals coated with polyhedral oligomeric silsesquioxane and their use as solid state luminophores in all-perovskite white light-emitting devices. Chem. Sci. 7, 5699–5703 (2016). doi:10.1039/c6sc01758d
280. Волошиновський, А.С., Михайлик, В.Б., М'ягкота, С.В., Підзирайло, М.С., Пашук, І.П.: Екситонна люмінесценція іонних напівпровідників $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, J). Український фізичний журнал. 38, 1012–1015 (1993)
281. Li, X., Wu, Y., Zhang, S., Cai, B., Gu, Y., Song, J., Zeng, H.: CsPbX3Quantum Dots for Lighting and Displays: Roomerature Synthesis, Photoluminescence Superiorities, Underlying Origins and White Light-Emitting Diodes. Adv. Funct. Mater. 26, 2435–2445 (2016). doi:10.1002/adfm.201600109
282. Yuan, X., Jing, P., Li, J., Wei, M., Hua, J., Zhao, J., Tian, L., Li, J.: Temperature-dependent photoluminescence of inorganic perovskite nanocrystal films. RSC Adv. 6, 78311–78316 (2016). doi:10.1039/c6ra17008k
283. Zimmerer, G.: Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB. Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 308, 178–186 (1991). doi:10.1016/0168-9002(91)90620-6
284. Plekhanov, V.G.: Lead halides: Electronic properties and applications, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642503000495, (2004)

285. Kink, R., Avarmaa, T., Kisand, V., Löhmus, A., Kink, I., Martinson, I.: Luminescence of cation excitons in $PbCl_2$ and $PbBr_2$ crystals in a wide excitation VUV region. J. Phys. Condens. Matter. 10, 693–700 (1998). doi:10.1088/0953-8984/10/3/020
286. Демків, Т., Вістовський, В. Волошиновський, А., М'ягкота, С., Малий, Т., Пушак, А., Заіченко, О., Мітіна, Н., Шаповал, О.: Полімерний сцинтилятор. Пат. 126248 Україна на корисну модель, МПК G01K 11/30 (2006.01), G01K 11/00. № u201800200; заявники ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. – заявл. 05.01.2018 опубл 11.06.2018, Бюл. № 11. (2018)
287. Sebastian, M., Peters, J.A., Stoumpos, C.C., Im, J., Kostina, S.S., Liu, Z., Kanatzidis, M.G., Freeman, A.J., Wessels, B.W.: Excitonic emissions and above-band-gap luminescence in the single-crystal perovskite semiconductors $CsPbBr_3$ and $CsPbCl_3$. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 92, 235210 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.235210
288. Wei, K., Xu, Z., Chen, R., Zheng, X., Cheng, X., Jiang, T.: Temperature-dependent excitonic photoluminescence excited by two-photon absorption in perovskite $CsPbBr_3$ quantum dots. Opt. Lett. 41, 3821 (2016). doi:10.1364/OL.41.003821
289. Cha, J.H., Han, J.H., Yin, W., Park, C., Park, Y., Ahn, T.K., Cho, J.H., Jung, D.Y.: Photoresponse of $CsPbBr_3$ and Cs_4PbBr_6 Perovskite Single Crystals. J. Phys. Chem. Lett. 8, 565–570 (2017). doi:10.1021/acs.jpclett.6b02763
290. Kitaura, M., Nakagawa, H.: Self-trapped exciton and recombination luminescence in $PbCl_2$, $PbBr_2$ and their mixed crystals. J. Lumin. 72–74, 883–884 (1997). doi:10.1016/S0022-2313(96)00273-6
291. Zhydachevskii, Y., Galanciak, D., Kobyakov, S., Berkowski, M., Kamińska, A., Suchocki, A., Zakharko, Y., Durygin, A.: Photoluminescence studies of Mn^{4+} ions in $YAlO_3$ crystals at ambient and high pressure. J. Phys. Condens. Matter. 18, 11385–11396 (2006). doi:10.1088/0953-8984/18/49/028
292. Levchuk, I., Herre, P., Brandl, M., Osvet, A., Hock, R., Peukert, W., Schweizer, P., Spiecker, E., Batentschuk, M., Brabec, C.J.: Ligand-assisted thickness tailoring of highly luminescent colloidal $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Br and I) perovskite nanoplatelets. Chem. Commun. 53, 244–247 (2017). doi:10.1039/c6cc09266g
293. Demkiv, T.M., Myagkota, S. V., Malyi, T., Pushak, A.S., Vistovskyy, V. V., Yakibchuk, P.M., Shapoval, O. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of $CsPbBr_3$ nanocrystals dispersed in a polymer matrix. J. Lumin. 198, 103–107 (2018). doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021

ДОДАТКИ

Додаток А. Методики досліджень.

А.1. Методика досліджень люмінесцентних параметрів за оптичного та рентгенівського збудження

Вимірювання спектрів люмінесценції і кінетики загасання люмінесценції за імпульсного збудження рентгенівськими квантами проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-12 та МДР-2. Дана установка дозволяла проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання у часовому інтервалі 10^{-9}-10^{-6} с та в спектральному діапазоні 200-700 нм. Схема установки приведена на рис. А.1.

Імпульсне джерело рентгенівських квантів сконструйоване на базі трьохелектродної трубки РТИ-0,05, яка працює в режимі закороченої на катод сітки. Трубка генерує рентгенівські імпульси тривалістю 1,5-10 нс за частоти їх повторення до 100 кГц при поданні на: катод пускових імпульсів амплітудою від 0 до 200 В; на анод трубки – напруги U = 35-40 кВ за середнього струму до 100 мкА. Такі параметри імпульсного рентгенівського джерела давали змогу вимірювати кінетику загасання люмінесценції, та спектри люмінесценції з часовим розділенням.

Реєстрацію люмінесценції здійснювали спеціально відібраними для забезпечення необхідних характеристик фотопомножувачами “ФЕУ-100”, які можуть працювати в режимі ліку одиночних фотонів. Підбором фотоелектричних помножувачів “ФЕУ-100” та вибором відповідної напруги на їх аноді досягали наступних параметрів: час D_t, протягом якого електрони проходять від катода до анода дорівнював 0,4 нс, тривалість фронту наростання сигналу t = 1,5 нс.

Пусковий імпульс та ”Старт”-імпульс на рентгенівську трубку подаються одночасно через схему часової прив’язки на перетворювач час-амплітуда, функцією якого є запуск процесу лінійного збільшення напруги на виході. Крім того ”Стоп”-імпульс з фотоелектронного помножувача (ФЕП), через схему часової прив’язки

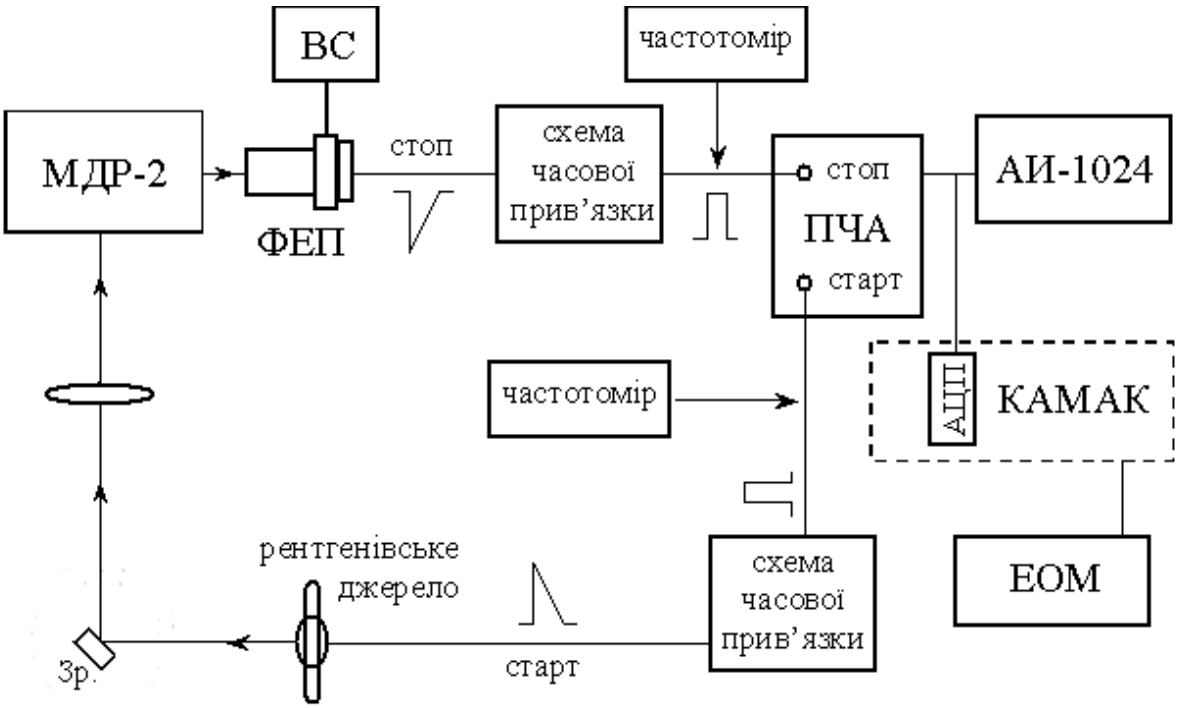


Рисунок А.1. Схема установки для вимірювання кінетики загасання та спектрів рентгенолюмінесценції з часовим розділенням. МДР-12 –світлосильний монохроматор, ПЧА – перетворювач час-амплітуда, АЦП – аналогово-цифровий перетворювач, АИ-1024 – амплітудний аналізатор.

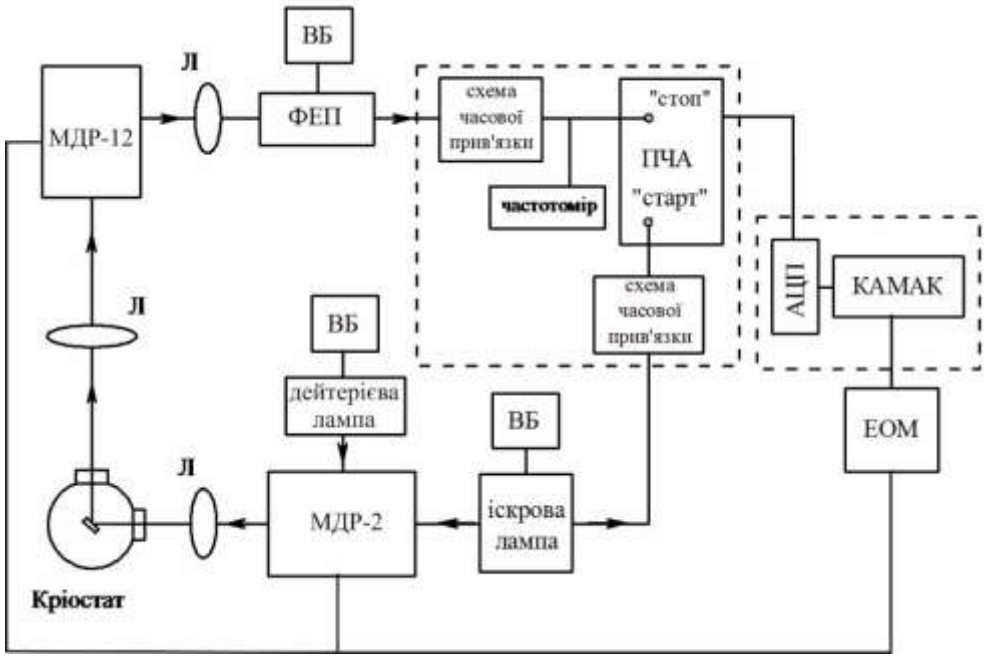


Рисунок А.2. Схема установки для спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних вимірювань під час оптичного збудження. ВБ – високовольтний блок живлення, Л – лінза, ФЕП – фотоелектронний помножувач, ПЧА – перетворювач час-амплітуда, АЦП – аналого-цифровий перетворювач, КАМАК – система для зв'язку вимірювальних пристроїв з цифровою апаратурою обробки даних, ЕОМ – електронна обчислювальна машина.

також подається на перетворювач час-амплітуда (ПЧА) і зупиняє процес наростання напруги. Ця напруга перетворюється аналогово-цифровим перетворювачем (АЦП) і аналізується амплітудним аналізатором АИ-1024. Результат вимірювання виводиться на екран ЕОМ і записується для подальшого опрацювання.

Для вимірюванні спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції за ті джерело збудження брали дейтерієву лампу ЛД(D)-400 (рис.А.2). Спектри збудження люмінесценції аналізувались із врахуванням спектрального розподілу випромінювання дейтерієвої лампи та селективності монохроматора. За температурних досліджень зразки поміщались в азотний кріостат, температура зразка вимірювалась мідь-константановою термопарою.

При дослідженні кінетик загасання люмінесценції для різних діапазонів використовувались різні джерела збудження: в наносекундному та мікросекундному діапазонах – лампа іскрового розряду із тривалістю імпульсу ~2 нс; в мілісекундному діапазоні – світлодіоди із різними довжинами хвиль випромінювання.

А.2. Методика досліджень люмінесцентно-кінетичних характеристик кристалів за умови збудження синхротронним випромінюванням

Вимірювання спектрів люмінесценції, спектрів збудження та кінетики загасання люмінесценції кристалів проводились на обладнанні станції SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина). Для дослідження використовувалось синхротронне випромінювання прискорювача DORIS II з енергією електронів 4,5 ГеВ, інтенсивністю 10^{12} фотон/с за середнього значення стуму у пучку 100 мА.

Функціональна схема установки SUPERLUMI представлена на рис.А.3. Синхротронне випромінювання по вакуумному каналу з залишковим тиском 10^{-10} Тор з прискорювача направлялось на двометровий монохроматор нормального падіння з дисперсією 0,2 нм/мм зі змінними гратками, який може

працювати в області енергій 3,5 – 45 еВ. У первинному монохроматорі використовували дві гратки для різних діапазонів: алюмінієву – для діапазону 3,5-25 еВ (50 – 320 нм) та платинову – для діапазону 10 – 40 еВ (30 – 150 нм). Рух гратки для сканування спектру забезпечувався кроковим двигуном.

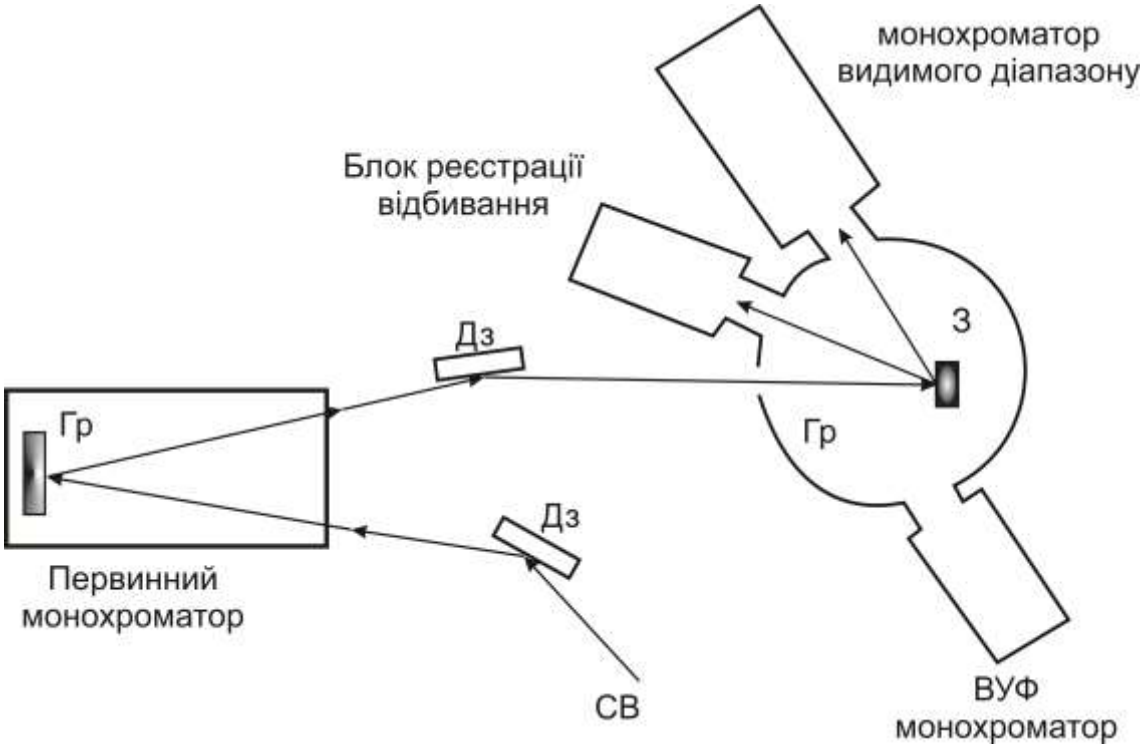


Рисунок А.3. Функціональна схема установки SUPERLUMI для вимірювання люмінесцентних характеристик за синхротронного збудження.

Після монохроматора випромінювання фокусується на зразку (максимальна площа 1×4 мм^2), який кріпиться срібною пастою на мідну підставку гелієвого продувного кріостата у вакуумі. Установка забезпечує вимірювання у діапазоні температур 8 – 300 К.

Конструкція установки дає змогу одночасно реєструвати люмінесценцію та відбите від зразка світло. Для цього відбите від поверхні зразка під кутом 12,5° світло потрапляє на натрій-саліцилатний екран, сигнал якого виводиться через кварцеве вікно і реєструється фотопомножувачем R2059. Люмінесценція від зразка реєструється за допомогою двох монохроматорів (ВМ50 або "SpectraPro-300i") для видимого та ультрафіолетового діапазонів (від 200 до

1000 нм). Для цих цілей використовувались монохроматори ВМ50 або ARC ”Spectra Pro 308” з фокусною віддаллю 30 см, обладнані CCD детектором або фотопомножувачем HAMAMATSU R6358P. Сумарна чутливість граток монохроматора покриває діапазон від 200 до 1000 нм. Рух граток монохроматорів здійснювався за допомогою крокових двигунів, керованих ЕОМ.

Спектри збудження люмінесценції та відбивання коректувалися на інтенсивність потоку падаючих квантів за допомогою вимірювання спектрів збудження натрій-саліцилату, квантовий вихід якого є сталим у широкому діапазоні зміни енергій фотонів збудження

Кінетика загасання люмінесценції реєструвалася у часовому вікні 200 нс, визначалася частотою повторення збуджуючих імпульсів накопичувача DORIS III і становила: тривалість – 120пс, часовий інтервал між імпульсами – 210 нс, точність 0,05 нс. Більш детально установка SUPERLUMI описана в роботі Зіммерера (SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer [et al.] // Radiat. Meas. – 2007. – № 4. – P. 859–864).

Додаток Б. Методики синтезу об’єктів та дослідження їхніх розмірів

Б.1. Методика синтезу наночастинок

Наночастинки MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr) та **SrF_2-Ce (1 моль%)** синтезувались методом хімічного осадження з водно-спиртових розчинів $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ та NH_4F. Для досягнення мінімального розміру наночастинок в якості сповільнювача їх росту використовувався етиловий спирт. Рівняння осадження має вид:

$$MCl_2 + 2NH_4F \rightarrow MF_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

У 75% водний розчин спирту додавали 2,0 моль NH_4F. За безперервного помішування магнітною мішалкою до отриманої суміші покрапельно додавали 75% водно-спиртовий розчин $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,2 моль). Отриманий розчин

прекурсорів відстоювали 30 хв для повного проходження хімічної реакції. У результаті отримувався дрібнозернистий осад, який відділяли від розчину багаторазовим центрифугуванням і промиванням дистильованою водою. Процедуру проводили до нейтрального значення pH.

Наночастинки SrF_2-Ce (1 моль.%) були синтезовані методом осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, у ролі якого використовувався етиловий спирт. У 50% водний розчин спирту додавали водний розчин NH_4F (2,0 ммоль.). До отриманої суміші прикапували розчин $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,2 ммоль) та $CeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,012 ммоль) в 2 мл води. Після цього розчин прекурсорів витримували протягом 0,5 год. при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Відділення наночастинок проводили за допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки ще раз відмивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням і сушили у вакуумі. Для отримання наночастинок SrF_2-Ce різного розміру їх піддавали температурному відпалу при температурах: 500 та 800 ^oC. Кристалічна структура та розмір наночастинок визначали за допомогою рентгеноструктурних досліджень. Рентгенограми наночастинок SrF_2–Ce, які піддавались різним температурам відпалу показано на рис. 1.1.

Наночастинки $LaPO_4$:Pr синтезувались методом гомогенної нуклеації з водних розчинів солей $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ і $LnCl_3 \cdot 6H_2O$. 9 мл підготовленого водного розчину з $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ з домішкою празеодиму і $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ покрапельно зі швидкістю 1 крапля/с додавали до розчину NaH_2PO_4 за кімнатної температури при безперервному перемішуванні магнітною мішалкою. Отриманий дрібнодисперсний білий осад відокремлювали багаторазовими центрифугуванням і промиванням дистильованою водою до нейтрального значення pH. Отримані наночастинки $LaPO_4$:Pr сушили у вакуумі до сталої ваги.

Наночастинки GdF_3 синтезувались методом хімічного осадження з розчинів. Основне рівняння реакції виглядає так:

$$GdCl_3 \cdot 6H_2O + 3KF \cdot 2H_2O \longrightarrow GdF_3 \downarrow + 3KCl.$$

Солі $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ та $KF \cdot 2H_2O$ розчиняли в дистильованій воді. Для отримання наночастинок достатньо малих розмірів і запобігання їх агрегатизації у водний розчин $GdCl_3$ додавали поверхнево-активний мономер 2-карбоксиетилакрилат. Масове співвідношення кількості мономера до кількості солей $GdCl_3$ становить 1:10. Водний розчин KF покрапельно додавали до суміші водного розчину $GdCl_3$ з мономером, інтенсивно помішуючи останній за допомогою магнітної мішалки.

В результаті такого синтезу утворюється білий осад. Отриманий осад тричі промивається дистильованою водою та раз етиловим спиртом для відмивання залишків реакції, після чого сушиться у вакуумній камері за кімнатної температури. Отримані таким методом наночастинки є кубічної симетрії і мають розміри ~ 35 нм.

Наночастинки CeF_3 отримували з вихідних речовин $CeCl_3$ і NH_4F в водно-етил-спиртовому розчині за реакцією йонного заміщення:

$$CeCl_3 + 3NH_4F \rightarrow CeF_3 + 3NH_4Cl.$$

Для забезпечення відсутності градієнтів концентрації водно-спиртовий розчин фториду амонію NH_4F рівномірно покрапельно додавали до розчину $CeCl_3$. Відсутність органічних модифікаторів дає змогу очистити наночастинки CeF_3 від інших компонентів суміші. Для цього відцентрифуговану на швидкості 6000 об/хв суміш з наночастинками CeF_3 промивали дистильованою водою і знову центрифугували. Процедуру центрифугування та промивання наночастинок проводили двічі, після чого наночастинки висушували. Розміри наночастинок CeF_3 становили (12±4) нм.

Наночастинки LaF_3-Gd (5 мол%) були синтезовані низькотемпературними хімічними методами за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, в ролі якого використовувалась лимонна кислота. Розчин лимонної кислоти 2,0 ммоль на 25 мл води нейтралізувався з допомогою водного розчину NH_4OH. Після чого в розчин додавали водний розчин NH_4F (3,00 ммоль). Отриману суміш нагрівали до 75–80^oC і тоді додавали розчин $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1,2 ммоль) і $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0,060 ммоль) в 2 мл води. Цей розчин додавали до

нагрітої суміші покрапельно. Після цього розчин прекурсорів витримували при 75 ^{o}C при неперервному розмішуванні з допомогою магнітної мішалки. Для осадження частинок із розчину частково випаровували воду до отримання пастоподібної консистенції і додавали етиловий спирт. Відокремлення наночастинок проводили з допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки ще раз відмивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням та сушили. Для отримання наночастинок більшого розміру їх піддавали відпалу на повітрі про 800 ^{o}C на протязі 2 год. Оцінений розмір щойно синтезованих наночастинок становить 5 нм, а наночастинок, які піддавались відпалу – 30 нм.

Наночастинки YVO_4:Eu (5 мол.%) синтезувались з водних розчинів солей $Y(NO_3)_3x4H_2O$, $EuCl_2$ та $NaVO_3$. Сіль $Y(NO_3)_3x4H_2O$ розчиняли у 40 мл води і до розчину додавали сіль $EuCl_2$. Для отримання водного розчину ванадію, сіль $NaVO_3$ розчиняли у 50 мл одномолярного водного розчину NaOH. Після повного розчинення $NaVO_3$ pH розчину ванадію повинен бути 11,5. Після досягнення pH = 11,5 розчин ванадію покрапельно додавали у водну суміш $Y(NO_3)_3x4H_2O$ та $EuCl_2$, інтенсивно помішуючи за допомогою магнітної мішалки з підігрівом (~70 ^{o}C). За допомогою додавання гідроксиду амонію доводили pH отриманої суміші до 9,5. Посудину з отриманою сумішшю, щільно закривали зверху для запобігання випаровуванню, і для подальшого проходження реакції ставили на 1 годину в піч за температури ~85^{o}C. Для відмивання залишків реакції, отриманий мутний розчин діалізували з використанням мембрани 6-8 кДа протягом декількох годин. Після діалізу отриману прозору суміш висушували під витяжкою. Осад, який утворився внаслідок висушування, розтирали у ступці для отримання дрібнодисперсного порошку. Унаслідок синтезу отримували наночастинки мінімального розміру. Для збільшення розміру синтезовані наночастинки відпалювали протягом 2 годин при температурах 200ºC, 400ºC, 600ºC, 800ºC та 1000ºC. В окремих випадках температура відпалу могла бути іншою.

Б.2. Методика рентґеноструктурних досліджень

Дослідження параметрів кристалічної структури наночастинок різного розміру проводили методами рентґенівської дифракції. Зразки для досліджень готували так: наночастинки наносили рівномірним шаром на плівку для рентґенівських експериментів та за допомогою рентґен-аморфного клею і другої плівки фіксували у кюветі.

Дослідження дифрактограм проводили на дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма "STOE & Cie GmbH", Німеччина) в автоматичному режимі з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту наступні: Cu$K\alpha_1$ – випромінювання; зігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; крок детектора 0,480 °2θ, $2\theta/\omega$ – сканування, інтервал кутів 2θ $15{,}000 \le 2\theta \le 100{,}905$ °2θ з кроком 0,015 °2θ; час сканування в кроці 60 с, параметри роботи рентґенівської трубки – $U = 40$ кВ, $I = 37$ мА.

Первинну обробку масивів отриманих даних рентгенівської дифракції, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, порівняння з еталонами, рентґенівський фазовий аналіз та індексування параметрів елементарних комірок проводили, використовуючи програми STOE WinXPOW та PowderCell. Інструментальну складову приладу проводили за первинним променем.

Розміри наночастинок визначали за формулою Шеррера (Scherrer) на основі оцінки ширини дифракційних максимумів. Формула Шеррера має вид:

$$a = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}. \qquad \text{(Б1.1)}$$

де a – середній розмір кристалічного домену наночастинки; λ – довжина хвилі рентґенівського випромінювання; β – півширина дифракційного максимуму в радіанах; θ – кут брегівської дифракції, K – параметр, який залежить від форми частинки і має типове значенням ~0,9.

Для отримання наночастинок різного розміру їх піддавали відпалу за, як правило, температур 200, 400, 600, 800, 900, 1000ºС протягом 2 год. Відпал наночастинок при температурах 600°С і вище проводили у присутності

вуглецевої тканини у закритих тиглях для запобігання входження у наночастинки атмосферного кисню.

Приклади дифрактограм наночастинок різного розміру, які досліджувались у роботі, показано на рис. Б.2.1 - Б.2.5. Розміри наночастинок приведені в таблиці Б.1.

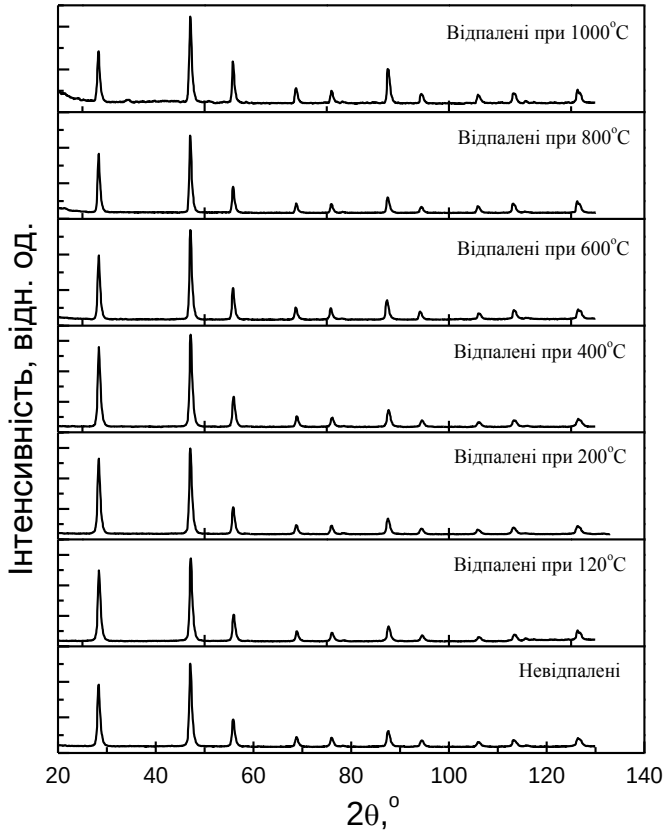


Рисунок Б.2.1. Дифрактограми нанокристалів CaF_2, відпалених за різних температур.

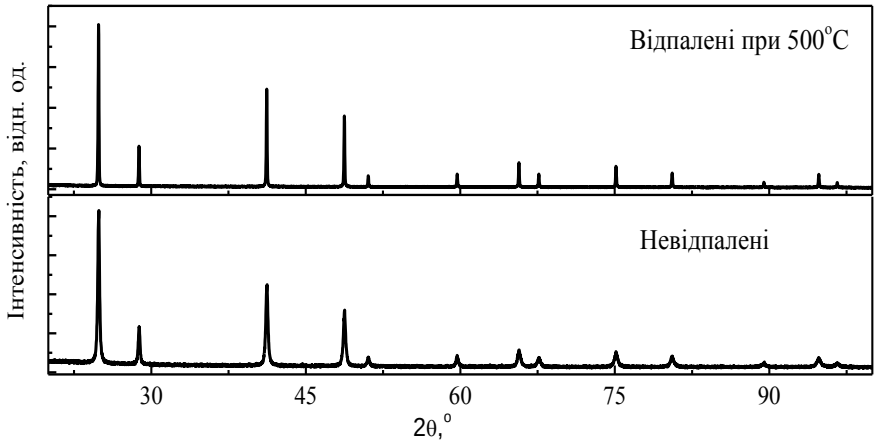


Рисунок Б.2.2. Дифрактограми наночастинок BaF_2, відпалених за різних температур.

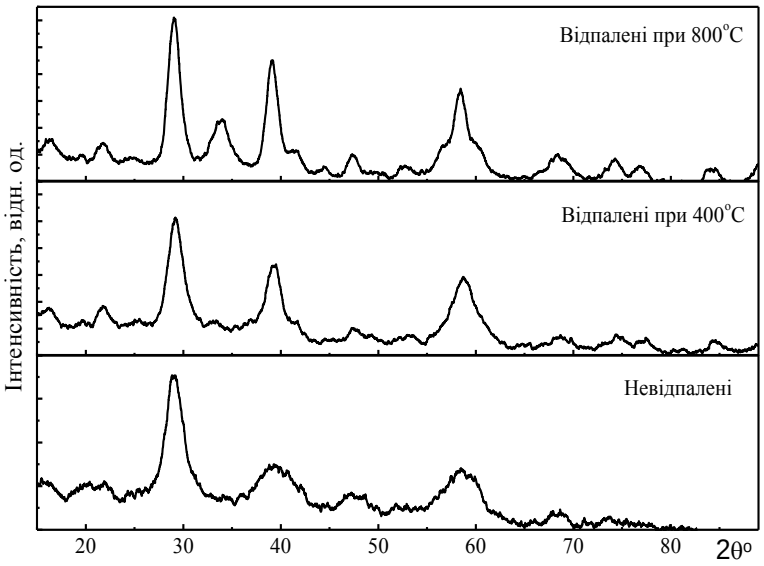


Рисунок Б.2.3. Дифрактограми наночастинок YVO_4:Eu, відпалених за різних температур.

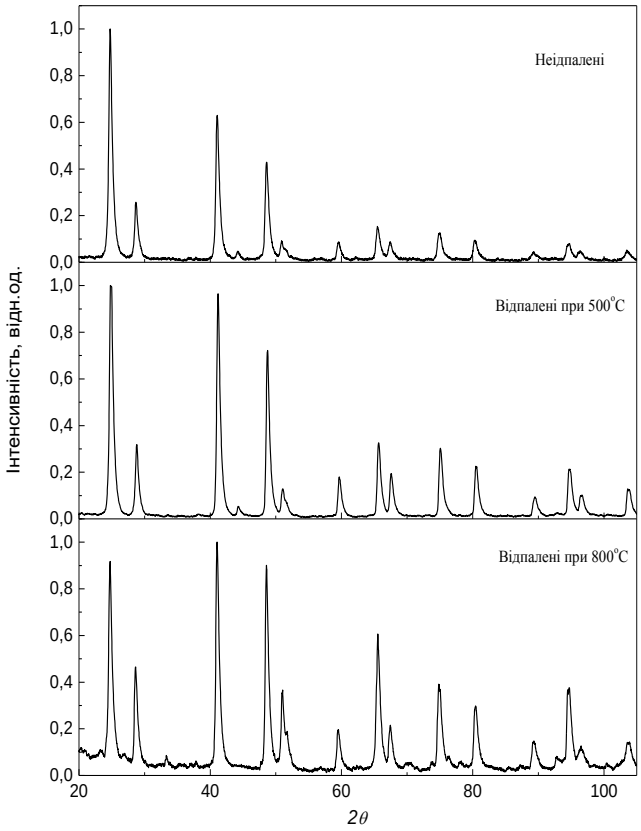


Рисунок Б.2.4. Дифрактограми наночастинок SrF_2-Ce без відпалу (а), при температурі відпалу 500ºС (б) та 800ºС (в).

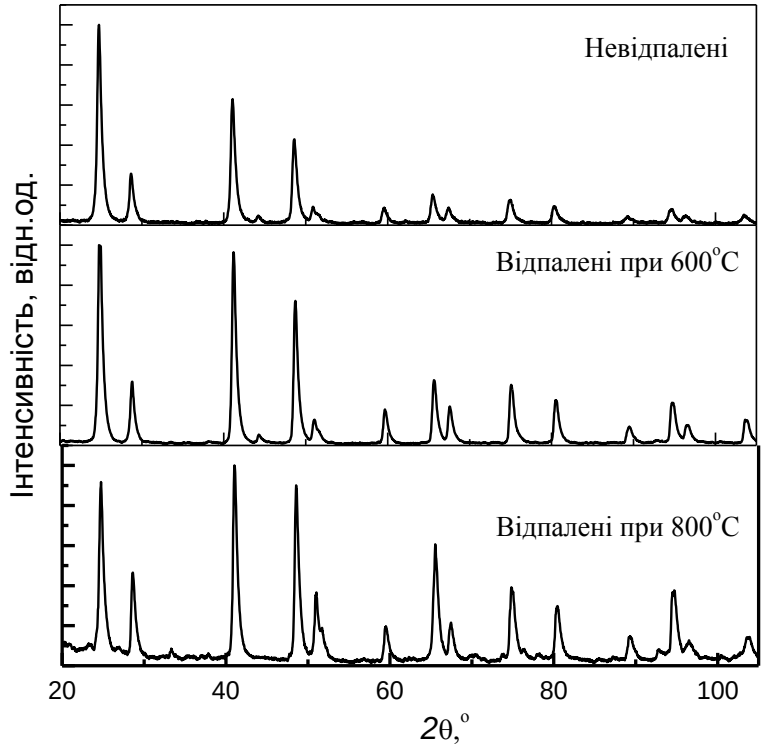


Рисунок Б.2.5. Дифрактограми наночастинок SrF_2, відпалених за різних температур.

Таблиця Б.2.1. Дані рентґеноструктурного аналізу щодо розмірів наночастинок.

Температура відпалу наночастинок, °С	Середній розмір частинок, нм						
	CaF_2	SrF_2	BaF_2	$LaPO_4$-Pr	LaF_3	CeF_3	YVO_4-Eu
невідпалений	25	20	20	8	5	12	8
200	36	30		35			9
400	60	45	45	40			10
600	106	65	65	50	30		12
800	127	85		90	40		15
1000	140	110	100				

Б.2.3. Методика вирощування кристалів

Для вирощування кристалів перовськитів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (0,1 мол.%) використовувались сполуки CsBr та $SnBr_2$ різної чистоти. Реактиви додатково очищались методом зонної плавки. Для очистки попередньо підготовлена сировина поміщалась у кварцову ампулу діаметром 15 мм і довжиною 35 см, відкачувалась до тиску 10^{-4} Тор і відпаювалась. Вздовж горизонтально закріпленої ампули переміщувались три кільцеподібні електронагрівні спіралі зі швидкістю, яка залежала від ступеня чистоти сировини. На початкових етапах очистки швидкість переміщення складала 6 см/год, на кінцевих – зменшувалась до 1 см/год. Після завершення очистки середня частина злитку використовувалась для вирощування кристалів.

Вирощування кристалів проводилось методом Бріджмена-Стокбаргера [100] у печі в кварцових ампулах діаметром 15-20 мм при залишковому тиску $2 \cdot 10^{-4}$ Тор та одночасному нагріванні до T = 400-600 К. Температура в верхній частині печі на 30-50°С була вищою, а в нижній – на 40-50°С нижчою від температури плавлення сировини. Швидкість опускання ампули становила 1-8 мм/год. Після завершення росту температура у нижній частині печі знижувалась до кімнатної зі швидкістю 10-50 град/год.

Додаток В. Отримання полістирольних композитів.

В.1. Методика хімічної гомогенізації з використанням розчинника.

Для виготовлення полістирольних плівок використовували стружку полістиролу без люмінесцентних домішок та полістиролу з люмінесцентними домішками (полістирольний сцинтилятор) виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Полістирольний сцинтилятор у матриці з полістиролу містить органічні люмінесцентні домішки n-терфеніл (активатор) та POPOP (зміщувач спектру) у кількості 1-2 ваг.% та 0,1 ваг.%, відповідно. Для утворення полістирольної плівки стружку полістирольного сцинтилятора розчиняли в азеотропній суміші $C_2H_4Cl_2$+CCl_4 (дихлоретан + тетрахлорметан). Отриману суспензію нагрівали протягом 20-ти

хвилин в установці зі зворотнім холодильником, показаній на рис. В.1.1. У такий спосіб досягали набрякання, а згодом і повного розчинення полістирольного сцинтилятора.

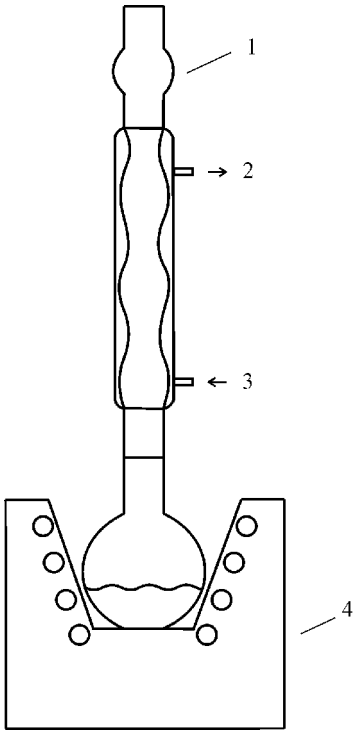


Рисунок. В.1.1. Установка для повного розчинення полістиролу, де 1 – хлоркальцієва трубка; 2 – вихід води; 3 – подача води; 4 – електричний нагрівач.

Для формування полістирольних плівок, отриману прозору суспензію наносили краплями на предметне скло і витримували протягом доби для повного випаровування розчинника. Формування плівок різної товщини проводилось пошарово. Для цього підбирався відповідний об’єм крапель та їх кількість. Оскільки товщина плівки залежить від розміру області, на яку розтікається крапля при нанесенні на предметне скло, то досліджувалась залежність вказаної області від об’єму крапель суспензії. Залежність діаметру нанесеної краплини суспензії від об’єму показано на рис. В.1.2. Після нанесення одного шару суспензії на предметне скло його витримували протягом 5-ти хвилин для часткового випаровування розчинника і наносили наступний шар. Товщина одного шару плівки становила 0,01-0,17 мм. Відповідно для формування плівок товщиною 0,2-0,3 мм наносили два шари суспензії, а для отримання плівок 0,3-0,8 мм – 3-5 шарів.

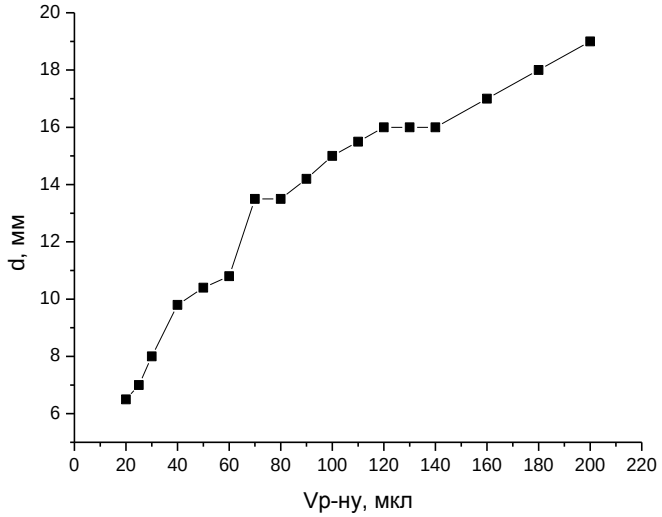


Рисунок В.1.2. Залежність діаметру *d* краплини розчину, нанесеної на предметне скло від об'єму $V_{р\text{-}ну}$.

Для виготовлення композитів на основі полістирольного сцинтилятора з вкрапленими мікро- та наночастинками до розчину полістирольного сцинтилятора додавали неорганічні частинки і під дією ультразвукового диспергатора отримували однорідну суміш. Частка неорганічних наночастинок в полістирольному композиті визначалася ваговим вмістом. Наприклад, для отримання композиту з 40-ка відсотковим ваговим вмістом наночастинок до суспензії розчиненого сцинтиляційного полістиролу (0,60 г) в розчиннику (азеотропній суміші $C_2H_4Cl_2$ + CCl_4) об'ємом 3 мл додавали наночастинки у відповідній вагової кількості(0,40 г).

Порошки невідпалених та відпалених наночастинок є в агрегатизованому стані. Для отримання однорідного і прозорого композиту з рівномірним розподілом наночастинок агрегати розділяли на окремі наночастинки за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1. Для цього отриману суспензію з доданими наночастинками переливали в комірку з тепловідводом від стінок для ультразвукової обробки (рис. В.1.3). Розділення агрегатів вимагало тривалої обробки ультразвуком значної потужності. Тому суспензію з агрегатами наночастинок під час обробки охолоджували проточною водою (1,2 – підвід та відвід води). Для цього застосовувалась спеціальна комірка-

теплообмінник (рис. В.1.3). Діаметр робочої камери 4 підбирався співмірний із діаметром ультразвукового зонду 5 для ефективного розбивання агрегатів наночастинок. Для отримання безбарвної повністю прозорої суспензії наночастинок в полістирольному розчині суміш піддавали ультразвуку потужністю 150 Вт протягом 15 хв. Отриману суспензію покрапельно наносили на предметне скло для формування композитних плівок.

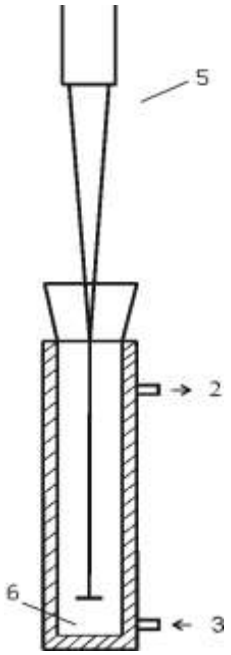


Рисунок В.1.3. Комірка для ультразвукової обробки, де 1 – подача води; 2 – вихід води; 3 – диспергатор, 4 – робоча камера; 5 – ультразвуковий зонд.

Вміст розчиненого композиту розраховували за рівнянням:

$$\omega = \frac{m_{PS} + m_N}{V_{р-ну}\ \rho_{р-ну}}$$

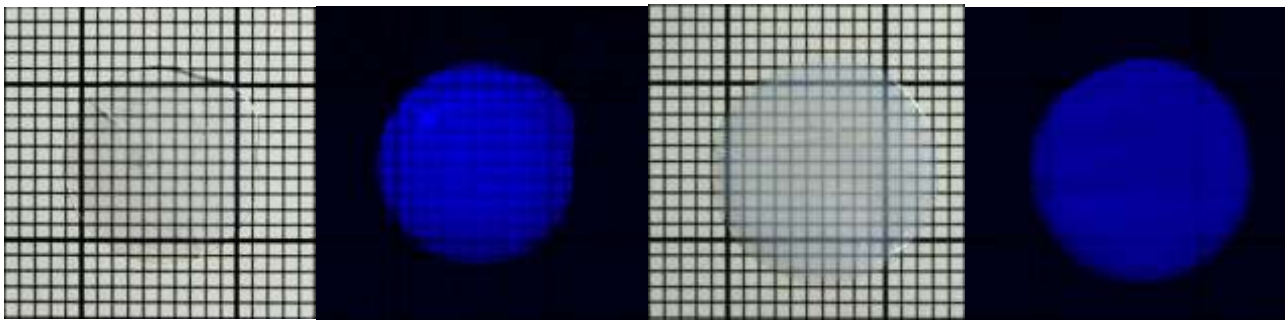
де ω – масова частка композиту; m_N – маса наночастинки; m_{PS} – маса полістиролу; $V_{р-ну}$ – об’єм розчину; $\rho_{р\text{-}ну}$ – густина розчинника.

Оптимальна форма та бездефектність плівок отримувались при $\omega \approx 0{,}30 – 0{,}45$. За вищих показників ω в’язкість не дозволяла формувати зразки однорідної товщини. За менших значень ω капілярний ефект порушував однорідність складу.

Сформовані в такий спосіб плівкові композити володіли доброю прозорістю та однорідністю (див. рис. В.1.4, В.1.5).

а) б) в)

Рисунок В.1.4. Фотографії полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr концентрацією 40 ваг.% і товщиною 0,3 мм різного розміру: а) 8 нм; б) 35 нм; и) 50 нм.



а) б) в) г)

Рисунок В.1.5. Фотографії полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 з середнім розміром 30 нм товщиною 0,3 мм за видимого (а,в) та ультрафіолетового збудження (б,г) різної концентрації: а) і б) – 10 ваг.%; б) та г) – 40 ваг.%

В.2. Метод виготовлення зразків полістирольних композитів з використанням одновісного статичного тиску

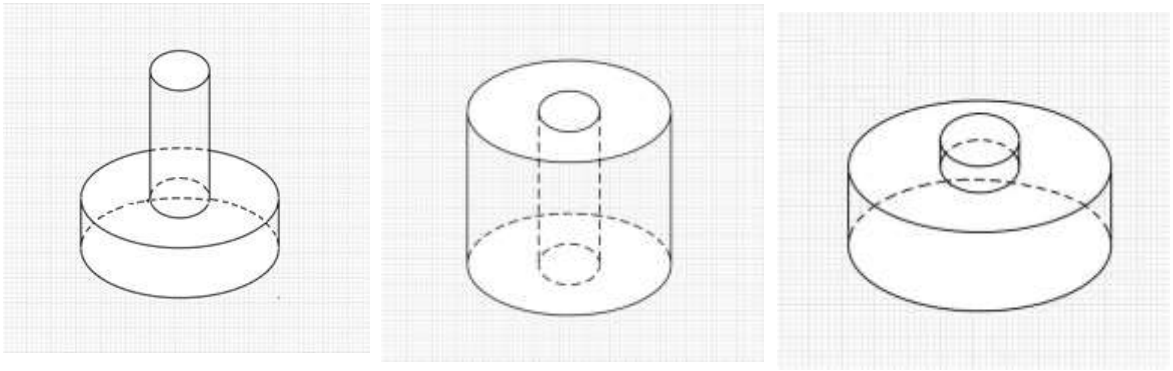
Для отримання полістирольних композитів різних форм та розмірів існує високопродуктивна технологія виготовлення пластмасових сцинтиляторів з використанням прес-форм і напрямленого тиску.

Зразки полістирольних композитів виготовлялись зі стружки полістирольних сцинтиляторів виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Для введення у полімер неорганічних

нано- чи мікрокристалів, які містять елементи з великим атомним номером *Z*, поступали наступним чином.

Після синтезу і висушування агрегати з наночастинок розтирали в агатовій ступці до утворення дрібнодисперсного порошку. Отриманий порошок з наночастинок змішували в заданій пропорції з полістирольною стружкою і механічним перемішуванням добивалися максимально однорідної суміші. Отриману суміш поміщали у прес-форму (рис. В.2.1), внутрішню сторону якої змащували силіконовою термостійкою змазкою Baysilone для шліфів. Прес-форму зі сумішшю поміщали в вакуумовану камеру, нагріту до температури розм'якшення полістиролу 80-140^{0}С, і створювали зверху одновісний статичний тиск за допомогою кілограмової гирі. Вакуум у камері створювали за допомогою форвакуумного насоса для усунення повітряних бульбашок в полістирольних зразках. Зразок витримували в камері протягом 3 годин.

Після цього прес-форму витягали та охолоджували за кімнатної температури. У результаті отримувались полістирольні зразки задовільної прозорості та з добрими механічними характеристиками за концентрації диспергованих наночастинок BaF_2 до 20 ваг.%. Дана прес-форма дозволяє виготовляти сцинтиляційні пластини циліндричної форми діаметром 10 мм і товщиною 0,1 – 3 мм.



а) б) в)

Рисунок В.2.1. Прес-форма для формування зразків полістирольних композитів: а) шток; б) основа; в) циліндр з отвором.

Перевагою даного методу над методом хімічної гомогенізації є те, що отримані зразки володіють плоскопаралельними поверхнями.

В.3. Комбінований метод виготовлення зразків полістирольних композитів.

Порівнюючи два методи виготовлення композитних сцинтиляторів, а саме: методику хімічної гомогенізації з використанням розчинника (азеотропної суміші) з наступним його випаровуванням і метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску, можна зробити наступні висновки. Перший метод дає змогу отримати більш однорідні композити за рахунок дії ультразвуку, другий метод – плоскопаралельні поверхні. Для виготовлення однорідних зразків з плоскопаралельними поверхнями була розроблена методика, яка поєднує в собі обидва вищезгадані методи.

Спочатку методом хімічної гомогенізації отримували тонкі одношарові плівки (товщиною 0,01-0,17 мм) полістирольного композиту з наночастинками. Тонкі композитні полістирольні плівки поміщались в прес-форму (рис. В.2.1), для формування зразків полістирольних композитів. Для отримання композитних плівок товщиною 0,3 мм у прес-форму поміщали три плівки товщиною 0,17 мм, отримані методом хімічної гомогенізації.

Прес-форму нагрівали до температури розм’якшення полістиролу (80-140^{0}C) і витримували в печі протягом 2-х годин. Після цього прес-форму витягали для охолодження. Після охолодження отримувались полістирольні композитні плівки товщиною 0,3 мм, які володіли задовільною прозорістю та механічними характеристиками за концентрації диспергованих наночастинок BaF_2 до 40 ваг.%.

Перевага даного методу полягає в тому, що за допомогою нього отримуються плівки з гладкими паралельними поверхнями, яка не потребує додаткової обробки. Зазначимо, що методом хімічної гомогенізації отримуються плівки з краплеподібною поверхнею.

Наявність гладкої поверхні є особливо важливою для тонких сцинтиляційних пластин, в яких поглинання світла незначне і оптичні втрати

визначаються винятково відбиттям і розсіюванням світла від обох поверхонь. До переваг цього методу додаються також висока швидкість процесу полімеризації, його економічність, висока продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальною витратою готового матеріалу. Особливо цікавою є можливість створенні контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні, або, за потреби можливість вбудовувати додаткові елементи наприклад електроди.

В.4. Методика виготовлення полімерних матеріалів з наночастинками для вимірювання електричних властивостей

Композитні матеріали виготовлялись з мономеру – стиролу, до якого додавали поліанілін (емеральдинову форму протонованого поліаніліну, допант – сірчана кислота) (20 %), як провідний матеріал та неорганічних наночастинок BaF_2 та SrF_2.

Для ефективної полімеризації до суміші додавали хімічний ініціатор. Вибір ініціатора обумовлений його розчинністю в мономері або розчиннику і температурою, за якої може бути досягнута певна швидкість отримання вільних радикалів. Використовувались два види ініціаторів: пероксид бензолу (температура розпаду $t_{розп}$ = 70 - 80°С, ефективність ініціювання f = 0,7 - 0,9) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти ($t_{розп}$ = 60 - 75°С, f = 0,5 - 0,7).

Для отримання суміші із рівномірним розподілом наночастинок у розчині стиролу її піддавали ультразвуковій обробці (потужність генератора становила 150 Вт). Після цього її заливали у форму (рис. В.4.1) і стискали поршнями з двох сторін, щоб позбутись повітряних бульбашок у суміші.

Залита таким чином форма поміщалась у сушильну шафу за температури 80-95°С на 9-10 год. для ініціювання полімеризації стиролу пероксидом бензолу та при 50-75°С на 4-5 год. для ініціювання стиролу динітрилом азо-біс-ізомасляної кислоти. Після повної полімеризації композити витискали поршнем

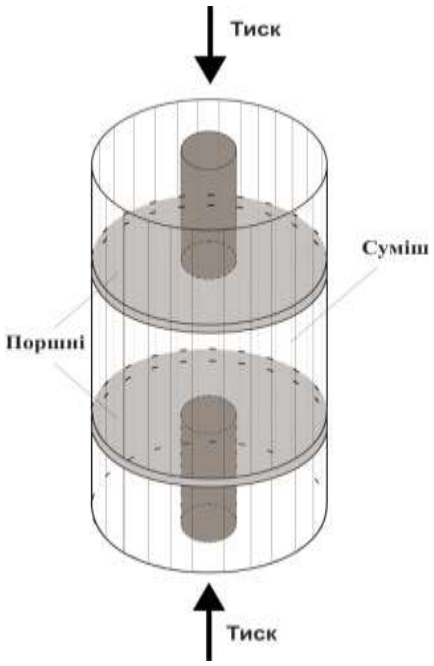


Рисунок В.4.1. Форма для полімеризації.

із форми та піддавали шліфуванню для досягнення заданих значень їх товщин. Таким чином отримували полістирольний композит (рис. В.4.2) з задовільними механічними характеристиками та із якісною гладкою поверхнею, яка не потребує додаткової обробки. Для отримання багатошарового композита (рис. В.4.3) кожен наступний шар наносився на попередній і полімеризувався окремо.

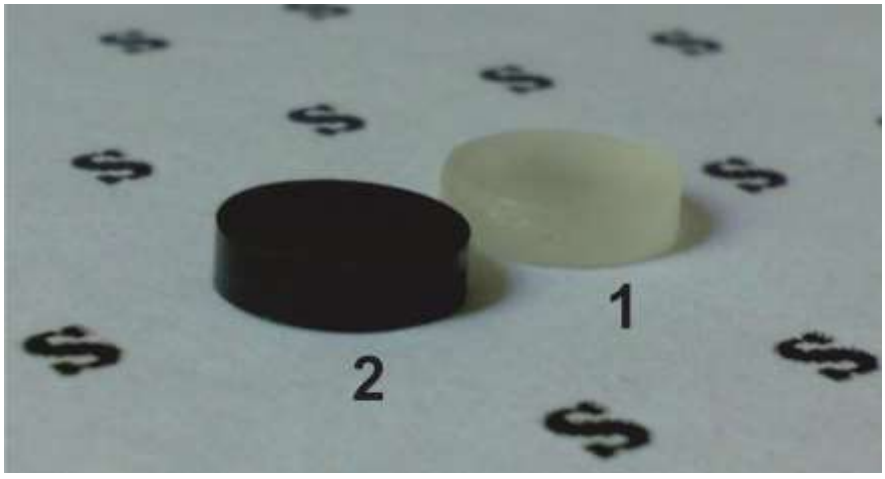


Рисунок В.4.2. Фотографії зразків чистого полістиролу (1) та з вмістом 10 ваг.% поліаніліну (2).

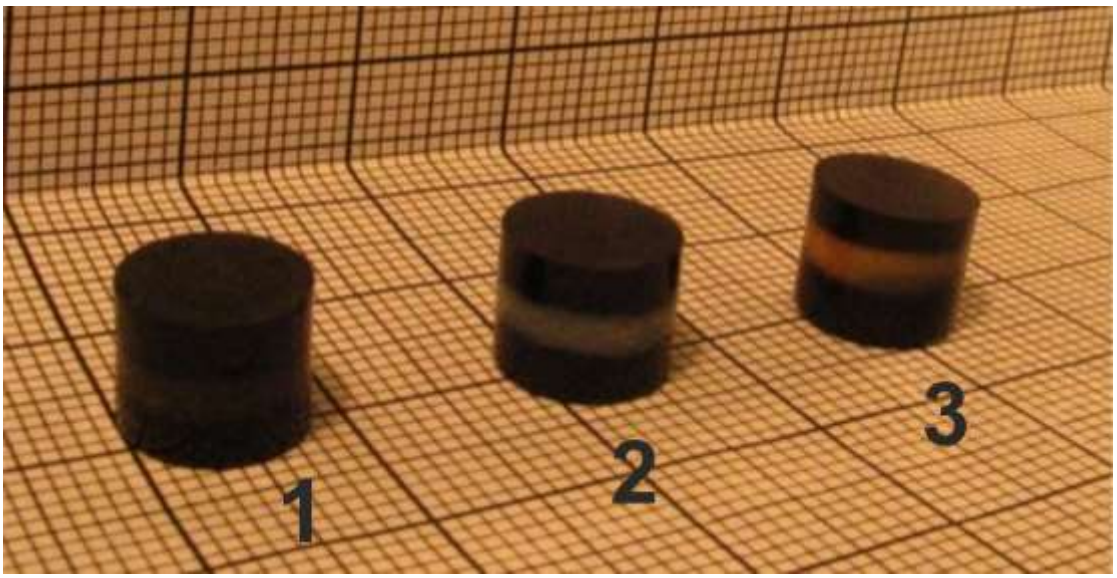


Рисунок В.4.3. Фотографії комбінованих зразків чистого полістиролу (3), з вмістом вкраплених у полістирол наночастинок SrF_2 (25 ваг.%) (1) або BaF_2 (25ваг.%) (2).

Додаток Г. Кінетика загасання люмінесценції в рамках дифузійної моделі

Наночастинка розглядалась як прямокутний паралелепіпед з ребрами довжиною a_x, a_y і a_z, де $0<x<a_x$, $0<y<a_y$, $0<z<a_z$. Світловий промінь напрямлений вздовж осі *x*. Створена світлом з інтенсивністю I_{ex} на одиницю площі у початковий момент часу концентрація екситонів становить $n(0,x,y,z)=I_{ex}k_{ex}e^{-k_{ex}x}$, де k_{ex} – коефіцієнт поглинання збуджуючого світла. Це початкова умова.

Залежність концентрації екситонів *n*(*x*,*y*,*z*,*t*) від часу після припинення дії збуджуючого світлового імпульсу описується рівнянням:

$$\frac{\partial n(x,y,z,t)}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 n}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)-\frac{n}{\tau} \qquad (Г.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії екситонів, τ – радіаційний час життя екситона. Рівняння (Г.1) розв'язується перетворенням Лапласа за часом і перетворенням Фур'є за об'ємом.

Розглянемо випадок сильного поверхневого гасіння люмінесценції екситонів, а саме випадок їх миттєвого безвипромінювального розпаду на поверхні наночастинки. Цей випадок забезпечують наступні граничні умови:

$n(t,0,y,z)=n(t,a_x,y,z)=0,\ n(t,x,0,z)=n(t,x,a_y,z)=0,\ n(t,x,y,0)=n(t,x,y,a_z)=0.$

Граничні умови виконуються, якщо брати Фур'є-компоненти хвильового вектора $k_x=n_x\frac{\pi}{a_x}, k_y=n_y\frac{\pi}{a_y},\ k_z=n_z\frac{\pi}{a_z}$. Члени з n_x, n_y і n_z не дають вкладу після інтегрування за об'ємом наночастинки. За таких умов основними компонентами хвильового вектора є:

$$k_x=(2n_x+1)\frac{\pi}{a_x},\ k_y=(2n_y+1)\frac{\pi}{a_y},\ k_z=(2n_z+1)\frac{\pi}{a_z} \qquad (Г.2)$$

і початкові умови набудуть вигляду:

$$1=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{4}{\pi(2n+1)}\sin(\pi(2n+1)\frac{x}{a}),\qquad e^{-kx}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2n\pi(1-e^{-ka}(-1)^n)}{a^2k^2+\pi^2n^2}\sin(\pi n\frac{x}{a}).$$

Кожен доданок з компонентами хвильового вектора з (Г.2) буде загасати з швидкістю:

$$\lambda_{n_x,n_y,n_z}=\frac{1}{\tau}+D\left(\frac{(2n_x+1)^2\pi^2}{a_x^2}+\frac{(2n_y+1)^2\pi^2}{a_z^2}+\frac{(2n_z+1)^2\pi^2}{a_y^2}\right). \qquad (Г.3)$$

Алгебраїчні перетворення дають наступний вигляд інтенсивності люмінесценції наночастинки після збудження в момент часу t = 0:

$$I_{lum}(t)=\frac{256a_xa_ya_z}{\pi^4\tau}(1+e^{-a_xk_{ex}})I_{ex}k_{ex}\sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty}\frac{1}{(a_x^2k_{ex}^2+\pi^2(2n_x+1)^2)(2n_y+1)^2(2n_z+1)^2}e^{-\lambda_{n_x,n_y,n_z}t}$$

амплітудою $I_{lum}(0)=\frac{a_ya_z}{\tau}\left(1-e^{-a_xk_{ex}}\right)I_{ex}$, яка дорівнює загальній кількості збуджень, що утворились в наночастинці у початковий момент часу, нормованій на радіаційний час життя збудження.

Рівняння кінетики загасання світлового імпульсу можна записати у вигляді:

$$\frac{I_{lum}(t)}{I_{lum}(0)}=\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)P\left(\frac{Dt}{a_x^2},a_xk_{ex}\right)R\left(\frac{Dt}{a_y^2}\right)R\left(\frac{Dt}{a_z^2}\right), \qquad (Г.4)$$

де введено дві функції: $R(x)=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-(2n+1)^2\pi^2 x\right)$, а

$$P(x,y)=4y\frac{1+e^{-y}}{1-e^{-y}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{y^2+\pi^2(2n+1)^2}\exp\left(-(2n+1)^2\pi^2 x\right).$$

Введені функції в області, де виконуються граничні умови, дорівнюють:

$$R(0)=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}=1,\ P(0,y)=4y\frac{1+e^{-y}}{1-e^{-y}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{y^2+\pi^2(2n+1)^2}=\frac{1+e^{-y}}{1-e^{-y}}\tanh\left(\frac{y}{2}\right)=1$$

$$P(x,0)=R(x),\qquad R(x\to\infty)=\frac{8}{\pi^2}\exp\left(-\pi^2 x\right). \qquad (Г.5)$$

Розв’язок рівняння (Г.4) точний за довільних значень параметрів $\frac{D\tau}{a_x^2}$ та $a_x k_{ex}$ [133]. Тому введемо довжину дифузії як $L=\sqrt{D\tau}$. Для об'ємного кристала врахуємо обмеження $a_x k_{ex}>>1, a_x>>L, a_y>>L, a_z>>L$ і отримаємо з виразу (Г.4) залежність інтенсивності загасання люмінесценції від часу з урахуванням поверхневого гасіння, просумувавши по всіх n_y і n_z та проінтегрувавши по n_x:

$$I_{lum}(t)=\frac{2a_y a_z}{\pi\tau}I_{ex}k_{ex}\int_0^{\infty}\frac{1}{k_{ex}^2+x^2}e^{-\frac{t}{\tau}-x^2Dt}dx=\frac{2a_y a_z}{\tau}I_{ex}e^{-\frac{t}{\tau}-Dk_{ex}^2 t}\operatorname{Erfs}\left(k_{ex}\sqrt{Dt}\right). \quad (Г.6)$$

У нашому випадку для кубічних наночастинок ($a_x=a_y=a_z=a$) [133], коли розміри наночастинок менші за глибину проникнення збуджуючої радіації, рівняння (Г.6) має вигляд:

$$I_{lum}=I_{lum}(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\left[R\left(\frac{L^2}{a^2}\frac{t}{\tau}\right)\right]^3.$$

Додаток. Список публікацій за тематикою дисертації.

Статті у журналах індексованих SCOPUS

1. Savchyn, P. V., Myagkota, S. V., Voloshinovskii, A.S., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R.: Luminescent properties of Sn-based microcrystals embedded in CsBr matrix. Radiat. Meas. 42, 697–700 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.069

Особистий внесок здобувача: з'ясував механізм перенесення енергії від матриці CsBr *до мікрофази* $CsSnBr_3$.

2. Мягкота, С.В., Савчин, П.В., Волошиновский, А.С., **Демкив, Т.М.**, Бойко, Я.В., Вус, Р.С., Демкив, Л.С.: Люминесцентные свойства фазы $CsSnBr_3$ в метастабильном Cs_4SnBr_6. Физика твердого тела. 50, 1416–1419 (2008). *Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази* $CsSnBr_3$ *в* Cs_4SnBr_6.
3. Savchyn, P.V., Myagkota, S.V., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R., Vus, R.B., Demkiv, L.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of Sn-containing microcrystals in CsBr:Sn crystal. Ukr. J. Phys. Opt. 9, (2008). doi:10.3116/16091833/9/4/209/2008..

   Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази $CsSnBr_3$ *у матриці* CsBr.
4. **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Savchyn, P., Stryganyuk, G., Voloshinovskii, A., Demkiv, L.: Formation of La-containing microcrystals in KCl and NaCl matrices. Funct. Mater. 16, 225–229 (2009).

   Особистий внесок здобувача: з'ясував термодинамічні умови утворення мікрофаз K_2LaCl_5 *та* $LaCl_3$ *у матрицях* KCl *і* NaCl.
5. Myagkota, S. V., Pushak, A.S., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Demkiv, L.S.: Spectral-kinetic luminescent characteristics of CsI-Ba single crystals. Phys. Status Solidi Basic Res. 247, 393–397 (2010). doi:10.1002/pssb.200945191 *Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри кристалів* CsI-Ba.
6. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 810, 1–5 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.11.130

   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок BaF_2 *до полістирольної матриці; промоделював залежність*

інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту від розмірів наночастинок.

7. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V.V., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4$-Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 120, (2016). doi:10.1063/1.4964334 *Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок* $LaPO_4$-Pr *до полістирольної матриці*.
8. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Hevyk, V.B., Yakibchuk, P.M., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 847, 47–51 (2017). doi:10.1016/j.nima.2016.11.028
   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2 *до полістирольної матриці; розрахував залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками* SrF_2 *від розмірів наночастинок*.
9. **Demkiv, T.M.**, Myagkota, S.V., Malyi, T., Pushak, A.S., Vistovskyy, V. V., Yakibchuk, P.M., Shapoval, O. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of $CsPbBr_3$ nanocrystals dispersed in a polymer matrix. J. Lumin. 198, 103–107 (2018). doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021 *Особистий внесок здобувача: виявив температурну залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного та локалізованого екситонів у нанокристах* $CsPbBr_3$, *вкраплених у полімерні гранули, у температурному діапазоні* 77-300 K.
10. Chylii, M., **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Malyi, T., Vasil'Ev, A., Voloshinovskii, A.: Quenching of exciton luminescence in SrF_2 nanoparticles within a diffusion model. J. Appl. Phys. 123, 034306 (2018). doi:10.1063/1.5005621 *Особистий внесок здобувача: пояснив особливості кінетики загасання люмінесценції за допомогою моделі гасіння люмінесценції, яка враховує*

дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду.

11. Chylii, M., Malyi, T., **Demkiv, T.**, Chornodolskyy, Y., Vas'kiv, A., Syrotyuk, S., Vistovsky, V., Voloshinovskii, A.: The influence of nanoparticle sizes on the X-ray excited luminescence intensity in YVO_4:Eu. J. Phys. Stud. 22, (2018). doi:10.30970/jps.22.1301

    Особистий внесок здобувача: розрахував розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння в кристалі YVO_4.

12. **Демків, Т.М.**, Галяткін, О.О., Чилій, М.О., Малий, Т., Вістовський, В.М., Булик, Л.І., Демків, Л.С., Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu. Журн. фіз. досл. 22, 4301 (2018). doi:10.30970/jps.22.4301

    Особистий внесок здобувача: з'ясував, що перенесення енергії від наночастинок YVO_4:Eu *до полістирольної матриці відбувається за електронним механізмом, а його ефективність значно послаблена за рахунок агрегатування наночастинок.*

13. **Demkiv, T.M.**, Vistovskyy, V.V., Halyatkin, O.O., T., M., Yakibchuk, P.M., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF_3 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 908, 309–312 (2018). doi:10.1016/j.nima.2018.07.077

    Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок CeF_3 *до полістирольної матриці*.

14. Chylii, M., Malyi, T., Rovetskyi, I., Demkiv, T., Vistovskyy, V., Rodnyi, P., Gektin, A.., Vasil'ev, A., Voloshinovskii, A.: Diffusion of 5p-holes in BaF_2 nanoparticles. Opt. Mater. (Amst). 89, 680–687 (2019).

    Особистий внесок здобувача: пояснив особливості кінетики загасання люмінесценції BaF_2 *за допомогою моделі гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду*.

Статті у фахових реферованих журналах

15. **Демків, Т.**: Люмінесцентні характеристики нанокристалів $CsPbCl_3$, вкраплених у діелектричну матрицю CsCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 47, 151–158 (2012).

Особистий внесок здобувача: запропонував підхід, який пояснює скорочення часу загасання люмінесценції у нанокристалах $CsPbCl_3$, *вкраплених у матрицю* CsCl.

16. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях CsI та KCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 48, 173–179 (2013).

Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці CsI та KCl.

17. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 49, 62–71 (2014).

Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці NaCl, KCl та CsI.

18. **Демків Т.**, Галяткін О., Перевізник О., Демків Л., Вістовський В., Волошиновський А. Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2 / Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2015. – Вип. 50. – С. 120–129.

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що зміна провідності композитних зразків та виникнення різниці потенціалів на їх контактах зумовлені емісією електронів з наночастинок під дією йонізуючого випромінювання.

19. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 51, 52–61 (2016).

Особистий внесок здобувача: отримав полістирольні плівкові композити з вбудованими наночастинками BaF_2 *на основі методики хімічної гомогенізації з використанням статичного тиску*.

20. Чилій, М.О., Жишкович, А.В., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., **Демків, Т.М.**, Волошиновський, А.С.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce різного розміру. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 52, 55–66 (2016).

Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри наночастинок SrF_2-Ce*, з'ясував причини гасіння люмінесценції наночастинок* SrF_2:Ce *зі зменшенням розміру*.

21. Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, В., **Демків, Т.,** Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF_2 при рентгенівському збудженні. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 51, 68–76 (2016).

Особистий внесок здобувача: виявив, що визначальний вплив на зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при переході від монокристала до наночастинок мають втрати енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду.

22. **Демків, Т.М.**, Чилій, М.О., Дендебера, М.П., Пушак, А.С., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., Волошиновський, А.С.: Вплив температури на рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок CaF_2. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 53, 22–28 (2017).

Особистий внесок здобувача: виявив, що інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок CaF_2 *за зменшення їхніх розмірів є різною для різних температур і з'ясував, що це може бути*

зумовлене зменшенням довжини термалізації електронів при зниженні температури.

23. **Демків, Т.**, Вістовський, В., Жишкович, А., Васьків, А., Малий, Т., Чилій, М., Булик, Л.-І., Гектін, А., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 54, 65–78 (2017).

Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2-Ce *до полістирольної матриці з урахуванням просторового обмеження.*

Статті в інших виданнях

24. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Khapko, Z.A., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped Sr-containing aggregates embedded in KCl matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що люмінесценція йонів європію в мікрокристалах KSr_2Cl_5*, вбудованих у матрицю* KCl*, відбувається за рахунок внутрішньоцентрового поглинання іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KCl.

25. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+}-doped Me-containing aggregates (Me=Ca, Sr, Ba) in KI matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).

Особистий внесок здобувача: з'ясував, що збудження випромінювання іонів європію в мікрокристалах $KCaI_3$, $KSrI_3$ і KBa_2I_5*, вбудованих в матрицю* KI*, зумовлено внутрішньоцентровим поглинанням іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KI.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на конференціях та викладено в патентах:

Патенти

- **Демків, Т.М.**, Мягкота, С.В., Дацюк, Ю.Р., Волошиновський, А.С., Савчин, П.В., Демків, Л.С.: Люмінесцентний матеріал. Пат. 25742 Україна на корисну модель, МПК C09K 11/00, G01T 1/28, G21H 3/00; заявник ЛНУ імені Івана Франка – № u200701472; заявл 12.02.2007; опубл 27.08.2007,. Бюл 13, 1–6 (2007). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб захисту гігроскопічних мікрокристалів* $CsSnBr_3$ *за допомогою негігроскопічних кристалів* CsBr *і методику отримання люмінесцентного матеріалу на основі мікрокристалів* $CsSnBr_3$*, вкраплених у матрицю* CsBr.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В., Волошиновський, А., Заіченко, А., Мітіна, Н., Гектін, О.: Пластмасовий сцинтилятор. Пат. 127737 Україна на корисну модель МПК G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/203. № u201800201; ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 27.08.2018, Бюл. № 16. (2018). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб вимірювання температури біологічних об'єктів за спектральним положенням максимумів екситонної люмінесценції нанокристалів* $CsPbBr_3$*, поміщених у полімерні гранули*.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В. Волошиновський, А., М'ягкота, С., Малий, Т., Пушак, А., Заіченко, О., Мітіна, Н., Шаповал, О.: Полімерний сцинтилятор. Пат. 126248 Україна на корисну модель, МПК G01K 11/30 (2006.01), G01K 11/00. № u201800200; заявники ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. – заявл. 05.01.2018 опубл 11.06.2018, Бюл. № 11. (2018). *Особистий внесок здобувача: запропонував нанокомпозитний люмінесцентний матеріал на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками* BaF_2.

Конференції

- 6^{th} European conference on luminescent detectors and transformers, 19-23 June 2006, Lviv, Ukraine
- Міжрегіональний науковий семінар „Сучасні проблеми електроніки", Львів, 31 січня – 1 лютого 2008 р.

- IV міжнародна наукова конференція: Фізика невпорядкованих систем, Львів, 2008.
- The Third International Workshop and Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM 2011), 17–22 July 2011 Gdansk, Poland (тут був повтор назви).
- International Conference "Functional materials and nanothechnologies-2011", Riga, Institute of Solid State Physics, University of Latvia.
- 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), September 10-14 2012 Halle (Saale), Germany.
- 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application SCINT 2013, April 15–19, 2013.
- The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS 2015), September 13–16, 2015.
- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September, 20–25, 2015 Tartu, Estonia, 2015
- The 14^{th} Conference of Function and Nanostructured Materials “FNMA’17” & The 7^{th} International Conference on Physics of Disordered Systems “PDS’17”, 25-29 September 2017, Lviv&Yaremche, Ukraine.
- The Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018) – 8–13 July 2018, Bydgoszcz, Poland.
- 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic

Вважаю своїм приємним обов'язком засвідчити щиру подяку та глибоку повагу науковому консультанту професору Волошиновському Анатолію Степановичу за наукові настанови, постійний інтерес до роботи та чисельні поради і плідні дискусії під час обговорення експериментальних результатів та теоретичних розрахунків.

Синтез наночастинок та полімерних композитів став можливим завдяки методикам, розробленим проф. Заіченком Олександром Сергійовичем та ст.н.с. Мітіною Наталією Євгенівною.

Висловлюю подяку за допомогу у проведенні синтезу зразків та виконання спільних досліджень, доктору фіз.-мат. н. Вістовському Віталію Володимировичу, м.н.с. Галяткіну Олександру Олександровичу та ст.н.с. Жишковичу Андрію Володимировичу.

Виконання роботи було б неможливим без підтримки, допомоги, приємної робочої атмосфери та цінних порад співробітників: ст.н.с. Малого Тараса Сергійовича, доц. Пашука Ігора Петровича, доц. Антоняка Олега Тарасовича, доц. Чорнодольського Ярослава Миколайовича, доц. Хапка Зеновія Андрійовича, пров.н.с. Гамерника Романа Васильовича, проф. Стадника Василя Йосиповича, доц. Конопельник Оксани Ігорівни, доц. Фтомина Назара Євгеновича, канд. фіз.-мат. наук Новосад Ірини, м.н.с. Чилія Максима Олеговича.