

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Чилій Максим Олегович

УДК 535.333:535.373.2

**РЕКОМБІНАЦІЙНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ
В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка, Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, доцент
Вістовський Віталій Володимирович
Львівський національний університет імені Івана Франка,
доцент кафедри експериментальної фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Стрельчук Віктор Васильович
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,
завідувач лабораторії оптичної субмікронної спектроскопії.

доктор фізико-математичних наук, професор
Товстюк Наталія Корніївна
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів,
професор кафедри загальної фізики

Захист відбудеться "17" жовтня 2018 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці <http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij>.

Автореферат розісланий "___" вересня 2018 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доцент



А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення процесів міграції, трансформації енергії, що відбуваються в неорганічних нанокристалах за умови збудження їх оптичними та високоенергетичними квантами, є важливим для багатьох задач фундаментального та прикладного характеру. Важливість цих досліджень визначена проблемами таких галузей науки й техніки, як фізика високих енергій, радіаційна фізика, біологія та медицина.

Розуміння фізичних процесів, що відбуваються в нанокристалах на етапі як релаксації високоенергетичних електронних збуджень, так і випромінювальної релаксації люмінесцентних центрів дає змогу не тільки прогнозувати люмінесцентно-кінетичні властивості наносистем, але й визначати параметри перебігу таких процесів у їхніх об'ємних аналогах. Останніми роками проведено низку досліджень із впливу розміру наночастинок на їхню рекомбінаційну люмінесценцію. З'ясовано, що зі зменшенням розмірів наночастинок спостережуване в більшості випадків зменшення інтенсивності їхньої люмінесценції зумовлене не тільки гасінням люмінесценції на етапі випромінювальної релаксації внаслідок взаємодії люмінесцентних центрів з поверхневими дефектами, а й втратами енергії збудження на етапі міграції електронів та дірок. Одним з параметрів, що характеризує міграційні втрати, є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Отже, вивчення залежностей інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок дає змогу експериментально оцінювати довжину термалізації носіїв заряду. Однак такі дослідження проводили лише за кімнатної температури. Дослідження таких залежностей за різних температур дасть інформацію, зокрема, про температурну зміну довжини термалізації вільних носіїв заряду, що є важливим у разі розробки криогенних сцинтиляторів. Вивчення впливу температури на особливості рекомбінаційної люмінесценції наночастинок є актуальною проблемою, яка досліджуватиметься у даній роботі як для власної люмінесценції наночастинок фторидів (MeF_2 , $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), так і для домішкової люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Наночастинки $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ становлять інтерес з погляду практичного використання. Цей матеріал має спектрально вузькі смуги випромінювання в червоній ділянці, а його люмінесценція збуджується в ділянці ближнього ультрафіолету. Такі люмінесцентні особливості привабливі з погляду розробки люмінесцентних неорганічних міток для біомедичних досліджень. Крім того, $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ виявляє інтенсивну рентгенолюмінесценцію, що робить його перспективним матеріалом для фотодинамічної терапії. Тому актуальним є

дослідження залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $YVO_4:Eu$ від їхнього розміру.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем: “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996с, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2017 р.), “Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень” (реєстраційний номер № 0116U008071, термін виконання з 1 вересня 2016 р. по 31 липня 2018 р.), “Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокompозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах” (реєстраційний номер № 0118U003606, термін виконання з 1 січня 2017 р. по 31 грудня 2019 р.).

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження полягає у з'ясуванні особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження в нанокристалах, що володіють власною та домішковою люмінесценцією при різних температурах.

Для досягнення мети вирішували такі основні наукові завдання.

1. Синтез наночастинок BaF_2 , CaF_2 , SrF_2 , $CaF_2:Eu$, $SrF_2:Ce$ та $YVO_4:Eu$ різного розміру. Дослідження їхніх структурних та розмірних характеристик.

2. Визначення люмінесцентно-кінетичних та спектрально-люмінесцентних параметрів нанорозмірних сцинтиляційних матеріалів у разі збудження в широкому енергетичному діапазоні з використанням синхротронного, оптичного і рентгенівського випромінювання. Вимірювання спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції, кривих кінетики загасання люмінесценції та температурних залежностей люмінесцентних параметрів в інтервалі температур 8–300 К.

3. З'ясування зміни залежностей люмінесцентно-спектральних властивостей від розмірів наночастинок фторидів (BaF_2 , CaF_2 , SrF_2), ванадатів ($YVO_4:Eu$) і фторидів, активованих лантаномідами ($CaF_2:Eu$ і $SrF_2:Ce$), за різних температур, які мають різні види люмінесценції: екситонну, домішкову та остовно-валентну.

4. Встановлення особливостей входження, локалізації та зарядового стану домішкових іонів у наночастинках $CaF_2:Eu$, $SrF_2:Ce$.

5. З'ясування закономірності впливу температури на залежності інтенсивності й кінетики рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру. Дослідження особливостей процесів релаксації енергії збудження на етапах

міграції вільних носіїв заряду та випромінювальної релаксації люмінесцентних центрів.

6. Моделювання залежності рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ від їхнього розміру та оцінювання середньої довжини термалізації електронів і їхньої ефективної маси.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси в неорганічних наночастинках, що відбуваються в разі взаємодії з електромагнітним випромінюванням за умови збудження квантами в домішковій та фундаментальній областях поглинання.

Предмет дослідження – люмінесцентні та кінетичні характеристики наночастинок, що мають власну та домішкову люмінесценцію, процеси помноження, міграції та випромінювальної релаксації електронних збуджень.

Методи досліджень. Досліджувані наночастинок BaF_2 , CaF_2 , SrF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ та $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ синтезовано низькотемпературними методами хімічного осадження. Ряди наночастинок з різними розмірами отримано за допомогою температурного відпалу в діапазоні 200–800 °C. Оцінку розмірів наночастинок та визначення їхньої структури здійснювали використовуючи методи рентгенівської дифракції.

Люмінесцентно-спектральні та кінетичні дослідження за умови оптичного й імпульсного рентгенівського збудження виконано на лабораторних установках кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка.

Вивчення люмінесцентних та кінетичних характеристик нанокристалів з використанням синхротронного випромінювання в діапазоні енергії збуджувальних квантів 4 – 42 eV проводили на обладнанні лабораторії SUPERLUMI (м. Гамбург, Німеччина).

Наукова новизна роботи.

1. Для наночастинок фторидів MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$), що володіють люмінесценцією автолокалізованих екситонів, показано, що втрати енергії збудження на етапі термалізації вільних носіїв заряду зменшуються зі зниженням температури. Виявлено, що темп гасіння рентгенолюмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок за низьких температур є меншим, ніж за кімнатної температури.

2. Запропоновано модель гасіння люмінесценції, яка враховує міграцію екситонів до поверхні кристала. Оцінено довжину термалізації автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF_2 та SrF_2 та довжину дифузії остовних дірок у наночастинках BaF_2 .

3. Уперше досліджено вплив стаціонарного рентгенівського випромінювання на перезарядку домішкових центрів $\text{Eu}^{2+} \leftrightarrow \text{Eu}^{3+}$ у наночастинках

$\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ різного розміру. Оцінено розміри наночастинок, за яких цей перерозподіл максимально виявляється.

5. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру з урахуванням залежності ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Для наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ розраховано залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від їхніх розмірів і визначено мінімальні розміри наночастинок, які ще мають інтенсивну люмінесценцію в разі рентгенівського збудження.

Практичне значення отриманих результатів. Експериментальні результати щодо залежностей інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок за низьких температур дають інформацію щодо температурної зміни довжини термалізації електронів, яка є важливою у разі розробки криогенних сцинтиляційних матеріалів.

Наночастинки CaF_2 , активовані іонами Eu^{3+} та Eu^{2+} , та наночастинки $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ можна використати як наносцинтилятори для фотодинамічної терапії та як люмінесцентні біомітки під час збудження оптичними і рентгенівськими квантами. Дослідження перерозподілу кількості домішкових центрів $\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+}$ у наночастинках $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ дають змогу виявити умови для створення наночастинок $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ де одночасно будуть люмінесцентні центри Eu^{3+} та Eu^{2+} .

Модель гасіння люмінесценції з урахуванням процесів дифузії екситонів можна використати для оцінки довжини їхньої дифузії в різних матеріалах, використовуючи експериментальні криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок різного розміру.

Методику моделювання залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок можна використати для визначення мінімальних розмірів наночастинок, які ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію. Такі дані необхідні для розробки наносцинтиляторів, та використання неорганічних наночастинок для створення композитних сцинтиляційних матеріалів на основі полімерних матриць.

Апробація результатів дисертації. Про основні результати дисертаційної роботи доповідали на наукових конференціях та семінарах:

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика – 2017”, – 16 - 18 травня 2017, Львів, Україна;
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE - 2017”, May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine;
- Міжнародна школа-семінар “Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстра-

- ції іонізуючого випромінювання”, 10 - 13 вересня 2017, Харків, Україна;
- 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;
 - Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика – 2018”, – 15 - 17 травня 2018, Львів, Україна.

Особистий внесок автора. Наведені в роботі результати досліджень отримані автором за його безпосередньою участю в період з 2015 по 2018 рр.

У праці [1] автором виявлено процеси взаємодії автолокалізованих екситонів з корельованими короткоживучими дефектами, які приводять до неекспоненційності кінетики загасання люмінесценції у випадку рентгенівського збудження. У працях [2, 7] визначено вплив енергії збудження та розмірів наночастинок SrF₂ на інтенсивність їхнього випромінювання. Доведено, що темпи гасіння люмінесценції залежно від розміру наночастинок різні для різних енергій збудження. Розроблено модель гасіння люмінесценції з урахуванням дифузії електронних збуджень та оцінено довжину дифузії автолокалізованих екситонів у SrF₂ [3, 8]. У працях [1–3, 7–10] проінтерпретовано особливості екситонної люмінесценції наночастинок SrF₂ та CaF₂ різних розмірів за умови високоенергетичного збудження. У працях [4, 11] виявлено процеси окиснення Ce³⁺ до Ce⁴⁺ і утворення нанофази CeF₃ під час синтезу наночастинок SrF₂:Ce низькотемпературним хімічним методом, а також те, що термічний відпал зазначених наночастинок стимулює цей процес. У праці [5] виявлено появу іонів Eu²⁺ у наночастинках CaF₂:Eu³⁺ у разі опромінення їх стаціонарним рентгенівським збудженням. З’ясовано розміри наночастинок, для яких цей ефект спостерігається. Автором розроблено модель та необхідне програмне забезпечення, яке дає змогу виконувати розрахунки теоретичних залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок в [6].

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в 11 працях: 6 статтях у міжнародних та українських реферованих журналах і 5 тезах доповідей на наукових конференціях.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’ятьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел. Робота містить 178 сторінок, зокрема, 5 таблиць, 72 рисунки та список використаних джерел зі 166 бібліографічних посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання роботи, описано наукову новизну та практичне значен-

ня одержаних результатів. Наведено публікації на тему дисертації, відомості про апробацію результатів роботи та особистий внесок здобувача.

У першому розділі “**Люмінесцентно-кінетичні властивості діелектричних наночастинок**” розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в широкозонних діелектриках, його особливості для об’ємних і нанорозмірних сцинтиляторів. Проаналізовано та описано особливості люмінесценції в нанорозмірних матеріалах. Показано, що в разі переходу до нанокристалів виявляються нові (або змінюються відомі) параметри матеріалу. Наприклад у випадку переходу до нанорозмірних об’єктів у напівпровідниках спостерігається квантово-розмірний ефект, що призводить до підсилення свічення та скорочення кінетики загасання. У широкозонних діелектриках такого ефекту не спостерігається, тому що радіуси електронних збуджень значно менші за розміри широкозонних діелектричних наночастинок ($a > 10$ нм). Показано, що визначальним для спостереження рекомбінаційної люмінесценції є співвідношення довжини термалізації електронів і розмірів наночастинок. Розглянуто основні види екситонів у широкозонних діелектриках, їхні умови виникнення та співіснування. Описано вплив температури на умови співіснування та випромінювання вільних і автолокалізованих екситонів. Проаналізовано вплив температури на прояв σ - та π -компонент автолокалізованих екситонів у широкозонних діелектричних кристалах. Аналіз літературних даних показав, що не з’ясовано впливу температури на зміну довжини термалізації електронів, а також не досліджено впливу дифузії власних електронних збуджень на люмінесцентно-кінетичні параметри діелектричних наночастинок.

У другому розділі “**Об’єкти дослідження та методика експерименту**” описано методики синтезу наночастинок MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$), наночастинок MeF_2 , активованих Eu^{3+} та Ce^{3+} , та наночастинок $YVO_4:Eu$. За допомогою описаних методик отримували наночастинок найменшого розміру в досліджуваному ряді. Для отримання наночастинок більшого розміру їх відпалювали протягом 2 годин за різних температур. Структуру та розміри отриманих наночастинок досліджували за допомогою методів рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра STOE STADI P.

Описані експериментальні методики дослідження спектрально-кінетичних параметрів наночастинок під час збудження квантами синхротронного випромінювання, X-променями та квантами з оптичного діапазону в широкому температурному інтервалі дали змогу отримати достатній обсяг інформації про особливості процесів випромінювальної релаксації енергії збудження в досліджуваних нанокристалах.

У третьому розділі “Власна люмінесценція наночастинок фторидів” наведено результати досліджень особливостей власної рекомбінаційної люмінесценції за умови збудження оптичними й Х-квантами в наночастинках SrF₂ та CaF₂ різного розміру за різних температур.

Спектри власної люмінесценції наночастинок SrF₂ та CaF₂ різного розміру за збудження квантами синхротронного випромінювання в області прямого оптичного створення екситона ($h\nu = 10,2$ еВ для SrF₂ та $h\nu = 11,2$ еВ для CaF₂), за різних температур подібні й складаються зі смуги з максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 305$ нм для SrF₂ та $\lambda_{\text{люм}} = 300$ нм для CaF₂.

З аналізу спектрів збудження люмінесценції наночастинок SrF₂ та CaF₂ (рис. 1) різного розміру за температур 300 та 10 К бачимо, що зі зменшенням розмірів наночастинок темпи зниження інтенсивності люмінесценції різні на різних ділянках спектра. У разі збудження в ділянці оптичного створення екситона зменшення інтенсивності люмінесценції відбувається лише завдяки внутрішньоцентровому гасінню. Якщо ж збудження відбувається енергією з ділянки створення електрон-діркових пар, то до внутрішньоцентрового гасіння додається ще й гасіння на етапі міграції електронів, яке посилюється зі зменшенням розмірів наночастинок. Зменшення розмірів наночастинок приводить до зниження інтенсивності свічення автолокалізованих екситонів (АЛЕ), яке пов'язується з співмірністю довжини термалізації електронів із розмірами наночастинок. Як видно з рис. 1, темпи зниження інтенсивності люмінесценції пов'язані з розмірами наночастинок, залежать і від температури. За температури $T = 10$ К у разі переходу від найбільших наночастинок до найменших у випадку збудження квантами з енергетичного діапазону $E_g < h\nu < 2E_g$ інтенсивність їхньої люмінесценції зменшується приблизно в 2 рази для SrF₂ та в 1,4 раза для CaF₂, тоді як за температури $T = 300$ К – у 4 рази для SrF₂ та в 3,7 раза для CaF₂. Ми пов'язуємо це зі зменшенням довжини термалізації електронів у разі зниження температури. Під час утворення електрон-діркових пар унаслідок зона-зонного поглинання електрони і дірки мають надлишкову кінетичну енергію і, щоб досягнути дна зони провідності (або вершини валентної зони для дірок), вони розсіюють цю енергію на фонах ґратки, в процесі чого проходять певну відстань, яку називають довжиною термалізації. Якщо довжина термалізації електрона є співмірною з розміром наночастинок, то в процесі термалізації він може досягнути поверхні наночастинок і релаксувати за участю енергетичних станів поверхневих дефектів. У цьому випадку вільні носії заряду не утворюватимуть екситонів, що призводитиме до гасіння рекомбінаційної люмінесценції. Отже відношення довжини термалізації

електронів до розміру наночастинок є важливим параметром, що характеризує ефективність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок.

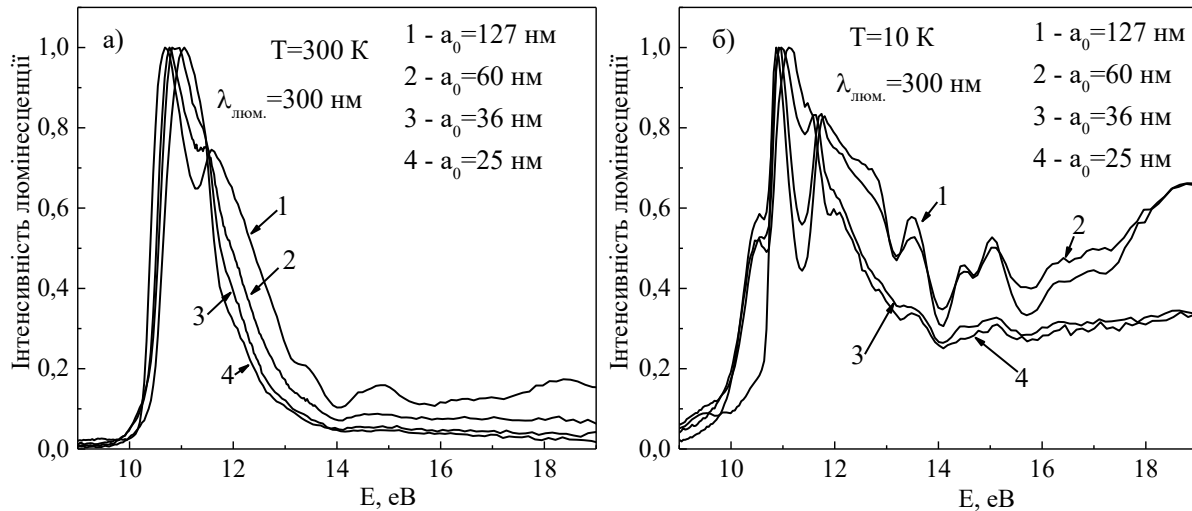


Рис. 1. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ в наночастинках CaF_2 різного розміру за температур $T = 300 \text{ K}$ (а) та $T = 10 \text{ K}$ (б)

Довжина термалізації електронів може залежати від температури. Дійсно, як видно з рис. 1, за температури 300 K гасіння в ділянці утворення електрон-діркових пар ($E_g \leq h\nu \leq 2E_g$) є більшим, ніж за температури 10 K . Найбільш імовірно, що це пов'язано з тим, що термалізація електронів зі зниженням температури відбувається швидше, тобто за низьких температур довжина термалізації є меншою. Ми вважаємо, що це зумовлено наступним фактором. У разі зниження температури кількість фононів зменшується і електрон у процесі електрон-фононного розсіювання може лише віддати свою енергію гратці, створюючи фонон, тоді як за високих температур кількість фононів у кристалі значна і ймовірність, що електрон у процесі розсіювання не віддасть енергію гратці, створивши новий фонон, а поглине його, тим самим збільшивши свою кінетичну енергію. Внаслідок цього довжина термалізації електронів з підвищенням температури збільшується.

У кінетиці загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів наночастинок SrF_2 (рис. 2) та CaF_2 за кімнатної температури в разі збудження X-квантами зменшення розмірів наночастинок призводить до появи в кінетиці загасання неекспоненційності – початковий етап загасання виявляє різкіший спад люмінесценції. Появу такої “швидкої” компоненти пов'язують з посиленням процесів гасіння автолокалізованих екситонів унаслідок взаємодії з приповерхневими дефектами.

Для аналізу форми кінетики запропоновано модель гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їхню взаємодію з поверхневими дефектами. Було виведено таке співвідношення:

$$I_{lum}(t) = I_{lum}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(R\left(\frac{L^2 t}{a_0^2 \tau}\right) \right)^3, \quad (1)$$

$$\text{де } R(x) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 x\right)$$

Основні параметри співвідношення (1) є такі: L – довжина дифузії АЛЕ; a_0 – розмір наночастинки; τ – радіаційний час життя АЛЕ за кімнатної температури. Перша частина рівняння (1) – це стандартна формула кінетики загасання, а друга частина описує дифузію електронних збуджень і їхню взаємодію з приповерхневими дефектами.

Підгонка експериментальних кривих кінетики отриманим співвідношенням дозволяє, при наявності розподілу наночастинок за розміром, отримати оцінку середньої довжини дифузії АЛЕ. З використанням запропонованої дифузійної моделі, в роботі оцінено, що довжина дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинок CaF_2 та SrF_2 становить у межах 13 - 17 нм та 17 - 20 нм, відповідно.

Також запропоновано використання дифузійної моделі для опису кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ). На рис. 3 представлені криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру в разі збудження квантами з енергією $h\nu = 18,8$ еВ. Як видно з рис. 3 зі зменшенням розміру наночастинок скорочується час загасання ОВЛ. Оскільки випромінювальні переходи, які відповідають ОВЛ, відбуваються між валентною і остовною зонами кристала, то причиною такого скорочення може бути дифузія остовної дірки до поверхні кристала, де вона безвипромінювально

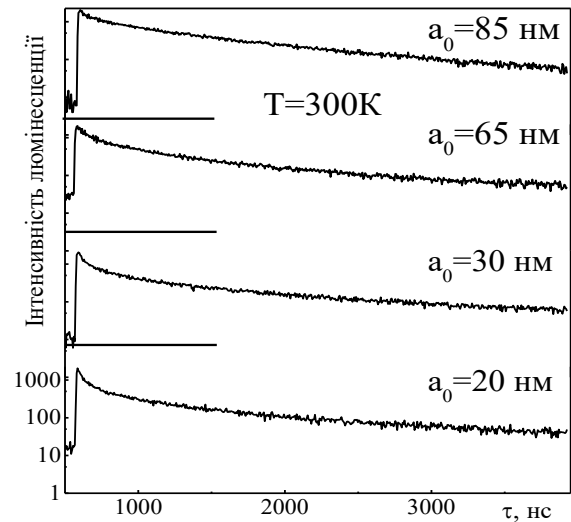


Рис. 2. Криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ в разі збудженн Х-квантами в наночастинках SrF_2 . $T = 300$ К

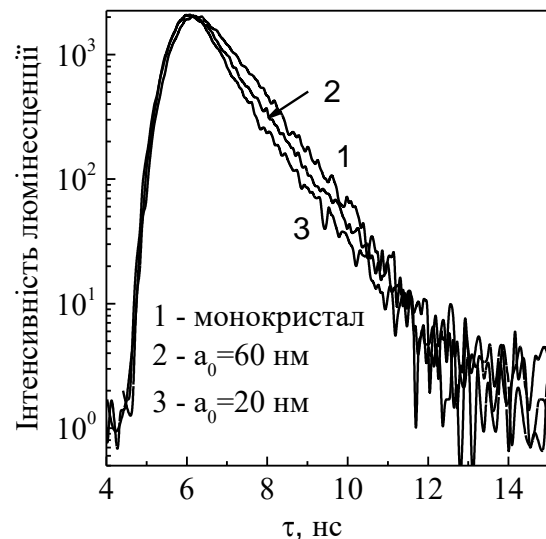


Рис. 3. Криві кінетики загасання наночастинок BaF_2 різного розміру в разі збудження квантами з енергією $h\nu = 18,8$ еВ.

релаксує. З використанням дифузійної моделі оцінено довжину дифузії остовних дірок $5p\text{Va}$ у BaF_2 , яка становить близько 3 нм.

У четвертому розділі “Люмінесценція домішкових центрів у кристалах фторидів” наведено результати досліджень особливостей домішкової люмінесценції за умови оптичного збудження та збудження X-квантами в наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ та $\text{CaF}_2:\text{Eu}$.

$\text{CaF}_2:\text{Eu}$. У спектрах випромінювання наночастинок $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ проявляються дві інтенсивні смуги свічення (рис. 4) при 425 і 590 нм. Смуга люмінесценції на 425 нм відповідає дозволеним переходам $4f^65d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2} (4f^7)$ в іоні Eu^{2+} , а смуга випромінювання на 590 нм магнітно-дипольному переходу ${}^5D_0 - {}^7F_1$ в іоні Eu^{3+} .

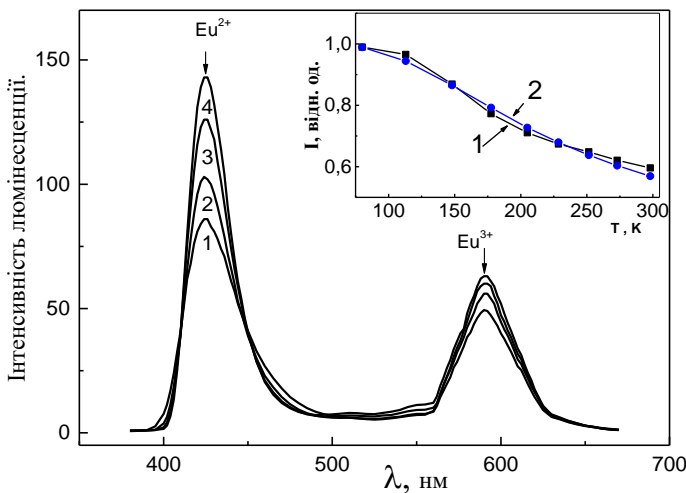


Рис. 4. Спектри стаціонарної рентгенолюмінесценції нанолюмінофора $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ з розміром зерна 37 нм, виміряні під час охолодження зразка в інтервалі 300 – 80 К: 1 – $T = 300$ К; 2 – $T = 205$ К, 3 – $T = 148$ К, 4 – $T = 80$ К. На вставці показано температурну залежність максимальної інтенсивності $I_m(T)$ у смуги випромінювання іонів Eu^{2+} за 425 нм: 1 – експериментальна залежність, 2 – апроксимація за формулою Мотта: $I = I_0 (1 + A(-E_q/kT))^{-1}$, де $E_q = 0,04$ еВ, $A = 3,6$

температурна залежність світловиходу люмінесценції іонів Eu^{2+} у нанолюмінофорах $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ подібні до аналогічних характеристик швидкої (синглетної) компоненти автолокалізованих екситонів у чистих кристалах CaF_2 . Оскільки в нанолюмінофорах $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ випромінювання автолокалізованих екситонів повністю відсутнє, то можна припустити, що тут енергія екситонів передається до Eu^{2+} іонів, які випромінюють. Таким чином, процес збудження іонів Eu^{2+} в нанолюмінофорах $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ має значною мірою екситонний характер. Водночас, очевидно, що іони Eu^{3+} у матриці CaF_2 збуджуються, головню, завдяки рекомбінаційним механізмам.

Інтенсивності люмінесценції I_m у максимумах смуг випромінювання Eu^{2+} і Eu^{3+} іонів по-різному залежать від температури. Для іонів Eu^{2+} інтенсивність I_m піка 425 нм під час охолодження плавно зростає майже вдвічі, і залежність $I_m(T)$ має експоненціальний характер, тоді як інтенсивність піка випромінювання Eu^{3+} іонів за 590 нм значно слабше залежить від температури. Експериментальна залежність $I_m(T)$ для максимуму випромінювання іонів Eu^{2+} на 425 нм добре апроксимується формулою Мотта.

Виявилось, що температурний діапазон загасання і

Максимальний світловихід рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ у смузі випромінювання іонів Eu^{2+} простежувався для наночастинок з розміром 37–44 нм. Подальше збільшення розмірів наночастинок зумовлює зменшення світловиходу рентгенолюмінесценції через зростання концентрації дефектів ґратки внаслідок різкого збільшення розмірів наночастинок при термічному відпалі. Також у наночастинках $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ з середнім розміром 50 нм виявлено перетворення $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ під впливом тривалого рентгенівського опромінення. Таке перетворення малоефективне в нанолюмінофорах з більшим середнім розміром зерна (140 нм).

$\text{SrF}_2:\text{Ce}$. У спектрах люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ (рис. 5) наявні смуги випромінювання одиничних домішкових церієвих центрів і смуги випромінювання кластерів типу CeF_3 , що свідчить про часткову агрегатизацію домішкових іонів Ce^{3+} у процесі синтезу наночастинок методом осадження з розчину. Збільшення розмірів наночастинок за допомогою температурного відпалу призводить до збільшення нанофази CeF_3 .

Спектри збудження люмінесценції церієвих центрів у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру, виміряні під час реєстрації випромінювання з довжиною хвилі $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм, представлено на рис. 6а. У спектрі можна виділити дві основні смуги збудження люмінесценції з максимумами при 295 та 246 нм, які відповідають поглинальним електронним переходам з основного 4f-стану на 5d-рівні іонів церію. Спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів, утворених у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, виміряні під час реєстрації випромінювання з довжиною хвилі 380 нм, представлено на рис. 6б. Єдиною відмінністю цих спектрів збудження від спектрів збудження одиничних церієвих центрів (див. рис. 6а) є наявність смуги збудження люмінесценції в області 319 нм. Спектральне положення цієї смуги близьке до найбільш довгохвильової смуги збудження люмінесценції наночастинок CeF_3 , що є додатковим доказом на користь утворення в наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ окремої нанофази CeF_3 .

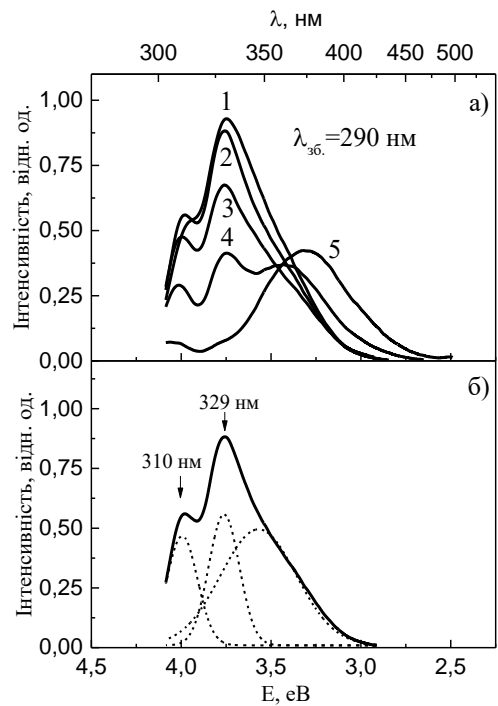


Рис. 5. Спектри люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру (20 (1), 30 (2), 45 (3), 65 (4), 85 (5) нм) (а) та розклад спектра люмінесценції наночастинок з середнім розміром зерна 30 нм на гаусові компоненти (б). $T = 300$ К

За енергій збуджувальних квантів понад 4 еВ спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів на рис. 6б практично відтворюють спектри збудження

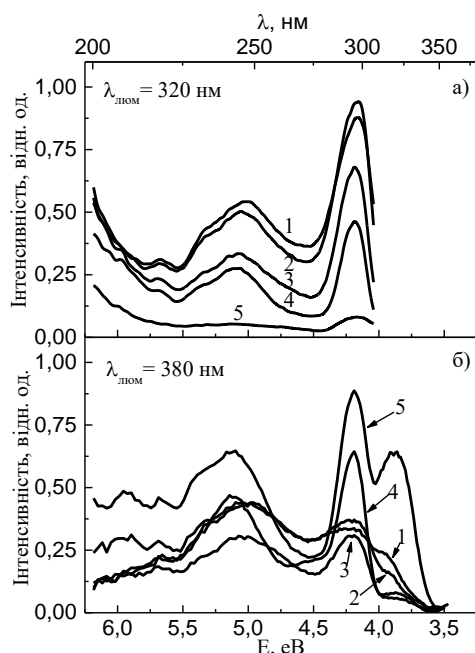


Рис. 6. Спектри збудження люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ різного розміру, нм: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 65, 5 – 85. $T = 300 \text{ K}$

розмір наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, які ще мають порівняно інтенсивну рентгенолюмінесценцією, становить 65 нм.

У п'ятому розділі “Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ від їхнього розміру” наведено результати досліджень особливостей домішкової люмінесценції за умови оптичного збудження та збудження X-квантами в наночастинках $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ за різних температур і виконано моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

З результатів дослідження домішкової рекомбінаційної люмінесценції залежно від розмірів наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ видно, що інтенсивність люмінесценції відтворює закономірності, характерні для люмінесценції АЛЕ, тобто зменшується зі зменшенням розмірів наночастинок та залежить від енергії збуджувальних квантів. Як видно з рис. 7, зі зменшенням розмірів наночастинок інтенсивність люмінесценції гаситься сильніше в разі збудження X-квантами. Це пов'язано з тим, що у випадку збудження оптичними квантами гасіння люмінесценції відбувається, головне, завдяки внутрішньоцентровому гасінню, а в разі збудження X-променями до внутрішньоцентрового додається ще гасіння на етапі термалізації.

одиначних церієвих центрів. Таке співпадіння вказує на те, що в разі збудження наночастинок квантами з енергією 4 еВ поглинають, головне одиничні церієві центри, які передають енергію збудження до CeF_3 -агрегатів. Як показали дослідження кінетики загасання люмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, передача енергії відбувається безвипромінювально внаслідок мультипольної взаємодії, якій передують її міграція по одиничних церієвих центрах у наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, що зумовлює наявність етапу розгорання люмінесценції.

У випадку рентгеновського збудження інтенсивність люмінесценції різко знижується зі зменшенням розмірів наночастинок, що зумовлено втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний

На рис. 8 представлено залежності домішкової люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (див. рис. 8а) та власної люмінесценції наночастинок SrF_2 (див. рис. 8б) від їхніх розмірів у разі збудження X-променями за кімнатної та азотної температур, поділені на такі залежності у випадку оптичного збудження, для того щоб відкинути внутрішньоцентрове гасіння і порівняти, як змінюються втрати на етапі міграції вільних носіїв заряду з температурою.

Як видно з рис. 8, зі зниженням температури темпи падіння інтенсивності зі зменшенням розмірів наночастинок зменшуються як для домішкової, так і для власної люмінесценції. Таке скорочення темпів гасіння люмінесценції ми пов'язуємо зі зменшенням довжини термалізації електронів унаслідок зниження температури.

Інтенсивність най-менших наночастинок SrF_2 (20 нм) зі зниження температури до 80 К зростає приблизно в 6 разів, тоді як у $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ – лише в 1,5 раза. Ми це пов'язуємо з тим, що середня довжина термалізації електронів у SrF_2 дорівнює 68 нм, а в $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ – 6 нм, тому й зменшення довжини термалізації в $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ не є таким критичним, як у SrF_2 , а отже, і вплив температури на залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ є не таким суттєвим, як у випадку SrF_2 .

Однак досліджуваний діапазон розмірів наночастинок є досить обмеженим, тому для порівняння розмірних залежностей рентгенолюмінесценції з іншими матеріалами, нами здійснювалось моделювання цієї залежності для наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

У разі поглинання високоенергетичного кванта твердими тілами утворюється один або декілька високоенергетичних електронів. Сумарна кінетична

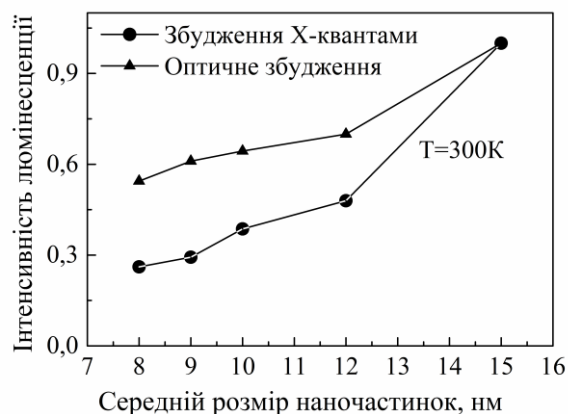


Рис. 7. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ у разі збудження оптичними та X-квантами

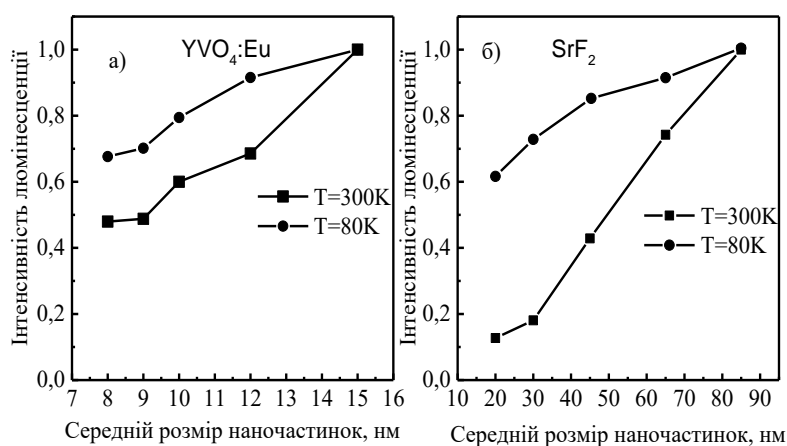


Рис. 8. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (а) та SrF_2 (б) у разі збудження X-променями за різних температур.

енергія цих електронів близька до енергії іонізуючого кванта. Первинні електрони, маючи велику кінетичну енергію, розмінюють її розсіюючись, головню, на валентних електронах, та утворюючи в зоні провідності вторинні електрони, які, відповідно, можуть мати високу кінетичну енергію і продовжують розсіюватися на валентних електронах, тобто відбувається помноження електронних збуджень. Це триває доти, доки кінетична енергія електронів не стане меншою або співмірною з шириною забороненої зони (E_g). Коли енергія електрона стає меншою за E_g він уже не може іонізувати інші електрони і розмінює свою енергію на фонах ґратки, тобто розпочинається процес термалізації. У ході термалізації електрони можуть досягати поверхні наночастинок, не роблячи внеску в люмінесценцію. Тобто інтенсивність рентгенолюмінесценції визначатиметься часткою електронів, які в результаті термалізації не досягнули меж наночастинок. Тоді для розрахунку інтенсивності рентгенолюмінесценції нам необхідно мати розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації. Довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії, тому для отримання розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації потрібно мати розподіл електронів за кінетичними енергіями перед етапом термалізації. Для отримання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями виконували моделювання методом Монте-Карло, у якому розглядали процес розмінювання енергії збудження електронами внаслідок електрон-електронного розсіювання з урахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності. Також довжина термалізації електронів залежить від їхньої ефективної маси, яка, відповідно, залежить від їхньої кінетичної енергії. Ефективну масу електронів для різної кінетичної енергії оцінювали з розрахунку електронної енергетичної структури кристала YVO_4 . З

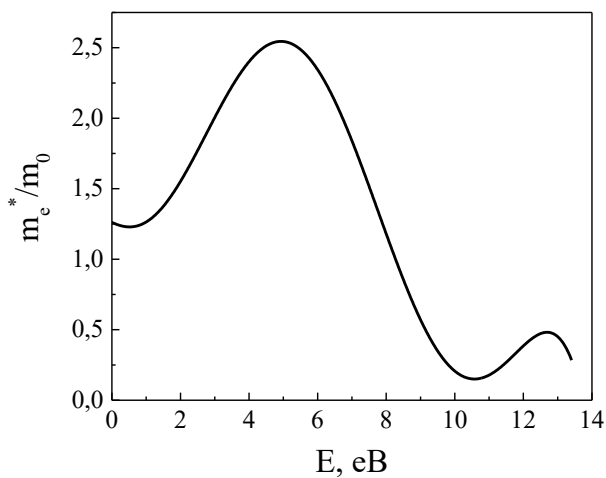


Рис.9. Залежність ефективної маси електрона від його кінетичної енергії для кристала YVO_4

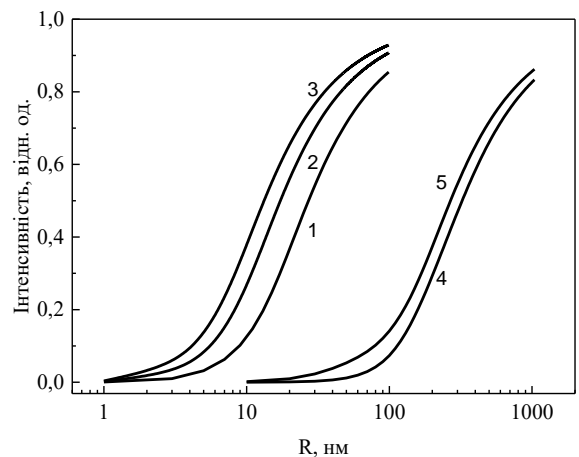


Рис. 10. Теоретична залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини термалізації: 1 – YVO_4 , 2 – $LaPO_4$, 3 – $LuPO_4$, 4 – BaF_2 , 5 – CaF_2

отриманої залежності (рис. 9) оцінено, що середня ефективна маса електронів у зоні провідності в діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g становить $m^*=1,5 m_e$. Отриману залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок YVO_4 представлено на рис. 10. Для порівняння приведено аналогічні криві, отримані для деяких фосфатів та фторидів.

Розрахована теоретична залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок дала змогу оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок $YVO_4:Eu$, які мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію, як 27 нм. Оцінений розмір дає підстави пропонувати наночастинок $YVO_4:Eu$ як компоненти композитного полімер-неорганічного сцинтиляційного матеріалу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено особливості гасіння рекомбінаційної люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинок CaF_2 та SrF_2 за різних температур. Показано, що за умови зона-зонного збудження квантами синхротронного випромінювання зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок CaF_2 та SrF_2 за низьких температур є слабшим, ніж за кімнатної температури. Так якщо за кімнатної температури при переході від найбільших до найменших із досліджуваних наночастинок інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції зменшується для наночастинок CaF_2 приблизно в 3,6 раза то при 10 К це падіння становить лише у 1,4 раз. Це вказує на скорочення довжини термалізації вільних носіїв заряду зі зниженням температури.
2. Виявлено, що зі зменшенням розміру наночастинок кінетика загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів стає неекспоненційною, з'являється швидка компонента, яку ідентифікують як випромінювання екситонів, що зазнають безвипромінювального розпаду внаслідок взаємодії з поверхневими дефектами. Для аналізу кінетики запропоновано модель гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинок, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їхню взаємодію з поверхневими дефектами. Підгонка експериментальних кривих кінетики отриманим співвідношенням дає змогу, якщо наявні розподіли наночастинок за розміром, отримати оцінку середньої довжини дифузії автолокалізованих екситонів. Також, користуючись цією моделлю, можна розрахувати розподіл наночастинок за розмірами, якщо для матеріалу відомо значення довжини дифузії автолокалізованих екситонів.
3. З використанням запропонованої дифузійної моделі, у роботі оцінено, що довжина дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинок CaF_2 та SrF_2 становить у межах 13 - 17 та 15 - 20 нм, відповідно. Застосування дифузійної

моделі до остовно-валентної люмінесценції наночастинок BaF_2 дало змогу оцінити довжину дифузії остовних дірок $5p\text{Ba}$ як 3 нм.

4. Встановлено наявність екситонного механізму збудження люмінесценції іонів Eu^{2+} у наночастинках $\text{CaF}_2:\text{Eu}$. Максимальний світловихід рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ у смузі випромінювання іонів Eu^{2+} простежувався для наночастинок з розміром 37 – 44 нм. У наночастинках $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ з середнім розміром 50 нм виявлено перетворення зарядового стану $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ під впливом тривалого рентгенівського опромінення. Таке перетворення малоєфективне в нанонаночастинках з розміром зерна 140 нм.
5. Встановлено, що в наночастинках $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ наявні смуги люмінесценції як одиничних домішкових церієвих центрів так і смуги випромінювання кластерів типу CeF_3 , що вказує на часткову агрегатизацію домішкових іонів Ce^{3+} у процесі синтезу наночастинок методом осадження з розчину. У випадку рентгенівського збудження інтенсивність люмінесценції різко знижується зі зменшенням розмірів наночастинок, що зумовлено втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$, які ще мають порівняно інтенсивну рентгенолюмінесценцію, становить 65 нм.
6. З'ясовано експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ від їхнього розміру в діапазоні середніх розмірів від 8 до 16 нм. Різке зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок у разі рентгенівського збудження зумовлене втратами енергії на етапі термалізації електронів.
7. Запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності люмінесценції у разі рентгенівського збудження для наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, яка враховує залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Оцінене значення середньої ефективної маси для електронів зони провідності з кінетичною енергією в діапазоні $[0, E_g]$ становить 1,5 m_e . Отримано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації, з якого визначено, що їхня середня довжина термалізації в YVO_4 становить близько 6 нм.
8. Розрахована теоретична залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, яка враховує втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду, дала змогу оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, які при цьому мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію, як 27 нм. Наночастинки з більшими за даний розмір можуть бути запропоновані для використання як наносцинтилятори або компоненти композитних полімер-неорганічних сцинтиляційних матеріалів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нестеркіна, В., Демків, Т., Волошиновський, А.: Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF₂ при рентгенівському збудженні. Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 51, 68–76 (2016)
2. Demkiv, T., Chylii, M., Vistovskyu, V., Zhyshkovych, A., Gloskovska, N., Rodnyi, P., Vasil'ev, A., Gektin, A., Voloshinovskii, A.: Intrinsic luminescence of SrF₂ nanoparticles. *J. Lumin.* 190, 10–15 (2017). doi:10.1016/j.jlumin.2017.05.036
3. Chylii, M., Demkiv, T., Vistovskyu, V., Malyi, T., Vasil'ev, A., Voloshinovskii, A.: Quenching of exciton luminescence in SrF₂ nanoparticles within a diffusion model. *J. Appl. Phys.* 123, 034306 (2018). doi:10.1063/1.5005621
4. Чилій, М., Жишкович, А., Васьків, А., Вістовський, В., Демків, Т., Волошиновський, А.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Ce різного розміру. Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 55–66 (2016)
5. Antonyak, O.T., Khapko, Z.A., Chylii, M.O.: The charge states' conversion of the activator ions in CaF₂:Eu nanophosphors. *Radiat. Eff. Defects Solids.* 172, 456–468 (2017). doi:10.1080/10420150.2017.1336763
6. Chylii, M., Malyi, T., Demkiv, T., Chornodolskyu, Y., Vas'kiv, A., Syrotyuk, S., Vistovsky, V., Voloshinovskii, A.: The influence of nanoparticle sizes on the X-ray excited luminescence intensity in YVO₄:Eu. *J. Phys. Stud.* 22, 1301 (2018).
7. Chylii, M., Malyi, T., Vistovskyu, V., Zhyshkovych, A., Voloshinovskii, A.: Intrinsic luminescence of SrF₂ nanoparticles. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications “OMEE - 2017” , Lviv, Ukraine June 29 (2017)
8. Чилій, М., Вістовський, В.: Гасіння рентгенолюмінесценції авто-локалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ та CaF₂ в рамках дифузійної моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика - 2018» , Львів, Україна Травень 15 (2018)
9. Чилій, М., Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Волошиновський, А.: Рентгенолюмінесценція наночастинок Ba-, Ca-, SrF₂ за низьких температур. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання» , Харків, Україна, Вересень 10 (2017)
10. Chylii, M., Vistovskyu, V., Demkiv, T., Voloshinovskii, A.: X-Ray Excited Luminescence of SrF₂ Nanoparticles at Low Temperatures. The 14th Conference of Function and Nanostructured Materials “FNMA'17” & The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems “PDS'17” , Lviv&Yaremche, Ukraine September 25 (2017)
11. Чилій, М., Стефанишин, А., Вістовський, В.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Ce різного розміру. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Єврика - 2017» , Львів, Україна Травень 16 (2017)

АНОТАЦІЯ

Чилий М.О. Рекомбінаційна люмінесценція і розмірні ефекти в сцинтиляційних матеріалах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків». – Львівський національний університет імені Івана Франка, МОН України, Львів, 2018.

Робота присвячена вирішенню проблеми розробки нових сцинтиляційних матеріалів на основі використання властивостей наночастинок. Метою дослідження є вивчення особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження в нанокристалах, що мають власну та домішкову люмінесценцію залежно від температури.

Встановлено, що люмінесцентні властивості наночастинок залежать від їхніх розмірів. У випадку зона-зонного або високоенергетичного збудження спостерігається гасіння люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок спричинене втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду та завдяки внутрішньоцентровому гасінню. Показано, що зі зниженням температури інтенсивність люмінесценції наночастинок слабше залежить від їхніх розмірів. Ми припускаємо, що це зумовлено зменшенням довжини термалізації електронів зі зниженням температури. Запропоновано модель гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію екситонів до поверхні. За допомогою цієї моделі оцінено довжини дифузії автолокалізованих екситонів у SrF_2 , CaF_2 та довжину дифузії остовної дірки в BaF_2 . Також запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності люмінесценції в разі збудження X-променями від розмірів наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, яка враховує залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Використовуючи дану модель оцінено значення середньої ефективної маси для електронів зони провідності та середню довжину термалізації електронів у $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Ключові слова: люмінесценція, наночастинки, довжина дифузії, внутрішньоцентрове гасіння, довжина термалізації електронів.

АННОТАЦИЯ

Чилий М.О. Рекомбинационная люминесценция и размерные эффекты в сцинтилляционных материалах. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 “Физика полупроводников и диэлектриков”. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, МОН Украины, Львов, 2018.

Работа посвящена решению проблемы разработки новых сцинтилляционных материалов на основе использования свойств наночастиц. Целью исследования является изучение особенностей процессов излучательной релаксации энергии возбуждения в нанокристаллах, обладающих собственной и примесной люминесценцией при различных температурах.

Установлено, что люминесцентные свойства наночастиц зависят от их размеров. В случае зона-зонного или высокоэнергетического возбуждения наблюдается тушение люминесценции при уменьшении размеров наночастиц. Это вызвано потерями энергии возбуждения на этапе миграции свободных носителей заряда и благодаря внутрицентровому тушению. Также показано, что со снижением температуры интенсивность люминесценции наночастиц слабее зависит от их размеров. Мы предполагаем, что это вызвано сокращением длины термализации электронов со снижением температуры. Предложено модель тушения люминесценции, которая учитывает диффузию экситонов к поверхности. С помощью данной модели оценено длины диффузии автолокализованных экситонов в SrF_2 , CaF_2 и длину диффузии основной дырки в BaF_2 . Также предложено методика моделирования зависимости интенсивности люминесценции при возбуждении X-квантами от размеров наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, которая учитывает зависимость эффективной массы электронов от их кинетической энергии. Используя данную модель оценено значение средней эффективной массы для электронов зоны проводимости и среднюю длину термализации электронов в $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Ключевые слова: люминесценция, наночастицы, длина диффузии, внутрицентровое тушение, длина термализации электронов.

ANNOTATION

Chylli M.O. Recombination luminescence and size effects in scintillation materials. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate 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, 2018.

The work is devoted to the problem of development of new scintillation materials based on the properties of nanoparticle. The aim of the research is to study

the features of the radiative relaxation processes of excitation energy in nanocrystals possessing intrinsic and impurity luminescence depending on temperature.

It was found that the luminescent properties of nanoparticles depend on their sizes. In the case of band-to-band or high-energy excitation, luminescence quenching was observed at decrease of nanoparticle sizes. Luminescence quenching is caused by excitation energy losses during the free charge carriers migration and intracenter quenching. It was shown that the luminescence intensity of nanoparticles depends less on their sizes as the temperature decreased. We assume that this is due to the electron thermalization length shortening with temperature decreasing. The luminescence quenching model that takes into account the excitons diffusion to the surface was proposed. Using this model, the diffusion lengths of self-trapped excitons in SrF_2 , CaF_2 and the diffusion length of the core holes in BaF_2 were estimated.

In $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ nanoparticles the transformation of $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ under continued X-ray irradiation was detected and the excitation of Eu^{2+} ions mainly by the absorption of singlet excitons emission in CaF_2 was found. During the synthesis of $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ nanoparticles the aggregation of Ce^{3+} impurity ions and the formation of CeF_3 nanophase are observed. In $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ nanoparticles, the excitation energy transfer from single cerium centers to cerium centers in the CeF_3 nanophases was revealed. The excitation energy transfer by non-radiative channel due to the multipole interaction is found.

The study of the dependence of impurity luminescence intensity from nanoparticle sizes was performed in $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ system. The method of modeling the dependence of luminescence intensity of $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles under X-ray excitation from nanoparticle sizes, which takes into account the dependence of the effective mass of electrons on their kinetic energy, is proposed. The dependence of effective mass of electrons on their kinetic energy for YVO_4 was obtained, from which the value of mean effective mass for electrons in conduction band with kinetic energy in the range $[0, E_g]$ was estimated to be $1.5 m_e$. The distribution of secondary electrons by the thermalization lengths is obtained, from which it is estimated that the average electron thermalization length in YVO_4 is about 6 nm.

Key words: luminescence, synchrotron excitation, nanoparticles, diffusion length, intracenter quenching, electron thermalization length.