МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Чилій Максим Олегович

УДК 535.333:535.373.2

ДИСЕРТАЦІЯ

РЕКОМБІНАЦІЙНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків 10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

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

Науковий керівник Вістовський Віталій Володимирович, доктор фізикоматематичних наук, доцент

АНОТАЦІЯ

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

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

Робота вирішенню проблеми розробки присвячена нових сцинтиляційних матеріалів на основі використання властивостей наночастинок. Метою дослідження є вивчення особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у нанокристалах, що володіють власною та домішковою люмінесценцією, в залежності від температури. З'ясування особливостей процесів міграції, трансформації енергії, що відбуваються у неорганічних нанокристалах при збудженні їх в широкому енергетичному діапазоні є важливим для багатьох задач фундаментального та прикладного характеру. Результати таких досліджень є важливі, в першу чергу, для таких областей науки та техніки як фізика високих енергій, радіаційна фізика, біологія та медицина.

В останні роки проведено ряд досліджень по впливу розміру наночастинок на їх рекомбінаційну люмінесценцію, з яких встановлено, що зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок спричинене не лише гасінням люмінесценції внаслідок взаємодії люмінесцентних центрів із поверхневими дефектами, але і втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Одним із параметрів, що характеризує міграційні втрати є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Але більшість таких дослідженнь проводилися за кімнатної температури. Дослідження таких залежностей при різних температурах можуть бути використанні при розробці кріогенних сцинтиляторів.

В роботі досліджено зміну люмінесцентних властивостей для власної та домішкової люмінесценції фторидних наночастинок від їхнього розміру температури. Встановлено особливості гасіння рекомбінаційної та люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ при різних температурах. Показано, що за умови зона-зонного та високоенергетичного збудження Х-квантами зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок CaF₂ та SrF₂ за низьких температур є слабшим ніж за кімнатної температури. Нами висунуто припущення, що це спричинено скороченням довжини термалізації вільних носіїв заряду при зниженні температури. Було виявлено, що в кінетиці загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів з'являється швидка компонента при зменшенні розміру наночастинок. Появу цієї компоненти пов'язують i3 випромінювання екситонів, шо зазнають безвипромінювального розпаду внаслідок взаємодії з поверхневими дефектами. Для аналізу форми кінетики в роботі запропонована модель гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів, яка враховує дифузію останніх до поверхні наночастинки і їхню взаємодію з поверхневими дефектами. Використовуючи запропоновану дифузійну модель, у роботі оцінено довжину дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ яка становить 13-17 нм та 17-20 нм, відповідно. Також дифузійну модель було використано для опису форми кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції і оцінено довжину дифузії остовних дірок $5pBa y BaF_2$, яка становить близько 3 нм.

В наночастиках CaF₂:Еu було виявлено перетворення Eu³⁺→Eu²⁺ під впливом тривалого опромінення X-квантами та встановлено, що іони Eu²⁺ головно збуджуються перепоглинанням випромінювання синглетних екситонів у CaF₂. Для наночастинок CaF₂:Еu розміром 37–44 нм, за умови збудження X-променями, у смузі випромінювання іонів Eu²⁺ спостерігалась максимальна інтенсивність люмінесценції. Подальше збільшення розмірів нанокристалів зумовлює зменшення світловиходу. Причиною цьому може бути зростання концентрації дефектів ґратки внаслідок різкого зростання розмірів наночастинок та їх агломерації при термічному відпалі, що ускладнює перепоглинання синглетних екситонів.

Під час синтезу наночастинок SrF₂:Се (1 моль%), методом хімічного осадження з розчинів, спостерігається агрегатизація домішкових іонів Се³⁺ і утворення нанофази CeF₃. Було виявлено, що термічний відпал наночастинок SrF₂:Се стимулює збільшення розмірів нанофази CeF₃. Причиною цього є посилення процесів міграції іонів церію під час відпалу. Із аналізу спектрів збудження люмінесценції термічного наночастинок SrF₂:Се виявлено передачу енергії збудження від одиничних церієвих центрів до церієвих центрів у агрегатах СеГ₃. Було встановлено, що передача енергії збудження відбувається безвипромінювальним шляхом внаслідок мультипольної взаємодії. За умови збудження наночастинок SrF₂:Се Х-променями, спостерігається різкий спад інтенсивності при зменшенні розмірів наночастинок. Таке гасіння зумовлене втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір SrF₂:Ce, володіють наночастинок які ще вілносно інтенсивною люмінесценцією при збудженні Х-променями, становить 65 нм.

Дослідити залежності інтенсивності домішкової люмінесценції від розмірів наночастинок при різних температурах для наночастинок фторидів виявилося неможливо через наявність в них нанофази CeF₃ для SrF₂:Ce та перезарядки домішки Eu³⁺ \rightarrow Eu²⁺ під впливом тривалого опромінення X-квантами у CaF₂:Eu. Тому для дослідження залежності інтенсивності домішкової люмінесценції від розмірів наночастинок при різних температурах нами був обраний YVO₄:Eu. Дана матриця володіє ізовалентним іоном Y³⁺, що запобігає утворенню домішки іншої

валентності. Також досліджувані у роботі наночастинки YVO₄:Еu можуть мати широке практичне використання. Кристали YVO₄:Eu володіють спектрально вузькими смугами випромінювання в червоній області, а збудження люмінесценції відбувається світлом з області ближнього ультрафіолету, що є привабливо для розробки люмінесцентних неорганічних міток для біомедичних досліджень. Також YVO₄:Eu проявляє інтенсивну люмінесценцію при збудженні X-квантами і може бути використаний як матеріал для фотодинамічної терапії.

експериментальних залежностей інтенсивності люмінесценції 3 наночастинок YVO₄:Еи від їхнього розміру при різних температурах було встановлено, що інтенсивність домішкової люмінесценції YVO4: Е слабше залежить від температури, ніж люмінесценція автолокалізованих екситонів у SrF₂. Ми вважаємо, що це спричинено різними довжинами термалізації електронів у SrF₂ та YVO₄:Еu. Для отримання залежності інтенсивності люмінесценції при збудженні Х-променями в широкому інтервалі розмірів наночастинок YVO₄:Еи запропоновано методику моделювання, яка враховує залежність ефективної маси електронів від їх кінетичної енергії. Було отримано залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії для YVO₄, з якої оцінено значення середньої ефективної маси для електронів зони провідності з кінетичною енергією в діапазоні [0, Eg] як 1.5 m_e. Отримано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації, із якого оцінено, що їхня середня довжина термалізації електронів у YVO₄ становить близько 6 нм. З попередніх досліджень встановлено, що довжина термалізації електронів у SrF₂ становить 65 нм. Тому якщо припустити, що довжина термалізації електронів з пониженням температури від кімнатної до азотної зменшується на 20%, то скорочення довжини термалізації для SrF₂ є більшим ніж для YVO₄:Eu. Тому залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок при збудженні Хквантами для SrF₂ є різкіша ніж для YVO₄:Eu. З розрахованої теоретичної залежності люмінесценції при збудженні Х-променями від розміру

наночастинок, було оцінено мінімальні теоретичні розміри наночастинок YVO₄:Eu, які володіють інтенсивною люмінесценцією, як 27 нм. Оцінений розмір дозволяє пропонувати наночастинки YVO₄:Eu у якості компоненти композитного полімер-неорганічного сцинтиляційного матеріалу.

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

ANNOTATION

Chylii 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 nanoparticles. The aim of the research is to study the features of the radiative relaxation processes of excitation energy in nanocrystals with intrinsic and impurity luminescence depending on temperature. The determination of the peculiarities of migration processes and energy transformations occurring in inorganic nanocrystals excited in a wide energy range is important for many fundamental and applied problems. The results of these studies are important, first of all, for such areas of science and technology as high-energy physics, radiation physics, biology and medicine.

In recent years, a number of studies have been carried out on the influence of nanoparticle size on their recombination luminescence. From which it has been established that the decrease of luminescence intensity with decreasing nanoparticle sizes is caused not only by quenching of luminescence due to the interaction of luminescent centers with surface defects, but also by the excitation energy losses during the migration of free charge carriers. One of the parameters characterizing the processes of migration losses is the ratio between electron thermalization length and nanoparticle sizes. However, the majority of such studies were performed at room temperature. The study of luminescence intensity dependencies at different temperatures can be used for the development of cryogenic scintillators.

The dependences of intrinsic and impurity luminescence intensity of fluoride nanoparticles from their sizes and temperature are investigated. The features of quenching of recombination luminescence of self-trapped excitons in CaF₂ and SrF₂ nanoparticles at different temperatures are established. It has been shown that the decrease of the luminescence intensity with decreasing the size of CaF₂ and SrF₂ nanoparticles at low temperatures under band-to-band and high-energy X-ray excitation is weaker than that at room temperature. We are assumed that this is due to the decrease of free charge carriers thermalization length with temperature decrease. The fast time component of decay luminescence of selftrapped excitons was revealed at decrease of nanoparticle sizes. The appearance of fast component is associated with the emission of excitons caused by nonradiative annihilation due to interaction with surface defects. For the analysis of decay kinetic curves, in this work we propose a model for quenching the selftrapped exciton luminescence, which takes into account the diffusion of the selftrapped exciton to the nanoparticle surface and their interaction with surface defects. Using the proposed diffusion model, the diffusion length of the selftrapped excitons in CaF₂ and SrF₂ nanoparticles was estimated to be 13-17 nm and 17-20 nm, respectively. In addition, the diffusion model was used for fitting of decay kinetic curves of core-valence luminescence. The diffusion length of 5pBa core holes in BaF₂ was estimated to be about 3 nm.

In CaF₂:Eu nanoparticles the transformation of Eu³⁺ \rightarrow Eu²⁺ under continued X-ray irradiation was detected and the excitation of Eu²⁺ ions mainly by the absorption of singlet excitons emission in CaF₂ was found. For CaF₂:Eu nanoparticles with sizes 37-44 nm the maximum luminescence intensity under X-ray excitation was observed for emission band of Eu²⁺ ions. The further increase of the nanocrystals sizes results in a decrease of light yield. The reason for this may be the increase of lattice defects concentration due to sharp increase of nanoparticles sizes and their agglomeration during thermal annealing, which complicates the absorption of singlet excitons.

During the synthesis of SrF_2 :Ce (1 mol%) nanoparticles by chemical precipitation method, the aggregation of Ce³⁺ impurity ions and the formation of CeF₃ nanophase are observed. The increase of CeF₃ nanophase sizes during the thermal annealing of the SrF₂:Ce nanoparticles is revealed. This can be explained by the increase of the migration processes of cerium ions during the thermal annealing. From the analysis of luminescence excitation spectra of SrF₂:Ce nanoparticles, the excitation energy transfer from single cerium centers to cerium centers in the CeF₃ nanophases was revealed. The excitation energy transfer by non-radiative channel due to the multipole interaction is found. The significant decrease of luminescence intensity with decreasing SrF₂:Ce nanoparticle sizes under X-ray excitation is observed. The minimum size of 65 nm for SrF₂:Ce nanoparticles possessing relatively intensive luminescence under X-ray excitation is estimated.

The study of the dependence of impurity luminescence intensity on nanoparticle sizes at different temperatures for fluoride nanoparticles was not possible due to the presence of CeF₃ nanophase in SrF₂:Ce and the recharge of $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ impurity under continues X-ray irradiation in CaF₂:Eu nanoparticles. Therefore, to study the dependence of luminescence intensity from nanoparticle sizes at different temperatures the YVO₄:Eu system was chosen. This matrix has an isovalent Y³⁺ ion, which prevents the formation of impurities with another valence. Also, the YVO₄:Eu nanoparticles studied in the work can have wide practical use. The YVO₄:Eu crystals have narrow emission bands in red spectral region and the luminescence is excited by light from the near-ultraviolet region, which is attractive for the development of luminescent inorganic markers for biomedical research. Also, YVO₄:Eu exhibits the intense luminescence under X-ray excitation and can be used as a material for photodynamic therapy.

From the experimental dependences of luminescence intensity of YVO₄:Eu nanoparticles from nanoparticle sizes at different temperatures, the weaker dependence of impurity luminescence intensity in YVO4:Eu nanoparticles on temperature compared to the dependence of self-trapped excitons luminescence intensity in SrF₂ nanoparticles is revealed. This can be caused due to the different electron thermalization lengths in SrF₂ and YVO₄:Eu. To obtain the dependence of luminescence intensity of YVO4:Eu nanoparticles under X-ray excitation from nanoparticle sizes in a wide distribution range the fitting model taking into account the dependence of effective mass of electrons on their kinetic energy is proposed. The dependence of effective mass of electrons on their kinetic energy for YVO₄ 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 YVO₄ is about 6 nm. From previous studies, it has been found that the electron thermalization lengths in SrF₂ is 65 nm. Therefore, assuming the electron thermalization length is decreased by 20% with decreasing temperature from 300 K to 80 K, the decrease of the electron thermalization length in SrF_2 is greater compared to YVO₄:Eu. Therefore, the dependence of the luminescence intensity under X-ray excitation of SrF₂ nanoparticles from their sizes is sharper than for YVO₄:Eu. From the calculated theoretical dependence of luminescence intensity from YVO₄:Eu nanoparticles sizes under X-ray excitation, the minimal theoretical size of YVO₄:Eu nanoparticles possessing the intense luminescence of 27 nm is estimated. The estimated size of YVO₄:Eu nanoparticles provides perspective use of them as component of composite polymer-inorganic scintillation material.

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

Список публікацій за темою дисертації

- Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, 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)
- Чилій, М., Жишкович, А., Васьків, А., Вістовський, В., Демків, Т., Волошиновський, А.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 55–66 (2016)
- Demkiv, T., Chylii, M., Vistovskyy, 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
- Чилій, М., Стефанишин, А., Вістовський, В.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2017», Львів, Україна, Травень 16 (2017)
- Chylii, M., Malyi, T., Vistovskyy, 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)
- Чилій, М., Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Волошиновський, А.: Рентгенолюмінесценція наночастинок Ва-, Са-, SrF₂ за низьких температур. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і

матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання», Харків, Україна, Вересень 10 (2017)

- Chylii, M., Vistovskyy, 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).
- 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
- Chylii, M., Demkiv, T., Vistovskyy, 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
- 10.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 YVO₄:Eu. J. Phys. Stud. 22, 1301 (2018). doi:10.30970/jps.22.1301
- 11.Чилій, М., Вістовський, В.: Гасіння рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ та CaF₂ в рамках дифузійної моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2018», Львів, Україна, Травень 15 (2018)

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1: ЛЮМІНЕСЦЕНТНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВО ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК)CTI 23
1.1.Екситони в широкозонних діелектриках	23
1.2.Сцинтиляційний процес в монокристалах і наночастинках	28
1.2.1. Етапи сцинтиляційного процесу.	28
1.2.2. Особливості сцинтиляційного процесу в наночастинках	36
1.3. Люмінесценція наночастинок	39
1.4. Люмінесценція рідкісноземельних елементів	44
Висновки до розділу 1:	48
РОЗДІЛ 2: ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕ	НТУ 49
2.1. Синтез наночастинок MeF ₂ (Me = Sr, Ca, Ba)	49
2.2. Синтез наночастинок YVO ₄ :Еи	50
2.3. Методика рентгеноструктурних досліджень	50
2.4. Спектрально-кінетичні вимірювання при синхротронному збудже	енні 54
2.5. Методика дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції	57
2.6. Методика дослідження спектрів люмінесценції при збудженні Х-	
квантами	59
2.7. Дослідження кінетики загасання люмінесценції	61
2.8. Кінетика загасання люмінесценції в рамках дифузійної моделі	63
Висновки до розділу 2:	68
РОЗДІЛ 3: ВЛАСНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК ФТОРИ	ІДІВ 69
3.1. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF	F ₂ 69
3.2. Люмінесценція наночастинок CaF ₂	78
3.3. Дифузійна модель	84

Зміст

3.3.1. Гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках SrF ₂
3.3.2. Кінетика загасання екситонної люмінесценції в наночастинках CaF ₂ 95
3.3.3. Дифузія остовних дірок в наночастинках ВаF2 100
Висновки до розділу 3: 109
РОЗДІЛ 4. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДОМІШКОВИХ ЦЕНТРІВ У КРИСТАЛАХ ФТОРИДІВ
4.1. Домішкова люмінесценція і радіаційні дефекти в CaF ₂ :Eu112
4.1.1. Температурна залежність світловиходу рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF ₂ :Eu112
4.1.2. Вплив температури відпалу та відповідного розміру наночастинок на спектри рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF ₂ :Eu
4.2. Люмінесцентні властивості наночастинок SrF ₂ :Се різного розміру 121
Висновки до розділу 4:
РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК YVO4:Eu BIД ЇX РОЗМІРУ
5.1. Люмінесценція наночастинок YVO ₄ :Еи135
5.2. Особливості сцинтиляційного процесу в YVO4:Eu141
5.3. Розрахунок зонної структури і ефективних мас електронів 144
5.4. Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини термалізації150
Висновки до розділу 5:
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ176

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- АЛЕ автолокалізований екситон
- АЦП аналого-цифровий перетворювач
- ВУФ вакуумний ультрафіолет
- ЕОМ електронна обчислювальна машина (комп'ютер)
- ЛГК лужно-галоїдні кристали
- ОВЛ остовно-валентна люмінесценція
- ПЧА перетворювач час-амплітуда
- РЗЕ рідкісноземельні елементи
- УФ ультрафіолет
- ФЕП фотоелектронний помножувач

ВСТУП

Актуальність теми. З'ясування особливостей процесів міграції, трансформації енергії, що відбуваються у неорганічних нанокристалах за умови просторового обмеження та збудження їх оптичними та Х-квантами є важливим для багатьох задач як фундаментального так і прикладного характеру. Важливість таких досліджень визначається проблемами таких областей науки та техніки як фізика високих енергій, радіаційна фізика, біологія та медицина.

Розуміння фізичних процесів, що протікають у нанокристалах як на етапі релаксації високоенергетичних електронних збуджень так і на етапі випромінювальної релаксації люмінесцентних центрів дає можливість не тільки прогнозувати люмінесцентно-кінетичні властивості наносистем, але і визначати параметри перебігу таких процесів в їх об'ємних аналогах. В останні роки проведено ряд досліджень по впливу розміру наночастинок на їх рекомбінаційну люмінесценцію [1-4]. Показано, що при зменшенні розмірів наночастинок спостережуване у більшості випадків зменшення інтенсивності їхньої люмінесценції зумовлено не тільки гасінням люмінесценції на останньому етапі випромінювальної релаксації внаслідок взаємодії люмінесцентних центрів із поверхневими дефектами, але і втратами енергії збудження на етапі міграції електронів та дірок. Одним із параметрів, що характеризує міграційні втрати є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Таким чином, вивчення залежностей інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок дозволяє проводити експериментальні оцінки довжини термалізації носіїв заряду. Однак вказані дослідження проводились лише при кімнатній температурі. Дослідження таких залежностей при різних температурах дасть інформацію, зокрема, про температурну зміну довжини термалізації вільних носіїв заряду, що є важливим при розробці кріогенних сцинтиляторів. Вивчення особливості впливу температури на рекомбінаційної люмінесценції наночастинок є актуальною проблемою, яка досліджуватиметься у даній роботі як для власної люмінесценції наночастинок фторидів (MeF₂, Me=Ca, Sr, Ba) так і для домішкової люмінесценції наночастинок YVO₄:Eu.

Особливості безвипромінювальної релаксації люмінесцентних центрів внаслідок взаємодії з приповерхневими дефектами у наночастинках також насьогодні вивчені недостатньо. Відомо, що внаслідок даних процесів кінетика загасання люмінесценції зазнає скорочення [5], однак уявлення про залежність форми кінетики загасання люмінесценції від розміру наночастинок насьогодні розвинені недостатньо. В даній роботі розглядаються особливості взаємодії власних електронних збуджень із приповерхневими дефектами в рамках дифузійної моделі.

Досліджувані у роботі наночастинки YVO₄:Еu представляють інтерес з точки зору практичного використання. Даний матеріал володіє спектрально вузькими смугами випромінювання в червоній області при цьому його люмінесценція збуджується в області ближнього ультрафіолету. Такі люмінесцентні особливості приваблюють з точки зору розробки люмінесцентних неорганічних міток для біомедичних досліджень. Крім того YVO₄:Еu виявляє інтенсивну рентгенолюмінесценцію, що робить його привабливим як матеріалу для фотодинамічної терапії. Тому актуальним для нього є дослідження залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок.

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 нанокомпозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах» (реєстраційний номер № 0118U003606, термін виконання з 1 січня 2018 р. по 31 грудня 2020 р.).

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

Для досягнення мети вирішували такі основні наукові завдання.

- 1. Синтез наночастинок BaF₂, CaF₂, SrF₂, CaF₂:Eu, SrF₂:Ce та YVO₄:Eu різного розміру. Дослідження їх структурних та розмірних характеристик.
- люмінесцентно-кінетичних 2. Отримання спектральнота люмінесцентних сцинтиляційних параметрів нанорозмірних матеріалів при збудженні в у широкому енергетичному діапазоні синхротронним, оптичним і рентгенівським випромінюванням. Вимірювання спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції, люмінесценції кривих кінетики загасання та температурних залежностей люмінесцентних параметрів в інтервалі температур 8-300 К.
- 3. З'ясувати зміни залежностей люмінесцентно-спектральних властивостей від розмірів наночастинок фторидів (BaF₂, CaF₂, SrF₂), ванадатів (YVO₄:Eu) і фторидів активованих лантаноїдами (CaF₂:Eu i SrF₂:Ce), при різних температурах, які володіють різними видами люмінесценції: екситонною, домішковою та остовно-валентною.
- 4. Дослідити особливості входження, локалізації та зарядового стану домішкових іонів у наночастинках CaF₂:Eu, SrF₂:Ce.
- 5. З'ясувати закономірності впливу температури на залежності інтенсивності і кінетики їхньої рентгенолюмінесценції від розміру

наночастинок. Дослідити особливості процесів релаксації енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду та на етапі випромінювальної релаксації люмінесцентних центрів.

 Провести моделювання залежності рентгенолюмінесценції наночастинок YVO₄:Еи від їхнього розміру. Оцінити середню довжину термалізації електронів та їх ефективну масу.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси у неорганічних наночастинках, що мають місце при взаємодії із електромагнітним випромінюванням за умови збудження квантами в домішковій та фундаментальній області поглинання.

Предмет дослідження – люмінесцентні та кінетичні характеристики наночастинок, що володіють власною та домішковою люмінесценцією, процеси помноження, міграції та випромінювальної релаксації електронних збуджень.

Методи досліджень. Досліджувані наночастинки BaF₂, CaF₂, SrF₂, CaF₂:Eu, SrF₂:Ce та YVO₄:Eu синтезовано низькотемпературними методами хімічного осадження. Ряди наночастинок із різними розмірами отримано за допомогою температурного відпалу у діапазоні 200–800 °C. Оцінку розмірів наночастинок та визначення їх структури здійснювали використовуючи методи рентгенівської дифракції.

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

Вивчення люмінесцентних та кінетичних характеристик нанокристалів із використанням синхротронного випромінювання у діапазоні енергії збуджуючих квантів 4–42 еВ проводились на обладнанні лабораторії SUPERLUMI (м. Гамбург, Німеччина).

Наукова новизна роботи. У дисертаційній роботі вперше:

- Запропоновано модель гасіння люмінесценції у наночастинках MeF₂ (Me = Ca, Sr, Ba), яка враховує міграцію збуджень до поверхні та їхній безвипромінювальний розпад за участю приповерхневих дефектів.
- 2. Показано, що у наночастинках фторидів MeF₂ (Me = Ca, Sr) втрати енергії збудження на етапі термалізації вільних носіїв заряду зменшуються при зниженні температури, а темпи гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів при зменшенні розмірів наночастинок за низьких температур є меншими, ніж за кімнатної температури.
- 3. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру із врахуванням залежності ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Для наночастинок YVO₄:Eu розраховано залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від їхніх розмірів і визначено мінімальні розміри наночастинок, які ще мають інтенсивну люмінесценцію в разі збудження Х-променями.
- Виявлено вплив зменшення розміру наночастинок на перезарядку домішкових центрів Eu²⁺↔Eu³⁺ у наночастинках CaF₂:Eu³⁺ за стаціонарного збудження Х-променями.
- 5. Запропоновано метод оцінки довжини дифузії остовних дірок у матеріалах, яким властива остовно-валентна люмінесценція.

Практичне значення одержаних результатів.

 Експериментальні результати щодо залежностей інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок за низьких температурах дають інформацію про температурну зміну довжини термалізації електронів, яка є важливою для розробки кріогенних сцинтиляційних матеріалів.

- 2. Наночастинки CaF₂, активовані йонами Eu³⁺ та Eu²⁺ та наночастинки YVO₄:Eu можуть бути використані як наносцинтилятори для фотодинамічної терапії, як люмінесцентні біомітки під час збудження оптичними та X-квантами. Дослідження перерозподілу кількості домішкових центрів Eu³⁺↔Eu²⁺ у наночастинках CaF₂:Eu³⁺ дозволяють виявити умови для створення наночастинок CaF₂:Eu де будуть одночасно присутні люмінесцентні центри Eu³⁺ та Eu²⁺, що становить інтерес для розробки люмінофорів білого світла.
- Запропонована модель гасіння люмінесценції з врахуванням процесів дифузії екситонів може бути використана для оцінки довжини їхньої дифузії в різних матеріалах використовуючи експериментальні криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок різного розміру.
- 4. Розроблена методика моделювання залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок дозволяє визначати середні довжини термалізації електронів. Такі дані є необхідними як для розробки наносцинтиляторів так і для використання неорганічних наночастинок для створення композитних сцинтиляційних матеріалів на основі полімерних матриць.

Апробація результатів дисертації. Про основні результати дисертаційної роботи доповідали українських і міжнародних конференціях:

- 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 реєстрації 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 безпосередньої участі в період з 2015 по 2018р. Автор дисертаційної роботи провів синтез наночастинок BaF₂, CaF₂, SrF₂, CaF₂:Eu, SrF₂:Ce та YVO₄:Eu, дослідив їх люмінесцентно-кінетичні характеристики та здійснив математичне опрацювання одержаних спектрів. Брав участь в інтерпретації та обговоренні експериментальних результатів.

У роботі [6] автором було виявлено процеси взаємодії автолокалізованих екситонів iз корельованими короткоживучими дефектами, які приводять до неекспоненційності кінетики загасання люмінесценції у випадку рентгенівського збудження. У роботах [7, 8] було встановлено вплив енергії збудження та розмірів наночастинок SrF₂ на інтенсивність їхнього випромінювання. Було показано, що темпи гасіння люмінесценції від розміру наночастинок різні для різних енергій збудження. Розроблено модель гасіння люмінесценції врахування дифузії 3 електронних збуджень та оцінено довжину дифузії автолокалізованих екситонів у SrF₂ [9, 10]. У працях [6–12] проінтерпретовано особливості екситонної люмінесценції наночастинок SrF₂ та CaF₂ різних розмірів за умови високоенергетичного збудження. У працях [13, 14] було виявлено процеси окиснення Ce³⁺ до Ce⁴⁺ і утворення нанофази CeF₃ при синтезі наночастинок SrF₂:Се низькотемпературним хімічним методом, а також те, що термічний відпал цих наночастинок стимулює цей процес. У роботі [15] було виявлено появу іонів Eu^{2+} у наночастинках CaF₂: Eu^{3+} при опроміненні їх стаціонарним рентгенівським збудженням. Було встановлено розміри наночастинок для яких цей ефект спостерігається. Автором розроблено модель та необхідне програмне забезпечення, яке дозволяє проводити розрахунки теоретичних залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок в [16].

<u>Публікації</u>

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

<u>Структура та об'єм дисертації</u>

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 із 166 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1: ЛЮМІНЕСЦЕНТНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК

1.1.Екситони в широкозонних діелектриках

Екситон – це зв'язані кулонівською взаємодією електрон і дірка, що може переміщуватись по кристалі, не створюючи струму. Вперше поняття екситон ввів Френкель у 1931 році, розглянувши модель кристала, який складається з N однакових атомів, один з яких перейшов у збуджений стан [17]. При відсутності взаємодії між атомами, такий стан був би виродженим, тому що будь який з N-атомів може перейти у збуджений стан, але міжатомна взаємодія знімає це виродження, в результаті чого утворюється екситонна зона.

Існує два види екситонів. Екситони Ваньє-Мотта та екситони Френкеля. Екситони Френкеля — це екситони малого радіусу, тобто екситони розміри яких не перевищують розміри елементарної комірки кристала. Екситони Ваньє-Мотта — це екситони великого радіусу, екситони у яких відстань між електроном і діркою перевищує декілька сталих ґратки кристала, в якому цей екситон утворений [18]. Екситони Ваньє-Мотта реалізуються, в основному, у напівпровідниках, а Френкеля у молекулярних кристалах і широкозонних діелектриках.

Екситон, який здатний переміщатися по кристалі та віддавати свою енергію кристалічній ґратці кристала – називається вільним, а екситон захоплений дефектом ґратки – локалізованим.

Однією з важливих умов існування вільного екситона, є наявність трансляційної симетрії кристала. Але виростити ідеальний кристал майже не можливо. Тому можливі випадки, коли екситон локалізується на домішковому вузлі. Таке екситонне утворення може бути стабільним і для звільнення екситону потрібно подолати певний потенціальний бар'єр. У лужно-галоїдних кристалах (ЛГК) електрони можуть локалізуватися на дефектах ґратки. Одним із найпоширеніших таких дефектів є V_k-центр. V_kцентр – це молекулярний іон X₂⁻, який займає два найближчі аніонні вузли ґратки, при чому, ядра двох галоїдів зближаються(Рис.1.1.) [19]. Подібним дефектом є H-центр. H-центр – це молекулярний іон X₂⁻, який займає один аніонний вузол ґратки (Рис.1.1.). Необхідною умовою створення V_k-центра (H-центра) є наявність автолокалізованої дірки [20].



Рис.1.1. Дефекти і екситони у лужно-галоїдних кристалах [21]

Екситони можуть взаємодіяти з фотонами ґратки, що призводить до розширення екситонної смуги випромінювання. Також, при взаємодії екситонів великого радіусу з довгохвильовими поздовжніми оптичними фононами вони можуть поляризувати ґратку. Такий вид взаємодії називається Фреліховською. У кристалах із слабкою екситон-фононною взаємодією можуть існувати вільні екситони, а в кристалах із сильною екситон-фононною взаємодією – актолокалізовані екситони (АЛЕ). Також можливий випадок співіснування вільних і локалізованих екситонів при низьких температурах. В залежності між співвідношенням півширини екситонної смуги (В) і енергією автолокалізації екситона (S) можуть реалізуватися різні умови для вільних та АЛ екситонів (рис.1.2.) У випадку коли В>>S – існують тільки вільні екситони, В≈S – співіснують вільні і актолокалізовані екситони, В<<S – існують тільки актолокалізовані екситони [22, 23].



Рис. 1.2. Можливі випадки співіснування екситонів в залежності від В і S. Стрілочками позначені можливі випромінюванні переходи [22].

Отримати інформацію про існування в кристалі вільних або АЛЕ можна порівнявши час локалізації збудження на вузлі τ_L з часом життя екситона τ_R . Якщо τ_L перевищує τ_R то в кристалі існують, в основному, вільні екситони, а якщо τ_R перевищує τ_L то автолокалізовані екситони [24].

Екситони є квазічастиками які не створюють струму в кристалі, але можуть передавати свою енергію центрам свічення або домішковим іонам. Наявність у кристалі вільних і релаксованих екситонів призводить до двох видів екситонного механізму передачі енергії. Перший – це дифузія вільних екситонів, другий – дифузія релаксованих екситонів. Дифузія релаксованих

екситонів сильно залежить від температури, і якщо температура середовища стає нижчою за певну критичну температуру (температура автолокалізації) стає неможливою, тому що всі релаксовані екситони стають нерухомими. Дифузія вільних екситонів навпаки зростає при пониженні температури.

Дифузія АЛЕ розглянута в [25], але вплив дифузії АЛЕ на їхню люмінесценцію не розглядається. АЛЕ рухаються по кристалі серією стрибків. Цей процес сильно залежить від температури і зі збільшенням температури АЛЕ стають більш рухливі. При збільшенні температури локалізована дірка отримує додаткову енергіє і може подолати потенціальний бар'єр який її утримує (бар'єр автолокалізації) На рис.1.3. схематично показано шлях який проходить АЛЕ в кристалі.



Процес перенесення енергії від екситона до іона активатора



Рис.1.3. Міграція автолокалізованих екситонів [26, 27].

Як уже говорилося вище, автолокалізований екситон – це квазічастинка яка складається з автолокалізованої дірки і електрона. Існує декілька типів автолокалізованих екситонів. Коли електрон локалізується біля V_k -центра (V_k + e⁻) утворюється автолокалізований екситон опцентрового типу. Інший можливий випадок, коли V_k -центр перетворюється в Н-центр, а електрон локалізується на місці аніонної ваканції, створюючи таким чином F-центр. Така F-H пара називається автолокалізованим екситоном off-центрового типу [28]. Ці типи екситонів та центрів представлені на рис.1.1.

Наявність в кристалі АЛЕ змінює оптичні властивості кристала. Рухливі вільні екситони в ЛГК мають вузькі смуги випромінювання з малим стоксовим зсувом [23], в той час як смуги випромінювання АЛЕ є широкі і з великим стоксовим зсувом [29].

Свічення АЛЕ у більшості ЛГК складається з двох смуг. Короткохвильова смуга, яка відповідає диполь- і спін- дозволеним переходом із синглетного стану АЛЕ з симетрією ${}^{1}\Sigma_{u}$ на основний стан ${}^{1}\Sigma_{g}$.[28], та довгохвильова, яка відповідає переходу із триплетного стану ${}^{3}\Sigma_{u}$ на основний стан ${}^{1}\Sigma_{g}$ молекули $X_{2}^{-}e$. Час загасання цих смуг є різним. Для синглетних АЛЕ час загасання є порядку 1 нс [30], а для триплетних може досягати мілісекунд [31].



Рис.1.4. Свічення автолокалізованих екситонів у ЛГК [32].

Досліджуючи екситонну люмінесценції у ЛГК поляризованим світлом було виявлено різну поляризацію цих смуг. Так звані σ - і π - поляризовані смуги. Свіченню синглетних АЛЕ відповідає σ -люмінесценція і спостерігається в основному при низьких температурах, а π -люмінесценція відповідає свіченню триплетного АЛЕ. Те, що час життя триплетних екситонів є набагато більший за час життя синглетних екситонів вказує на переважну участь перших у процесах перенесення енергії збудження в кристалі.

Велике спектральне розділення свічення синглетних і триплетних АЛЕ можна пояснити використовуючи модель зміщення молекули X_2^- . Теоретично відстань між збудженим триплетним і синглетним рівнями всього лиш 20 меВ [33]. Використовуючи параметр Рабіна-Кліка S/ Δ (де S – відстань між іонами галоїда, а Δ – їх радіус) можна передбачити існування зміщеного, або незміщеного АЛЕ. Якщо S/ Δ > 0,5 можливе утворення зміщеного АЛЕ, а при S/ Δ < 0,5 утворення зміщеного АЛЕ є неможливим і існує тільки незміщений АЛЕ. З цього слідує, що при співпадінні свічення синглетних і триплетних екситонів у ЛГК маємо справу тільки із незміщеними екситонами, якщо їх свічення спектрально розділені – існують зміщені та незміщенні АЛЕ, а у випадку наявності в кристалі лише зміщених АЛЕ то спостерігається, найчастіше, свічення лише триплетних екситонів [34].

1.2. Сцинтиляційний процес в монокристалах і наночастинках.

1.2.1. Етапи сцинтиляційного процесу.

Сцинтиляційний процес починаються після поглинання збуджуючого кванта (частинки) сцинтилятором і закінчується актом випромінювання. Сцинтиляційний процес містить в собі багато інших процесів, таких як : енергетичні втрати під час проходження іонізуючого кванта (частинки), термалізація, розсіяння на електронах, локалізація збуджень та акт випромінювання [35–38].

Ефективність сцинтиляційного процесу, зазвичай, обраховується за допомогою трьохрівневої формули [39]:

$$LY = \left(\frac{10^6}{E_g\beta}\right)SQ\tag{1}$$

Де *LY* - світловий вихід (ефективність) сцинтилятора (у фотонах на MeB), E_g – ширина забороненої зони кристала (в eB), *S* – ефективність переносу, *Q* – квантова ефективність випромінюючого центру, β – ефективність процесу створення нових електронних збуджень, $\beta = E_{eh}/E_g$, де E_{eh} – енергія для утворення однієї електронно-діркової пари [39–41].

У більшості теоретичних оцінках, побудованих на різних підходах, β оцінюється як 2,2 – 2,5 [40, 41]. Кількість утворених електронно-діркових пар створених іонізованою частинкою є обернено пропорційна до ширини забороненої зони і тому потрібно вибирати кристали з вузькою забороненою зоною для досягнення максимального світлового виходу. Але β не може бути в якості універсального параметра і повинен залежати від електронної структури кристала [42]. Наприклад, для кристалів з дуже вузькою валентною зоною ця величина може бути оцінена як 1.4 [43-45]. З іншого боку, якщо деякі спеціальні ("корисні") збудження формують випромінювання сцинтилятора (наприклад у випадку крос люмінесценції), β може бути значно вищим [42, 44].

В загальному сцинтиляційний процес можна поділити на три основні етапи: конверсія, перенесення енергії та люмінесценція (рис.1.5) [40, 46–48].



Рис.1.5. Схема сцинтиляційного процесу в неорганічних матеріалах [49].

На першому етапі, після поглинання високоенергетичного кванта або частинки, у кристалі утворюється багато первинних високоенергетичних (гарячих) електронів та дірок кінетична енергія яких є в десятки або й в сотні разів більшою за ширину забороненої зони (E_g) кристала. В подальшому вони релаксують утворюючи вторинні збудження. Основним процесом втрати енергії для електронів на цьому етапі є електрон-електронне розсіювання, під час якого і утворюються вторинні електрони та дірки. Утворені дірки втрачають свою енергію, в основному, через Оже-процес [50]. Основним просторовим параметром при електрон-електронному розсіянні є довжина вільного пробігу. Довжина вільного пробігу електрона майже не залежить від типу кристала, а тільки від початкової енергії електрона. На рис.1.6. представлена універсальна крива електронелектронного розсіяння.



Рис.1.6. Універсальна крива електрон-електронного розсіяння [51].

Цей процес створення вторинних електронних збуджень триває доти, доки кінетична енергія електронів у зоні провідності не стане меншою за E_g і вони не зможуть створювати нових електронних збуджень.

Всі електрони та дірки кінетична енергія яких менша за E_g втрачають свою надлишкову кінетичну енергію за рахунок розсіяння на фононах кристалічної гратки сцинтилятора. Цей процес називають термалізацією, а відстань яку проходять вторинні електрони або дірки під час цього процесу називається довжиною термалізації. Також слід зазначити, що довжина термалізації для електрона і дірки є різною. Довжина термалізації електрона може перевищувати сотні нанометрів, в той час як для дірки вона не перевищує 10-15 нанометрів. В твердих тілах існує два види фононів – оптичні й акустичні. Оптичні фонони мають більшу енергію і спочатку проходить термалізація на оптичних фононах. Коли ж енергія електрона стає меншою за енергію оптичних фононів то він продовжує термалізацію

на акустичних фононах. Взаємодія з поздовжніми оптичними фононами дає набагато більший вклад у довжину термалізації ніж взаємодія з поздовжніми акустичними фононами. Тому для електрона з початковою кінетичною енергією E_{e0} можна оцінити довжину термалізації використовуючи формулу 1.2 запропоновану авторами [52].

$$l_{e,LO}^{2}\left(E_{e0}\right) = \frac{8}{9} a_{B}^{2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_{e}^{*}/m_{0}}\right)^{2} \tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_{B}T}\right) \cdot \left(\frac{E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right)^{3} / \ln\left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right)$$
(1.2)

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ - ефективна діелектрична проникність, яка описує поляризацію іонної підсистеми, m_e^* - ефективна маса електрона, m_0 - маса вільного електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фононів.

Набір симуляцій даного рівняння для різних енергій оптичних фононів представлено на рис.1.7.



Рис.1.7. Довжина термалізації для різних енергій оптичних фононів і для випадків з однієї або двома вітками оптичних фононів. Параметри симуляції описані в [53].

Завдяки цим процесам електрони наближаються до дна зони провідності, а дірки до вершини валентної зони.

Наступним етапом сцинтиляційного процесу є створення автолокалізованих екситонів, перенесення енергії від термалізованих електронно-діркових пар до центрів свічення та випромінювання оптичних фононів. Виділяють три основні механізми перенесення енергії: електронно-дірковий, екситонний та резонансний.

При електронно-дірковому механізмі перенесення енергії електрони і дірки утворені після збудження можуть взаємодіяти з центрами свічення. В результаті такої взаємодії центр свічення може захоплювати спочатку електрон а потім дірку, або навпаки [27]. У випадку кристалів активованих РЗЕ, в більшості випадків, спочатку захоплюється термалізована дірка, що спричиняє 4f-5d збудження, і відповідно 5d-4f люмінесценцію.

Під час екситонного механізму перенесення енергії, енергія збудження переноситься за допомогою екситонів. Екситони мігрують по кристалі і захоплюються центром свічення. Відстані на які відбувається це перенесення можуть сягати сотні нанометрів [54–56]. Перенесення енергії екситонами також залежить від температури. Якщо в кристалі є присутні вільні і автолокалізовані екситони то енергію збудження можуть переносити і одні і другі. Але рухливість АЛЕ зменшується з пониженням температури, тому і ефективність перенесення енергії ними також зменшується. Для вільних екситонів ситуація є протилежною, їх рухливість тільки збільшується з пониженням температури.

Під час резонансного механізму перенесення енергії відбувається перепоглинання свічення власних люмінесцентних центрів, або свічення АЛЕ домішковими центрами свічення. Свічення яке виникає шляхом резонансного перенесення енергії між центрами різного типу називають синсибілізованою люмінесценцією. Люмінесцентний центр свічення якого поглинається іншим центром називається сенсибілізатором. Резонансний механізм перенесення енергії спостерігається при наявності диполь – диполиної, диполь-квадрупольної і обмінної взаємодії між центрами.

Для опису наступного(заключного) етапу сцинтиляційного процесу, на якому відбувається рекомбінація електронів та дірок використовують модель Онзагера [57]. Онсагерівська модель описує рекомбінацію електрона і дірки (або носія і протилежно зарядженого центра) які взаємодіють за законом Кулона. Роль Онсагерівської рекомбінації описується краще у [48, 58]. У цій моделі передбачається, що немає ніяких інших носіїв, електричне поле яких може перешкоджати взаємодії між обраними носіями. У цьому випадку імовірність p(r)рекомбінації носіїв, спочатку відокремлених один від одного відстанню *r*, дорівнює:

$$p(r) = 1 - \exp(-R_{Ons}/r).$$
 (3)

Де R_{Ons} - радіус Онзагера - це радіус сфери у якій абсолютне значення кулонівської взаємодії електрона і дірки є менше теплової енергії $k_B T$. І він рівний: $R_{Ons} = e^2/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon k_B T);$

Електрон і дірка, які утворилася під час одного акту розсіяння, називають генетичною парою. Взаємодія між електроном і діркою, що не рекомбінували (частка яких становить 1 - p(r)), мала в порівнянні з тепловою енергією, і вони будуть дрейфувати далі один від одного. Ці носії можуть зустрітися з іншими носіями (не генетичними) і рекомбінувати схоластичним шляхом. Залежність імовірності рекомбінації генетичних та не генетичних пар від відстані між ними, без урахування електричної взаємодії з іншими носіями заряду, для чистого кристала представлено у верхній лівій частині рисунка 1.8.



Рис.1.8. Модель Онзагера без урахування взаємодії з іншими носіями заряду (верхня частина) та з урахування взаємодії між носіями заряду(нижня частина)

Якщо в сцинтиляторі є домішки і активатори, носій який довго дрейфує може зустріти або носій з протилежним зарядом або активатор. У цьому випадку існує розгалуження рекомбінації: деякі електрони рекомбінували з дірками, інші захоплюються дефектами або активаторами. Цей випадок побудований у верхній правій панелі рис. 1.8.

Коли концентрація заряджених частинок або активаторів всередині сфери Онзагера стає досить високою - імовірність рекомбінації зазнає суттєвих змін, тому що потрібно враховувати взаємодію між ними. У цьому випадку сильно зростає імовірність схоластичних процесів в чистому (ліва нижня частина рис. 1.8.) та активованому кристалі (нижня права частина рис. 1.8.) Рекомбінація генетичних пар мономолекулярна (швидкість цієї рекомбінації залежить тільки від радіуса Онзагера і дифузного коефіцієнта носіїв). З іншої сторони рекомбінація не генетичних носіїв бімолекулярна. Розгляд цих випадків представлений у [1]. Швидкість рекомбінації пропорційна до концентрації носіїв. Тому кінетика загасання містить дві компоненти: експоненціальна яка відповідає за рекомбінацію генетичних пар і гіперболічна компонента яка відповідає схоластичній рекомбінації. Приклад такої гіперболічної кінетики для чистого NaI представлена на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Приклад гіперболічної кривої кінетики загасання чистого кристала NaI [59].

1.2.2. Особливості сцинтиляційного процесу в наночастинках

При переході до наночастинок сцинтиляційний процес зазнає змін. Це пов'язано з тим, що деякі характеристичні відстані(довжина вільного пробігу та довжина термалізації електрона, розмір екситона, тощо [60]) стають співмірними, або більшими за розмір наночастинки. На рис. 1.10. схематично представлено співвідношення деяких характеристичних
величин. Це призводить до прояву нових ефектів, які не спостерігалися в об'ємних аналогах. Також при переході від монокристала до наночастинки зростає співвідношення поверхня/об'єм і важливу роль починає відігравати структура та поверхневі стани наночастинки [60]. В першу чергу, при переході до наночастинок, змінюються їх оптичні та структурні властивості.

В напівпровідниках, де розмір екситона може бути співмірним з розмірами наночастинки в якій він утворений, проявляється квантоворозмірний ефект. Який призводить до підсилення інтенсивності випромінювання та скорочення часу післясвічення.



Рис. 1.10. Просторові масштаби процесів у широкозонному діелектричному сцинтиляторі [61].

У широкозонних діелектричних кристалах квантово-розмірний ефект не проявляється, тому що екситони які утворюються в цих кристалах (екситони Френкеля) мають середній радіус 10 Å, що є меншими за розміри наночастинки. Але в них можуть проявлятися так звані розмірні ефекти. Під розмірними ефектами в широкозонних діелектричних наночастинках розуміють залежність інтенсивності люмінесценції цих наночастинок від їхніх розмірів. Як можна побачити з рис. 1.10., при переході до нанорозмірних кристалів визначальними параметрами стають довжина вільного пробігу і довжина термалізації. Саме коли ці величини (або одна з цих величин) стають співмірні або більші за розмір кристала слід очікувати змін оптичних характеристик кристала. Проведено багато досліджень залежностей інтенсивності люмінесценції наночастинок від їхнього розміру, [1, 8, 62] але всі вони проводилися за кімнатної температури.

1.3. Люмінесценція наночастинок

Сцинтилюючі матеріали широко використовуються в багатьох областях де необхідно виявити іонізуюче випромінювання. Вони мають значне число параметрів: сцинтиляційний вихід, час загасання, хімічна і механічна стабільність, радіаційна стійкість, показник заломлення, промисловий потенціал для виробництва у великих кількостях, і т.д. Іншим важливим параметром є форма. Тобто , сцинтилятори можуть бути використані в якості монокристалів (фізика високих енергій, медичної візуалізації і т.д.) [63, 64], у вигляді порошків (рентгенівські люмінофорів [65], голок [66], органічних або неорганічних волокон [67, 68], і навіть у вигляді рідин [69]). Виникає питання про потенційне використання

Теорія твердого тіла класифікує матеріали як метали, напівпровідники і діелектрики. Як і в об'ємному кристалі так і в наночастинках, сцинтиляційний (оптичний) відгук в металах представлений через поглинання спричинене плазмонними ефектами. Як правило, вони не випромінюють світло, окрім деяких рідкісних випадків [70]. Для підсилення люмінесценції роблять наногібридні матеріали з використанням металів, тобто металеві наночастинки — люмінесцентні наночастинки. У разі наногібридних матеріалів, іноді спостерігається підсилення люмінесценції поверхневим плазмоном [71].

Оптичні властивості напівпровідників обумовлені їх схемою енергетичних зон. Напівпровідники з непрямою забороненою зоною представляють в цілому низький світловий вихід люмінесценції. Це пов'язано з конкуренцією між випромінювальною рекомбінацією екситона і його ймовірністю опинитися в пастці на дефекті [72]. Коли їхній розмір зменшується до кількох нанометрів, відбувається порушення закону збереження імпульсу через відсутність чіткого визначення хвильового вектора в обмеженій системі. Вихід люмінесценції зазвичай збільшується, коли розмір зменшується [73]. На додаток до цього ефекту, ймовірність об'ємі виявити дефект В зменшеному зменшується. Випалок напівпровідників з прямою забороненою зоною досить сильно відрізняється з точки зору виходу люмінесценції, так як вихід вже є дуже високий (як в об'ємному кристалі). В обох випадках, коли розмір зменшується, відбувається квантово-розмірний ефект викликаючи збільшення ширини забороненої зони [70, 74]. Ці напівпровідникові наночастинки відомі як квантові точки (Q-точки) і широко використовуються В якості люмінесцентних міток в методах біологічної візуалізації.

Діелектрики, як правило, іонні матеріали і мають велику ширину забороненої зони. Що стосується напівпровідників, збудження світлом відповідної довжини хвилі може сприяти переходу електрона з валентної зони в зону провідності. Завдяки високій іонності таке збудження викликає в більшості діелектриків, сильну релаксацію решітки, яка веде до автолокалізації екситона. В більшості випадків такий екситон взагалі не випромінює світло при кімнатній температурі через сильну електронфононну взаємодії, але існують деякі діелектрики, які виявляють власну люмінесценцію такі як CdWO₄, CsI і т.д.. Проте коли діелектрики легують відповідними активаторами, як правило це іони рідкісноземельних або іони перехідних металів, виникає люмінесценція і такі матеріали є ефективними випромінювачами світла [57, 75]. Вони в загальному випадку хімічно стабільні і вже широко використовуються в якості сцинтиляторів.

При переході від об'ємних люмінесцентних кристалів до їх наночастинок виникають певні так звані структурні ефекти. Коли розмір матеріалів зменшується, поверхневі сили викликають додатковий тиск. Це призводить до додаткових коливань кристалічного поля. Для прикладу, вимірювання EXAFS, виконані на наночастинках Y₂O₃ ясно показують коливання відстаней між Y-O іонами [76]. Кристалічне поле індукує ефект Штарка на активаторному рівні енергії. Таким чином, флуктуації кристалічного поля розширюють ліній випромінювання і поглинання (неоднорідне розширення). Сила ефекту залежить від залучених орбіталей. Можна побачити деякі зсуви в лініях випромінювання і поглинання (або смугах) при переході від об'ємного кристала до нанокристала, як представлено на рис. 1.11. [77–79].



Рис. 1.11. Спектр люмінесценції Gd_2O_3 легованого Eu^{3+} при температурі T=10K, λ_{35} =580,7 нм.

При преході від об'ємних кристалів до нанорозмірних появляється тиск Гіббса який призводить до певних змін. У металів, дрібні частинки мають нижчу температуру плавлення, ніж їх об'ємні аналоги [80]. Цей "штучний" тиск також індукує значні зміни в фазовій діаграмі. Для прикладу в наночастинках Gd_2O_3 спостерігається фазовий перехід між кубічною і моноклінною фазою в залежності від розміру [81], а в наночастинках LaPO₄ відбувається фазовий перехід з моноклінної в гексагональну фазу при зменшенні розмірів до 16 нм [82].

Нарешті, важливий ефект стосується концентраційного гасіння. Як схематично показано на рис. 1.12., концентраційне гасіння пов'язане з енергетичною міграцією збудження від активаторів до концентраційних центрів гасіння. Міграція енергії часто відбувається через диполь-дипольну взаємодію, а її ефективність пов'язана з резонансом між енергетичними рівнями донора й акцептора та їх відносну відстань. Через коливання кристалічного поля в нанокристалі, енергетичні рівні розподілені випадковим чином і ймовірність перенесення енергії зменшується. Тому, як спостерігалося в багатьох випадках, оптимальна концентрація активаторів збільшується при переході до наночастинки [83, 84]



Рис.1.12. Схематичне представлення гасіння через флуктуації кристалічного поля [85].

При переході до нанорозмірних кристалів сильно зростає вплив поверхні нанокристалів на їх люмінесценцію. Завдяки високому співвідношенню поверхні до об'єму в разі наночастинок, поверхневі стани грають важливу роль. По-перше, поверхневі стани часто містять центри гасіння. У разі екситонних збуджень, їх рухливість збільшує ймовірність того, що вони досягнуть поверхні і безвипромінювально релаксують на дефекті. У разі активованих матеріалів, значна частка активатора лежить поблизу поверхні. Поверхня наночастинки є також ключовим питанням для виконання тонкої спектроскопії і порівняння між об'ємним кристалом і наночастинкою [86].

Ще одним ефектом який появляється при зменшенні розмірів наночастинок є квантово-розмірний ефект. Якісний опис квантово-

розмірного ефекту може бути отриманий за допомогою дисперсійних кривих E(k). Коли електрон міститься в потенціальній ямі, відбувається квантування імпульсу. Допустимі значення k залежать від розміру потенціальної ями, яка є співмірна з розміром наночастинки. Коли допустимі значення k представлені у вигляді дисперсійних кривих електронної зонної структури, можна побачити збільшення щілини між дозволеними значеннями енергії в валентній зоні і в зоні провідності. Тобто відбувається збільшення ширини забороненої зони. Цей синій зсув спостерігається в ряді напівпровідників, CdSe [74], ZnO [87], CuBr [88], нанокристалів Si [85], пористого Si [89, 90], i CdS [91].

Модифікація електронної зонної структури, спричинена квантоворозмірним ефектом має й інші наслідки. Модифікуються оптична константа [92–94], час життя люмінесценції і випромінювальна квантова ефективність, електронна густина станів і густина фононних станів [95–97].

Процеси релаксації електронів і дірок можуть мати більший вплив на люмінесценцію в малих наночастинок ніж в об'ємному кристалі. На відміну від напівпровідників, основні люмінесцентні властивості легованих діелектриків залежить від активатора і не будуть сильно залежати від квантово-розмірного ефекту. У діелектриках утворюються екситони малого радіусу, порядку 1 нм. Для того щоб проявлявся квантово-розмірний ефект – розмір збудження повинен бути співмірним з розміром наночастинки. Технологічно дуже складно виростити наночастинки такого малого розміру. Тому квантово-розмірний ефект не проявляється в діелектриках.

Ще одним важливим чинником, який впливає на люмінесценцію наночастинок є оточуюче середовище. Відповідно до правила Фермі, швидкість спонтанної емісії емітером є функцією локального електричного поля. На ділі, цей ефект залежить від показника заломлення і залежності радіаційного часу життя від показника заломлення вихідних матеріалів [57]. Випадок наночастинок не так простий для розгляду, оскільки їх розміри відповідають проміжної ситуації між мікроскопічним описом (поляризація кожного елемента) і макроопису (показник заломлення) діелектричного відгуку матеріалу.

Так як флуоресцентні наночастинки мають дуже малі розміри їхній радіаційний час життя залежить від оточуючого їх середовища. Цей ефект спостерігається у багатьох випадках, таких як Q-точки [98], міцели, що містять органічні молекули [99], а також леговані діелектрики [100–102]. Завдяки цьому ефектові в кривих кінетики післясвічення люмінесценції можуть появлятися деякі неекспоненціальності. У разі агломерації багатьох наночастинок (щільних систем) вплив об'єму є більшим ніж в однієї наночастинки і цей ефект стає менш впливовим.

1.4. Люмінесценція рідкісноземельних елементів

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) часто використовуються як домішки для активації люмінесценції. До РЗЕ відносять 17 елементів. Це 15 лантанідів (від La до Lu), Sc та Y. Матеріали активовані тривалентними іонами РЗЕ (Ce³⁺ - Yb³⁺), які володіють інтраконфігураційними люмінесцентними 4fⁿ \rightarrow 4fⁿ переходами, використовуються в катодних трубках, флуоресцентних лампах і лазерах [103, 104]. Елементи які не мають 4f – електронів, або мають повністю заповнені 4f орбіталі, не мають енергетичних рівнів щоб поглинути збуджений квант і, як наслідок, не сцинтилюють. На рисунку 1.13. представлені енергетичні рівні лантанідів з електронами на 4f орбіталях [104].

Оскільки випромінювання РЗЕ відбувається з 4f оболонки, а електрони цієї оболонки не беруть участь у хімічних зв'язках, то ця схема енергетичних рівнів буде справедливою для цих елементів у будь якій матриці.



Рис. 1.13. Енергетичні рівні 4fⁿ конфігурації лантанідів [105].

Спектр люмінесценції РЗЕ іонів складається з декількох тонких смуг. Ці смуги відповідають згаданим вище 4f — 4f переходам, які відповідають електрично-дипольній або магнітно-дипольній взаємодії. Час життя таких переходів є порядку декількох мікросекунд. Це пов'язано з тим що електрично–дипольні переходи є забороненими по правилах відбору. Але під впливом нецентросиметричного кристалічного поля відбувається змішування більш високих конфігурацій і ці переходи стають частково дозволеними. Ці переходи (як 4fⁿ⁻¹–5d¹) ще називають індукованими електрично-дипольними переходами [106]. Переходи які відповідають магнітно-дипольній взаємодії є дозволеними, але їх інтенсивність є дуже малою.

Іони РЗЕ використовують як люмінесцентні домішки в широкозонних кристалах або органічних середовищах. Ці матриці можуть не мати власного свічення, але мають добре поглинати збуджуюче випромінювання. У цих випадках енергія збудження передається від матриці до РЗЕ іона через міграцію екситонів, перенесення заряду, інтеркомбінаціоними переходами тощо. При правильному підборі параметрів матриці можна отримати досить сильне свічення РЗЕ, при збудженні світлом потрібної довжини.

Однією з таких ефективних матриць є кристали YVO_4 . У кристалах YVO_4 , при низьких температурах, спостерігається власне свічення. Це, так зване, свічення аніонного комплексу $(VO_4)^{3-}$. Це свічення відповідає електронним переходам всередині незаповненої d-оболонки іона ванадата і взаємодії між ним і іонами кисню, що його оточують. При підвищенні температури це свічення зникає.

На рисунку 1.14 представлено спектр поглинання та випромінювання YVO_4 : Еu. В спектрі поглинання можна виділи дві області. Область 380 - 500 нм складається з низькоінтенсивних смуг поглинання які відповідають 4f - 4f перходам іона Eu^{3+} при внутрішньоцентровому збудженні [107]. Область 250 - 380 нм містить одну широку та інтенсивну смугу яка відповідає перенесенню заряду від кисню до ванадату у комплексі $(VO_4)^{3-}$. Спектр випромінювання складається тільки з вузьких смуг які відповідають випромінювання переходам

внутрішньоцентрових переходів свідчить про те, що свічення іона Eu³⁺ спричинене через поглинання (VO₄)³⁻ комплекса.



Рис. 1.14 Спектри збудження при реєстрації λ_{еm}=619 нм (чорна лінія) та люмінесценції при збудженні λ_{ex}=350 нм (червона лінія) YVO₄:Eu [108].

Висновки до розділу 1:

- Розглянуто основні види екситонів в 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 πкомпонент автолокалізованих екситонів в широкозонних діелектричних кристалах.
- Розглянуто сцинтиляційний процес в діелектричних кристалах. Його основні етапи та особливості для об'ємних і нанорозмірних сцинтиляторів.
- 3. Описано особливості люмінесценції у нанорозмірних матеріалах. При переході до нанокристалів проявляються нові (або змінюються відомі) параметри матеріалу. Наприклад при переході до нанорозмірних об'єктів у напівпровідниках спостерігається квантово-розмірний ефект, що призводить до підсилення свічення та скорочення кінетики загасання. В широкозонних діелектриках такого ефекту не спостерігається, тому що радіуси електронних збуджень є значно менші за розміри широкозонних діелектрисних наночастинок (а >10 нм).
- Розглянуто особливості люмінесценції рідкісноземельних елементів.
 Описано основні параметри свічення РЗЕ та їх можливі сфери застосування.
- 5. Аналіз літературних даних вказує на низку нерозв'язаних наукових завдань, серед яких такі:
 - Не з'ясовано вплив дифузії власних електронних збуджень на люмінесценцентно-кінетичні параметри діелектричних наночастинок;
 - Не з'ясовано вплив температури на зміну довжини термалізації електронів.

РОЗДІЛ 2: ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Синтез наночастинок MeF₂ (Me = Sr, Ca, Ba)

Наночастинки MeF₂ (Me = Sr, Ca, Ba) та наночастинки MeF₂:Ln (Me = Sr, Ca, Ba; Ln = Ce³⁺, Eu³⁺) леговані рідкісноземельними елементами були синтезовані методом хімічного осадження з розчинів. Для синтезу наночастинок MeF₂ використовували водно-спиртові (75 % етилового спирту) розчини MeCl₂·6H₂O та NH₄F у еквімолярному відношенні. Етиловий спирт сповільнював реакцію що сприяло утворенню частинок найменшого розміру. Для синтезу наночастинок MeF₂:Ln додатково до водно-спиртового розчину MeCl₂·6H₂O додавали водний розчин LnCl₃ з відповідною концентрацією активаторних солей.

Розчин солей металів додавали до розчину NH₄F покрапельно при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Отриману суміш витримували протягом 30 хвилин для повного завершення хімічної реакції. У результаті утворювався білий осад. Для відокремлення осаду від залишків реакції отриману суміш багаторазово центрифугували і відмивали подальшого дистильованою водою. Для висушування отримані наночастинки поміщали у вакуумну камеру. В результаті такого синтезу було отримано наночастинки найменшого розміру. Для отримання ряду наночастинок різного розміру їх відпалювали протягом 2 годин при температурах 200°С, 400°С, 600°С та 800°С. У випадку наночастинок рідкісноземельними елементами відпал проводився активованих y відновній атмосфері (суміш аргону і водню) з метою запобігання окислення іонів Ce³⁺ до Ce⁴⁺ (Eu³⁺ до Eu²⁺), яке має місце при відпалі у звичайній атмосфері.

2.2. Синтез наночастинок YVO4:Eu

Наночастинки YVO₄:Eu 5% були синтезовані з водних розчинів солей Y(NO₃)₃x4H₂O, EuCl₂ та NaVO₃. Сіль Y(NO₃)₃x4H₂O розчиняли у 40 мл води і до розчину додавали сіль EuCl₂. Для отримання водного розчину ванадію, сіль NaVO₃ розчиняли у 50 мл одномолярного водного розчину NaOH. Після повного розчинення NaVO₃ pH розчину ванадію повинен бути 11,5.

Розчину ванадію покрапельно додавали у водну суміш $Y(NO_3)_3 x 4H_2O$ та EuCl₂ інтенсивно помішуючи за допомогою магнітної мішалки з підігрівом (~70 °C). За допомогою додавання гідроксиду амонію доводили рН 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 °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.

В результаті такого методу синтезу було отримано наночастинки мінімального розміру. Для отримання ряду наночастинок по розмірах синтезовані наночастинки відпалювали протягом 2 годин при температурах 200°С, 400°С, 600°С та 800°С.

2.3. Методика рентгеноструктурних досліджень

Параметри кристалічної структури наночастинок різного розміру вивчали за допомогою методів рентгенівської дифракції. Для цього зразки наночастинок, за допомогою рентген-аморфного клею, наносили рівномірним шаром на плівку для рентгенівських експериментів та фіксували другою плівкою у кюветі.

Дослідження дифрактометрі проводили автоматичному на STOE STADI P (виробник фірма "STOE & Cie GmbH", Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри експерименту: CuKa₁ – випромінювання; зігнутий Geмонохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів 2θ $15,000 \le 2\theta \le 100,905$ °2 θ з кроком 0,015 °2 θ ; крок детектора 0,480 °2 θ , час сканування в кроці 60 с, параметри роботи рентгенівської трубки -U = 40 кВ, I = 37 мА. Обробку масивів експериментальних даних інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентгенівський фазовий аналіз та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW ta PowderCell.

Розміри наночастинок визначали за допомогою оцінки ширини дифракційних піків та використання співвідношення Шеррера (Scherrer):

$$a = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{2.1}$$

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

Приклади дифрактограм для наночастинок різного розміру приведено нижче. Розміри наночастинок приведені в таблиці 2.1.



Рис. 2.1. Дифрактограми наночастинок YVO₄:Еи різного розміру.



Рис. 2.2. Дифрактограми наночастинок СаF2 різного розміру.



Рис. 2.3. Дифрактограми наночастинок ВаF2 різного розміру.



Рис. 2.4. Дифрактограми наночастинок SrF2 різного розміру.

Температура відпалу, °С	Середній розмір частинок,
CaF ₂	
невідпалений	25
200	36
400	60
600	106
800	127
SrF ₂	
невідпалений	20
200	30
400	45
600	65
800	85
BaF ₂	
невідпалений	20
500	60
YVO4:Eu	
невідпалений	8
200	9
400	10
600	12
800	15

Таблиця 2.1. Дані рентгеноструктурного аналізу.

2.4. Спектрально-кінетичні вимірювання при синхротронному

збудженні

Вимірювання спектрів збудження люмінесценції, спектрів люмінесценції та кінетики загасання наночастинок при збудженні синхротронним випромінюванням проводили на станції SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина). Синхротронне випромінювання виникає під час руху заряджених частинок по коловій орбіті. Дане випромінювання має високий ступінь монохроматичності, неперервний спектр від видимого до рентгенівського діапазону, а також наносекундні імпульси. На рисунку 2.5 представлено схему установки SUPERLUMI. В даній установці використовується прискорювач DORIS III з наступними основними характеристиками: енергія електронів прискорювача 4.5 ГеВ, інтенсивність синхротронного випромінювання більша за 10¹² фотон/с, середнє значення струму у пучку ~100 мА [109].



Рис. 2.5. Передній вигляду установки SUPERLUMI, що працює на промені I від DORIS III (DESY). Лінія променя обладнана двометровим первинним монохроматором для ВУФ-ділянки, і трьома вторинними монохроматорами для виявлення люмінесценції від ВУФ- до ІЧ-ділянки. Однометровий високо-роздільний монохроматор для вимірювання спектрів випромінювання у ВУФ-ділянці на рисунку не наведений. Він встановлений ззаду за вакуумною камерою при куті 90° від променя збудження [109].

Промінь синхротронного випромінювання через вхідну щілину спрямовується у первинний двометровий монохроматор нормального падіння. Монохроматор обладнаний змінними відбивними ґратками, що дають змогу проводити виміри у різних спектральних діапазонах: платиновою (30–150 нм) та алюмінієвою (50–320 нм). Обертання дифракційних ґраток здійснюється за допомогою керованого комп'ютером крокового двигуна. Дисперсія первинного монохроматора складає 0,2 нм/мм. Спектральний розподіл синхротронного випромінювання та ефективність ґраток враховувались за допомогою вимірювань спектра збудження натрію саліцилату (рис. 2.6), оскільки його квантовий вихід залишається постійним у широкому діапазоні змін енергій фотонів збудження [110].

Розмір пучка синхротронного випромінювання сфокусованого в площині зразка становить 1×4 мм². Зразки кріпиться за допомогою срібного клею на мідний тримач гелієвого кріостату, який розміщується у вакуумній камері. Це забезпечує проведення температурних досліджень люмінесцентних параметрів у діапазоні 8–300 К. Охолодження зразків проводиться завдяки протіканню в середині мідного тримача зрідженого гелію. Температура зразків контролюється з допомогою термопари.

Люмінесцентне випромінювання від зразка спрямовується на вхідну щілину вторинного ARC монохроматора "SpectraPro-300i" (виробник фірма "Acton Research Corporation", США), що здійснює аналіз спектрів випромінювання у видимій та УФ-ділянці (1000–200 нм). Реєстрація люмінесценції здійснювалась за допомогою фотопомножувача SI-440-UV, який працює у режимі ліку окремих фотонів.

Установка дає змогу також вимірювати спектри відбивання зразків. Відбите світло під кутом 12,5° від поверхні зразка попадає на екран з натрій саліцилату, свічення якого через кварцове вікно попадає на фотопомножувач R2059. Весь оптичний шлях синхротронного випромінювання разом з камерою зразків і люмінесцентним свіченням перебуває у надвисокому вакуумі (10^{-10} Top).

Імпульсний режим роботи синхротронного прискорювача дає змогу реєструвати кінетичні параметри люмінесценції з точністю до ± 0,05 нс, а також здійснювати люмінесцентні вимірювання з розділенням в часі (тривалість імпульсу 120 пс, періодом повторення 210 нс). Реєстрація

спектрів здійснювалась в інтегральному режимі, у швидкому часовому вікні (1–20 нс) та повільному (150–200 нс). Керування апаратурою в процесі вимірювання, обробка одержаних результатів та запису даних, проводиться з допомогою комп'ютера.



Рис. 2.6. Спектри збудження натрій-саліцилату (λ_{люм} = 420 нм) у випадку застосування алюмінієвої (а) та платинової (б) ґратки.

Спектри збудження люмінесценції вимірювалися під час збудження квантами з енергіями 4–40 eB зі спектральним розділенням 0,3 нм. Спектри збудження були скоректовані до однакової кількості падаючих квантів на основі порівняння із спектрами збудження натрію саліцилату. Спектри люмінесценції реєструвалися в діапазоні 200–800 нм з розділенням ~ 2 нм.

2.5. Методика дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції

Спектри люмінесценції, збудження люмінесценції, а також кінетики загасання люмінесценції вимірювались методом статистичного ліку одиничних фотонів. Завдяки цьому методові можна вимірювати спектри люмінесценції з розділенням в часі. Установка для спектрально-кінетичних вимірювань змонтована на базі світлосильних монохроматорів МДР-2 та МДР-12 (рис. 2.7). Джерелом збудження, для вимірювання спектрів люмінесценції і спектрів збудження люмінесценції, була воднева лампа з неперервним спектром свічення в діапазоні від 200 до 420 нм. Робоча напруга на лампі 300 В, середній струм – від 1 до 2 А.

Дана установка також дає змогу проводити вимірювання в температурному діапазоні від 77 до 300 К. Для цього, під час вимірювання люмінесцентних характеристик, зразок поміщається в кріостат. Охолодження зразків в кріостаті здійснювалося парами зрідженого азоту в камері зразків кріостата. Температура зразків контролювалася з точністю ±0,5 К з допомогою мідь-константанової термопари. Якщо виміри проводяться за кімнатної температури, то на місці кріостату встановлюється сам зразок на підставці.



Рис. 2.7. Схема установки для спектрально-люмінесцентних i люмінесцентно-кінетичних вимірювань під час оптичного збудженн. ВБ – високовольтний блок, Л – лінза, ФЕП – фотоелектронний помножувач, ПЧА перетворювач час-амплітуда, ΑЦΠ аналого-цифровий перетворювач, КАМАК – система для зв'язку вимірювальних пристроїв з цифровою апаратурою обробки даних, ЕОМ - електронна обчислювальна машина (комп'ютер).

Люмінесцентне світло зі зразка збирається кварцовою лінзою (Л) і напрямляється на вхідну щілину монохроматора МДР-2. З вихідної щілини світло попадає на спеціально відібраний фотоелектронний помножувач (ФЕП) марки ФЕП-100, який може працювати в режимі ліку одиночних фотонів. Реєструюча система також включає в себе електронну апаратуру для статистичного (корельованого) одноквантового рахунку, яка містить часової прив'язки, час-амплітуда схему перетворювач (ПЧА). Накопичування та обробка результатів вимірювання здійснюється за допомогою аналізатора імпульсів "АИ-1024" та ЕОМ. Змонтована таким чином установка дає змогу досліджувати люмінесцентні процеси в діапазоні часів 10⁻⁹-10⁻⁵ с.

Сигнал від ФЕП підсилюється за допомогою імпульсного підсилювача. Імпульси на виході ФЕП, залежно від інтенсивності світлового сигналу, мають різну амплітуду. Схема часової прив'язки забезпечує фіксацію в часі сигналів від ФЕП, мінімізуючи вплив розкиду їх амплітуди на часову роздільну здатність системи. Сформовані таким чином сигнали по каналах "старт" і "стоп" поступають на перетворювач час-амплітуда (ПЧА), який перетворює інтервал часу між старт- і стоп-сигналом в амплітуду. "Старт"імпульс запускає ПЧА, який генерує лінійно зростаючу напругу, а стопімпульс зупиняє цей процес. Напруга в схемі в момент зупинки пропорційна часу між цими двома подіями. Імпульс певної амплітуди реєструється амплітудним аналізатором "АИ-1024" або з допомогою ЕОМ.

2.6. Методика дослідження спектрів люмінесценції при збудженні Xквантами

Вимірювання спектрів люмінесценції та кінетики загасання люмінесценції під час імпульсного збудження Х-квантами проводилось на установці змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Дана установка дає змогу проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання у часовому інтервалі 10⁻⁹–10⁻⁶ с та в спектральному діапазоні 200–800 нм. Схема установки приведена на рисунку 2.8.

Імпульси Х-квантів генерувались з допомогою Х-променевої трьохелектродної трубки РТИ-0.05. Дана Х-променева трубка працює в режимі закороченої на катод сіткою. Подача на катод пускових імпульсів амплітудою до 200 В забезпечувала генерацію імпульсів Х-квантів. Тривалість Х-променевих імпульсів приймала значення 1,5–10 нс, частота повторення – до 100 кГц. На анод трубки подавалась висока напруга U = 35-40 кВ, середній струм I = 100 мкА. Використання такого джерела збудження дає змогу поводити вимірювати кінетики загасання люмінесценції, та спектрів люмінесценції з часовим розділенням.

Як і у випадку оптичного збудження, для проведення вимірювань за різних температурах можна використовувати кріостат.



Рис. 2.8. Схема установки для вимірювання кінетики загасання та спектрів рентгенолюмінесценції з часовим розділенням.

Для реєстрації люмінесценції використовувались фотопомножувачі "ФЕУ-100", які можуть працювати в режимі ліку одиночних фотонів, і мають відповідні часові параметри. Основною характеристикою ФЕП, що визначає його роздільну здатність в режимі ліку одиночних фотонів є так званий джітер (D_t), час протягом якого електрони проходять від катода до анода. Зменшення цього часу досягається як відбором самих ФЕП так і вибором відповідної напруги на аноді. Для ФЕП які використовувались під час вимірювання часові параметри приймали значення: $D_t = 0,4$ нс, тривалість фронту наростання сигналу t = 1,5 нс.

Одночасно з подачею пускового імпульсу на рентгенівську трубку, подається "Старт"-імпульс через схему часової прив'язки на перетворювач час-амплітуда, який запускає процес лінійного наростання напруги на виході. З другого боку "Стоп"-імпульс, який виник на ФЕП, через схему часової прив'язки також подається на перетворювач час-амплітуда (ПЧА) і зупиняє процес наростання напруги. Напруга, яка виникла з допомогою аналізується аналого-цифрового перетворювача (АЦП) програмним амплітудним аналізатором ЕОМ. Результат вимірювання виводився на екран ЕОМ. З допомогою схем часової прив'язки вибирається часове вікно для реєстрації сигналу. Окрім реєстрації сигналу в певному часовому вікні, яке можна зсувавати відносно "Старт"-імпульса, відбувається реєстрація усіх "Стоп"-імпульсів, які приходять з ФЕП, між двома послідовними імпульсами збудження люмінесценції. В цьому випадку реєструються усі кванти світла випромінені зразком (так звана інтегральна компонента).

Спектри стаціонарної рентгенолюмінесценції збуджували за допомогою стандартного джерела рентгенівського випромінювання типу УРС-55 (Мо-антикатод, U = 40 кВ, I = 10 мА). Вимірювання проводили наустановці змонтованій на базі дзеркального монохроматора ЗМР-3.

2.7. Дослідження кінетики загасання люмінесценції

Дослідження кінетики після свічення під час збудження імпульсним рентгенівським джерелом проводилося на установці приведеній на

рисунку 2.8. Для реєстрації кінетики використовується статистичний метод ліку одиничних фотонів. Суть методу полягає у наступному. Часовий розподіл фотонів у імпульсі люмінесценції реєструється з допомогою багатоканального аналізатора імпульсів. Вимірювання кінетики є статистичним процесом реєстрації одиничних актів випромінювання.

В момент подачі блоком живлення імпульсу напруги на рентгенівську трубку формується електричний сигнал "Старт" який подається через стандартизатор імпульсів і схему часової прив'язки на генератор лінійної напруги, який працює по принципу збільшення напруги на конденсаторі по мірі його заряджання. Сформований сигнал "Старт" запускає процес наростання напруги на конденсаторі (див. рис. 2.8). З другого боку перший фотон світлового імпульсу з кристала формує на виході ФЕП електричний імпульс "Стоп", який також через стандартизатор імпульсів і схему часової прив'язки подається на генератор лінійної напруги, і зупиняє процес наростання напруги на конденсаторі. Таким чином на виході перетворювача час-амплітуда сформувалося певне значення напруги, величина цієї напруги пропорційна часу її наростання. Ця напруга подається на АЦП і з його виходу подається на ЕОМ. Накопичування імпульсів ведеться по 1024 каналах, кожному з каналів відповідає певне значення напруги сформоване перетворювачем час-амплітуда. За кожним імпульсом висвічування кристала генерується певне значення напруги на ПЧА, тим самим накопичуючи кількість її значень у певному каналі аналізатора імпульсів. Такі одиничні цикли запису повторюються багатократно. Сигналом для зупинки повтору циклів служить набір у максимумі імпульсу післясвічення певної кількості фотонів. Переважно це число вибиралось >1000. Крива кінетики загасання люмінесценції утворюється побудовою графіка залежності кількості накопичених значень напруги сформованих ПЧА від номера каналу. Значення часу, яке припадає на останній канал визначає часове вікно реєстрації кінетики. Часові вікна можна змінювати від 100 нс

до 50 мкс. Дана методика дає змогу вимірювати кінетики загасання з постійними часу 10⁻⁹–10⁻⁶ с.

Обробка результатів вимірювання кінетичних характеристик проводилась використовуючи програмне забезпечення OriginLab, а саме апроксимація кривих кінетики здійснювалась сумою експоненціальних функцій методом найменших квадратів:

$$I(t) = A_0 + \sum_{i=1}^n A_i \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau_i}}, \qquad (2.2)$$

де A_0 – рівень фону, A_i – амплітуди, t_0 – час початку загасання, t_{0i} – часи загасання.

2.8. Кінетика загасання люмінесценції в рамках дифузійної моделі

Для спрощення ми вважатимемо що наночастинка має форму прямокутного паралелепіпеда з довжинами ребер a_x , a_y i a_z , відповідно $0 < x < a_x$, $0 < y < a_y$, $_{0 < z < a_z}$. Збуджуюче світло падає вздовж осі x. Концентрацію екситонів позначимо n(t, x, y, z). Після моменту збудження світлом з інтенсивністю I_{ex} фотонів на одиницю площі концентрація екситонів визначатиметься рівнянням:

$$\frac{\partial n(t, x, y, z)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) - \frac{n}{\tau},$$
(2.3)

де D - коефіцієнт дифузії екситонів, τ - радіаційний час життя екситона. Це рівняння легко розв'язується перетворенням Лапласа по часу і перетворенням Фур'є по об'єму. Початкова умова - $n(0, x, y, z) = I_{ex}k_{ex}e^{-k_{ex}x}$, де k_{ex} - коефіцієнт поглинання збуджуючого світла. Ми будемо говорити про випадок сильного поверхневого гасіння. У цьому випадку екситони миттєво безвипромінювально розпадаються на поверхні наночастинки. Тому маємо такі граничні умови: $n(t,0,y,z) = n(t,a_x,y,z) = 0$, $n(t,x,0,z) = n(t,x,a_y,z) = 0$, і $n(t, x, y, 0) = n(t, x, y, a_z) = 0$ [9]. Ці граничні умови задовільняються, якщо ми візьмемо тільки Фур'є члени з компонент 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 зникають після інтегрування по об'єму

наночастинки, тому основними компонентами хвильового вектора є:

$$k_x = (2n_x + 1)\frac{\pi}{a_x}, \ k_y = (2n_y + 1)\frac{\pi}{a_y}, \ k_z = (2n_z + 1)\frac{\pi}{a_z}$$
 (2.4)

Ми можемо виразити початкові умови з використанням рівності:

$$1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{\pi(2n+1)} \sin(\pi(2n+1)\frac{x}{a}),$$
$$e^{-kx} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n\pi(1-e^{-ka}(-1)^n)}{a^2k^2 + \pi^2n^2} \sin(\pi n\frac{x}{a})$$

Кожен доданок з компонентами хвильового вектора з (2.4) буде загасати з швидкістю:

$$\lambda_{n_x,n_y,n_z} = \frac{1}{\tau} + D\left(\frac{(2n_x+1)^2\pi^2}{a_x^2} + \frac{(2n_y+1)^2\pi^2}{a_z^2} + \frac{(2n_z+1)^2\pi^2}{a_y^2}\right)$$

Після певних алгебраїчних перетворень ми можемо отримати інтенсивність люмінесценції з якою випромінює наночастинка після миттєвого збудження:

$$I_{lum}(t) = \frac{256a_x a_y a_z}{\pi^4 \tau} (1 + e^{-a_x k_{ex}}) I_{ex} k_{ex} \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \frac{1}{(a_x^2 k_{ex}^2 + \pi^2 (2n_x + 1)^2)(2n_y + 1)^2 (2n_z + 1)^2} e^{-\lambda_{n_x,n_y,n_z} t}$$

Амплітуду люмінесценції одразу після збудження можна спростити

$$I_{lum}(0) = \frac{256a_{x}a_{y}a_{z}}{\pi^{4}\tau} \left(1 + e^{-a_{x}k_{ex}}\right) I_{ex}k_{ex} \left(\sum_{n_{x}=0}^{\infty} \frac{1}{a_{x}^{2}k_{ex}^{2} + \pi^{2}\left(2n_{x}+1\right)^{2}}\right) \left(\sum_{n_{z}=0}^{\infty} \frac{1}{\left(2n_{z}+1\right)^{2}}\right)^{2} = \frac{a_{y}a_{z}}{\tau} \left(1 - e^{-a_{x}k_{ex}}\right) I_{ex}$$

до:

Очевидно що це значення рівне загальній кількості збуджень утворених в наночастинці поділеній на радіаційний час життя такого збудження.

Рівняння кінетики загасання може бути переписане:

$$\frac{I_{lum}(t)}{I_{lum}(0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) P\left(\frac{Dt}{a_x^2}, a_x k_{ex}\right) R\left(\frac{Dt}{a_y^2}\right) R\left(\frac{Dt}{a_z^2}\right), \qquad (2.5)$$

де ми вводимо дві допоміжні функції

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

i

$$P(x, y) = 4y \frac{1 + e^{-y}}{1 - e^{-y}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \pi^2 (2n+1)^2} \exp\left(-(2n+1)^2 \pi^2 x\right).$$

Можна легко перевірити, що

$$R(0) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} = 1,$$

$$P(0, y) = 4y \frac{1+e^{-y}}{1-e^{-y}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \pi^2 (2n+1)^2} = \frac{1+e^{-y}}{1-e^{-y}} \tanh\left(\frac{y}{2}\right) = 1,$$

$$P(x, 0) = R(x),$$

$$R(x \to \infty) = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\pi^2 x\right).$$
 (2.6)

Графіки функції *P*(0, *y*) показані на рис.2.9



Рис.2.9. Графіки функції P(0, y): y=0 – синя крива, y=1 – червона крива, y=3 – зелена крива, and y=10 – блакитна крива та відповідні асимптоти з (2.6) показані пунктирними лініями [9].

Розв'язок (2.5) є точним для будь яких значень параметрів $\frac{D\tau}{a_x^2}$ і $a_x k_{ex}$. Це корисно для введення довжини дифузії за радіаційний час життя $L = \sqrt{D\tau}$. У випадку об'ємного кристала ми повинні прийняти обмеження $a_x k_{ex} >> 1, a_x >> L, a_y >> L, a_z >> L$. Просумувавши по всіх n_y і n_z та проінтегрувавши по n_x ми можемо отримати кінетику для об'ємного зразка з урахуванням поверхневого гасіння.

$$I_{lum}(t) = \frac{2a_{y}a_{z}}{\pi\tau} I_{ex}k_{ex} \int_{0}^{\infty} dx \frac{1}{k_{ex}^{2} + x^{2}} e^{-\frac{t}{\tau} - x^{2}Dt} = \frac{a_{y}a_{z}}{\tau} I_{ex} e^{-\frac{t}{\tau} - Dk_{ex}^{2}t} \operatorname{Erfc}(k_{ex}\sqrt{Dt})$$

Проінтегрувавши цю формулу по часу ми отримаємо відому формулу для об'ємного зразка з урахуванням поверхневого гасіння.

$$\int_{0}^{\infty} I_{lum}(t) dt = \frac{2a_{y}a_{z}}{\pi} I_{ex}k_{ex} \int_{0}^{\infty} dx \ \frac{1}{k_{ex}^{2} + x^{2}} \frac{1}{1 + x^{2}D\tau} = \frac{a_{y}a_{z}I_{ex}}{1 + k_{ex}\sqrt{D\tau}} \equiv \frac{a_{y}a_{z}I_{ex}}{1 + k_{ex}L}$$

Формули для кінетик із врахуванням поверхневого гасіння для інших просторових обмежень (нанодроти, наночастинки) також можуть бути

отримані. Для кубічних наночастинок ($a_x = a_y = a_z = a$) [9], коли розміри наночастинок менші за глибину проникнення збуджуючого світла рівняння (2.5) може бути переписане як:

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

Висновки до розділу 2:

- Описано методики синтезу досліджуваних наночастинок. За допомогою таких методик були отримані зразки з мінімальними розмірами ~20 нм для нанокристалів фторидів та 8 нм для нанокристалів YVO₄:Eu. Збільшення розмірів синтезованих зразків досягали температурним відпалом.
- За допомогою методів рентгенівської дифракції було визначено фазовий склад і розміри наночастинок. Розміри наночастинок оцінювали використовуючи рівняння Шеррера.
- Наведено параметри експериментальних методик за допомогою яких провести спектрально-кінетичні дослідження під час збудження синхротронним, оптичним та рентгенівським випромінюванням в ширококих енергетичних та температурному діапазонах.
- Представлено виведення моделі гасіння люмінесценції наночастинок з врахуванням дифузії люмінесцентних центрів. З допомогою даної моделі можна оцінити довжину дифузії люмінесцентних центрів для матеріалу.

РОЗДІЛ 3: ВЛАСНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК ФТОРИДІВ

Кристали фторидів, такі як CaF2 та SrF2, є традиційними об'єктами для дослідження механізмів релаксації енергії збудження, закінченням яких є випромінювання екситонів. В останні роки ведеться активний пошук нових сцинтиляторів. Одині з можливих методів — використання нанокристалів для створення нових сцинтиляційних матеріалів [111], використання самих наночастинок як наносцинтиляторів або як наповнювачі для об'ємних полімерних сцинтиляторів [112]. В майбутньому такі сцинтиляційні матеріали зможуть замінити, в певних галузях використання, монокристалічні сцинтилятори виробництво яких є досить складним і затратним. Для використання наночастинок важливо встановити як взаємодіє з ними високоенергетичне випромінювання. Такі дослідження проводилися, в більшості випадків, при кімнатній температурі [1, 4, 7, 62]. Дослідження цих процесів при температурах рідкого гелію або азоту майже не проводились. Тому є актуально порівняти залежності кінетики та інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF₂ та SrF₂ при різних температурах.

3.1. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF2

На рис.3.1. представлено спектри люмінесценції наночастинок SrF₂ різного розміру за збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією hv = 10,2 eB для різних температур. Спектри є подібні і складаються зі смуги з максимумом при $\lambda_{nom} = 305$ нм, що відтворює структуру спектрів об'ємних аналогів [113, 114]. Асиметрія смуги люмінесценції може бути спричинена випромінюванням екситонів локалізованих біля поверхневих дефектів. За температури T=10 К максимум смуги люмінесценції зміщується в довгохвильову область (рис.3.16). Це пов'язано із збільшенням вкладу свічення триплетних екситонів [113].



Рис.3.1. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру при збудженні квантами синхротронного випромінювання з енергією hv = 10,2 еВ для температур а)T=300К та б)T=10К

На рис.3.2 представлено нормовані спектри збудження наночастинок SrF₂ різного розміру за температур 300 К (рис.3.2а) та 10 К(рис.3.2б). Як і для спектрів люмінесценції, так і для спектрів збудження люмінесценції автолокалізованого екситона для наночастинок SrF2 різного розміру є подібною до такої у об'ємних аналогів (рис. 3.2) [114]. За енергії $E_{ex} = 10,2 \text{ eB}$ в спектрах збудження люмінесценції АЛЕ для наночастинок ромірами 40 – 85 нм спостерігається провал який відповідає положенню екситонного піка відбивання. Прояв даного провалу пов'язаний із тим, що в максимумі екситонного відбивання світло поглинається головно В приповерхневому шарі, де квантовий вихід люмінесценції є низьким внаслідок присутності приповерхневих дефектів. Для малих наночастинок навпаки. На місці провалу появляється максимум збудження. Відсутність провалу в малих наночастинках пов'язана з тим, що довжина атенюації світла стає співмірною із розміром наночастинок, а тому немає ситуації, коли воно поглинається переважно в приповерхневій області. Такі ж ефекти спостерігалися і для інших нанорозмірних об'єктів, таких як нанорозмірні





Рис.3.2. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ в наночастинках SrF₂ різного розміру за температур T=300K (а) та T=10K (б)

При зменшенні розмірів наночастинок падіння темпи інтенсивності люмінесценції є різні на різних ділянках спектру. При збудженні в ділянці оптичного створення екситона зменшення інтенсивності люмінесценції відбувається лише завдяки внутрішньоцентровому гасінню. Коли ж збудження відбувається енергією з ділянки створення електрон-діркових пар, до внутрішньоцентрового гасіння додається ще й гасіння на етапі міграції електронів, яке наростає із зменшенням розмірів наночастинок. Зменшення розмірів наночастинки інтенсивності свічення приводить зменшення автолокалізованих до екситонів, яке пов'язують із співмірністю довжини термалізації електронів із розмірами наночастинки. Коли довжина термалізації електронів є співмірна або більша за розміри наночастинки електрон безвипромінювально релаксує на дефектах поверхні [3].

Як видно з рис.3.2 темпи падіння інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок залежать і від температури. За температури T=10 К

(рис.3.2б) при переході від найбільших наночастинок (85 нм) до найменших (20 нм) при збудженні квантами з енергетичного діапазону $E_{\rm g} < h \nu < 2 E_{\rm g}$ інтенсивність їхньої люмінесценції зменшується приблизно в 2 рази, в той час як за температури T=300 К – в 4 рази (рис.3.2a). Ми пов'язуємо це зі зменшенням довжини термалізації електронів при понижені температури. При утворенні електрон-діркових пар в результаті зона-зонного поглинання електрони і дірки володіють надлишковою кінетичною енергією і щоб досягнути дна зони провідності (або вершини валентної зони для дірок) вони розсіюють цю енергію на фононах ґратки в процесі чого проходять певну відстань, яку називають довжиною термалізації. У випадку якщо довжина термалізації електрона є співмірною із розміром наночастинки в процесі термалізації він може досягнути поверхні наночастинки і релаксувати за участю енергетичних станів поверхневих дефектів [1]. В цьому випадку вільні носії заряду не утворюватимуть екситонів, що призводитиме до гасіння рекомбінаційної люмінесценції. Таким чином відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок є важливим параметром, що характеризує ефективність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок. Довжина термалізації електронів може залежати від температури. Дійсно, як видно з рис.3.2. при температурі 300 К гасіння в ділянці утворення електрон-діркових пар ($E_g \le h\nu \le 2E_g$) є більшим ніж при температурі 10 К. Найбільш імовірно, що це повязано із тим, що термалізація електронів при понижені температури проходить швидше, тобто при низьких температурах довжина термалізації є меншою. Ми вважаємо, що це зумовлено наступним фактором. При понижені температури кількість фононів зменшується і електрон в процесі електронфононного розсіювання може лише віддати свою енергію ґратці, створюючи фонон, в той час як при високих температурах кількість фононів в кристалі є значною і є імовірність, що електрон в процесі розсіювання не віддасть енергію ґратці, створивши новий фонон, а поглине його, тим самим
збільшивши свою кінетичну енергію. Внаслідок цього довжина термалізації електронів при зростанні температури збільшується.

Як було сказано вище, темпи падіння люмінесценції є різні для різних енергій збудження та при різних температурах. Тому доцільно дослідити залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF₂ від розміру при рентгенівському збуджені з пониженям температури. На рис. 3.3 представлено спектри люмінесценції наночастинок SrF₂ різного розміру при рентгенівському збудженні за температур T=300K (рис. 3.3а) та T=80K (рис. 3.3б). Структура спектрів рентгенолюмінесценції така ж як і структура спектрів рентгенолюмінесценції така ж як і структура спектрів люмінесценції при оптичному збудженні. Спектр складається з асиметричної смуги з максимумом при 305 нм.

Як видно з рис.3.3 інтенсивність рентгенолюмінесценції сильно гаситься зі зменшенням розмірів наночастинок. Але як видно із залежностей представлених на рис. 3.3в, інтенсивність люмінесценції за температури 80К набагато слабше залежить від розмірів наночастинок, ніж за температури 300К. Це зумовлено тим, що при збудженні рентгенівськими квантами енергією 20 кеВ електрони в процесах розсіяння на валентних електронах та термалізації проходять великі відстані. При пониженні температури до 80 К ці відстані (як згадувалось вище) стають меншими. Порівняння темпів зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції з температурою наночастинок SrF₂ розмірами 65 нм і 30 нм (рис.3.4) є ще одним доказом цього ефекту.



Рис. 3.3 Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру при рентгенівському збудженні за температур T=300 K (а) та T=80 K (б), та залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF_2 від їхніх розмірів (в) за кімнатної (чорна крива) та азотної (червона крива) температур.

Як видно з рис.3.4. інтенсивність свічення наночастинок розміром 65 нм зросла майже в два рази при понижені температури від 300 К до 80 К, а інтенсивність свічення наночастинок розміром 30 нм зросла майже в шість разів. З цього можна зробити висновок, що довжина термалізації електронів зменшується зі зниженням температури. За температури 300 К вона була співмірна, або й більша за розміри наночатинок а₀=30 нм. Тому й інтенсивність свічення їх була низькою (рис.3.3а). При понижені температури до 80К, довжина термалізації електронів скоротилася, що в свою чергу призводить до підвищення інтенсивності випромінювання, так як більше електронів бере участь в утворені екситонів.



Рис.3.4. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок SrF₂ різних розмірів від температури. Залежність нормована на інтенсивність люмінесценції за температури 300К.

В більшості лужногалоїдних кристалах спостерігається випромінювання двох компонент АЛЕ які є спектрально розділені. У кристалах фторидів (SrF₂, CaF₂ та BaF₂) також присутнє випромінювання σ та π -компонент АЛЕ. Проте вони майже збігаються за спектральним положенням. Випромінювання σ -компоненти АЛЕ проявляється в SrF₂ тільки при низьких температурах (нижче 100К) і має швидкі часи загасання (~11 нс). При кімнатній температурі спостерігається лише випромінювання π -компоненти АЛЕ. Появу σ -компоненти АЛЕ добре видно на кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF₂ різних розмірів при кімнатній (T=300K) та азотній (T=80K) температурах (рис.3.5).

З використанням методики з часовим розділенням нами було зроблено спектральне розділення σ - та π -компонент АЛЕ для наночастинок SrF₂ з середнім розміром a_0 =85 нм (рис.3.6) і a_0 =45 нм (рис.3.7). Отримані нами спектральні положення смуг для σ - і π -компонент АЛЕ для наночастинок SrF₂ відповідають отриманим авторами в [113] для монокристала SrF₂. З порівняння рис.3.7 та рис.3.6 можна зробити висновок, що розмір наночастинок не впливає на спектральне положення, або форму смуг σ - і π -компонент АЛЕ.



Рис.3.5. Криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ при рентгенівському збудженні в наночастинках SrF₂ різного розміру за температур а)T=300К та б)T=80К.



Рис. 3.6. Нормовані смуги випромінювання σ- і π-компонент АЛЕ у наночастинках SrF₂ середнього розміру 85 нм.



Рис. 3.7. Нормовані смуги випромінювання σ- і π-компонент АЛЕ у наночастинках SrF₂ середнього розміру 45 нм.

Як видно з рисунка 3.5 за кімнатної температури зменшення розмірів наночастинок призводить до появи у кінетиці загасання неекспоненційності – початковий етап загасання виявляє більш різкий спад люмінесценції. Появу такої «швидкої» компоненти пов'язують із наростанням процесів гасіння автолокалізованих екситонів внаслідок взаємодії із приповерхневими дефектами. Це явище аналізуватиметься в наступному параграфі в рамках дифузійної моделі.

При температурі рідкого азоту не спостерігається видимих змін форми кінетики загасання при зміні розмірів наночастинок, хоча можна припускати, що зміни кінетики пов'язані із дифузією автолокалізованих екситонів також можуть бути присутні. Однак наявність на кривих кінетики швидкісної компоненти, що відповідає свіченню синглетних екситонів (σ) порешкоджає виявленню змін кінетики на початковому етапі спаду при зменшенні розмірів наночастинок при низьких температурах. Тому тільки при кімнатній температурі кінетика загасання люмінесценції АЛЕ дає можливість аналізувати процеси внутрішньоцентрового гасіння.

Також відзначимо відсутність на кривих кінетики ділянки розгорання люмінесценції. Це свідчить про відсутність у наночастинках короткоживучих пасток для носіїв заряду.

3.2. Люмінесценція наночастинок CaF₂.

При збудженні квантами світла в ділянці оптичного створення екситона ($hv_{36} = 11,25$ eB, $\lambda_{36} = 110$ нм) в наночастинках CaF₂ різного розміру проявляється смуга люмінесценції із максимумом в області $\lambda_{nom} = 300$ нм ($E_{nom} = 4,13$ eB). На рис.3.8. представлені спектри люмінесценції наночастинок CaF₂ різного розміру при збудженні в області прямого оптичного створення екситонів ($\lambda_{36} = 110$ нм) за температур 300 К (а) та 10 К (б). Положення цієї смуги люмінесценції збігається із положенням смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів в об'ємному монокристалі CaF₂ [113]. Як свидно із рис.3.8 інтенсивність люмінесценції за температури 10 К (рис.3.8б) є в декілька разів більшою ніж інтенсивнічть випромінювання АЛЕ за температури 300 К (рис.3.8а). Це повязано з тим що при понижені температури теплова енергія коливань ґратки також зменшується, що зменшує імовірність безвипромінювальної релаксації АЛЕ.



Рис.3.8. Спектри люмінесценції наночастинок CaF₂ різних розмірів за збудження квантами синхротронного випромінювання енергією $hv_{36} = 11,25$ eB: a – T=300 K, б – T=10 K.

Нормовані спектри збудження наночастинок CaF₂ різного розміру за температур 300 К (рис.3.9а) та 10 К (рис.3.9б) представлено на рис.3.9. Структура спектрів збудження люмінесценції АЛЕ для наночастинок CaF₂ є подібною до структури спектрів збудження монокристалічних зразків CaF₂ [114]. В спектрі збудження доцільно виділити ділянку оптичного створення екситонів (частина спектра в діапазоні $h\nu < E_g$) та ділянку зона-зонного поглинання, де має місце утворення електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < 2E_g$).

В спектрах збудження люмінесценції наночастинок розмірами 60 – 130 нм спостерігається провал при енергії збудження E₃₆ = 11,2 eB. Цей провал відповідає положенню екситонного піку відбивання. Для

наночастинок менших розмірів на місці провалу з'являється максимум збудження. Це може бути спричинена зменшенням частки поглинутого світла в результаті зменшення ефектів насичення [115, 116].



Рис.3.9. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ в наночастинках CaF₂ різного розміру за температур T=300 K (а) та T=10 K (б)

Як можна побачити зі спектрів збудження, при зменшенні розмірів наночастинок, темпи падіння інтенсивності люмінесценції є різні для різних енергій – області прямого оптичного (~11 eB) та області рекомбінаційного створення екситонів (> 12 eB). Це повязано з тим, що при прямому оптичному створені екситона ($hv \leq E_g$) втрати енергії збудження можливі лише завдяки внутрішньоцентрового гасіння. При збільшенні енергії збудження до внутрішньоцентрового гасіння додається гасіння на етапі міграції електронних збуджень. При збільшенні енергії збудження електрони і дірки отримують надлишкову кінетичну енергію і щоб досягнути дна зони провідності (або вершини валентної зони для дірок) вони термалізуються на фононах ґратки до моменту утворення екситонів. У випадку коли довжина термалізації співмірна з розмірами наночастинок електрони можуть релаксувати на поверхні, що перешкоджає утворенню екситонів, відповідно інтенсивності i, призводить зниження до

рекомбінаційної люмінесценції. Швидкості зменшення інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок при зменшенні їхніх розмірів є різні для різних температур. Як видно з рис.3.9. при температурі 300 К гасіння в ділянці утворення електрон-діркових пар ($E_g \le hv \le 2E_g$) є більшим ніж при температурі 10К. Інтенсивність свічення АЛЕ за кімнатної температури при перході від найбільших до найменших наночастинок в досліджуваному ряді зменшилася в приблизно 3,7 рази, в той час як за температури 10 К лише в 1,4 рази. Ми пов'язуємо це із тим, що термалізація електронів при низьких температурах проходить швидше. При понижені температури зменшується імовірність поглинання фононів в процесі електрон-фононного розсіяння, і, відповідно скорочується довжина їхньої термалізації.

Відзначимо також, що структура екситонної смуги випромінювання наночастинок CaF₂ є такою ж як і монокристала [113]. Смуга люмінесценції наночастинок CaF₂ містить дві σ - і π -компоненти випромінювання АЛЕ. При кімнатній температурі спостерігається лише випромінювання π -компоненти АЛЕ. При пониженні температури до T=80 К проявляється випромінювання σ -компоненти АЛЕ. Методикою вимірювання люмінесценції з часовим розділенням нами було отримано положення смуг випромінювання цих компонент у випадку рентгенівського збудження при T=80 К (рис.3.10.). Вперше розділення двох компонент випромінювання АЛЕ при збудженні рентгенівським випромінюванням у монокристалі CaF₂ було зроблено авторами в [117].



Рис.3.10. Нормовані смуги випромінювання σ- і π-компонент АЛЕ у наночастинок CaF₂ із середнім розміром 127 нм.

Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF₂ різного розміру при температурах 300 К і 80 К представлено на рис. 3.11. За температури 80 К в кривих кінетики загасання можна виділити дві компоненти: швидка – яка відповідає свіченю синглетних екситонів (σ) та повільна – що відповідає свіченю стриплетних екситонів (π). Час загасання π-компоненти АЛЕ CaF₂ становить 6,3 μc, час В а загасання σ-компоненти ~ 22нс. Як згадувалося вище за кімнатної температури свічення синглетних екситонів в CaF₂ не спостерігається [113]. Оцінений час загасання триплетних екситонів в наночастинках CaF₂ за кімнатної температури ~ ,3 µс.



Рис. 3.11. Криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ при рентгенівському збудженні в наночастинках CaF₂ різного розміру за температур а) T=300К та б) T=80К.

Як можна побачити з рисунка 3.11а зменшення розмірів наночастинок призводить до появи неекспоненційності кінетики загасання при 300 К. Як і у випадку SrF₂, появу цієї компоненти пов'язують із збільшенням процесів гасіння АЛЕ на поверхневих дефектах. Аналіз форми даних кривих кінетики розглядається в наступному параграфі в рамках дифузійної моделі.

3.3. Дифузійна модель

На сьогоднішній день вплив розмірів наночастинок на інтенсивність їх люмінесценції інтенсивно вивчається як для випадку домішкової так і власної люмінесценції [1, 2, 7, 82, 85, 118]. При внутрішньоцентровому збудженні в більшості випадках при зменшенні розмірів наночастинок інтенсивність їх люмінесценції зменшується. Це пояснюють зростанням, в наночастинках малого розміру, впливу поверхні, яке призводить до безвипромінювальної релаксації збуджених центрів люмінесценції за рахунок взаємодії з поверхневими дефектами [85]. При збудженні люмінесценції фотонами в області зона-зонних поглинальних переходів або рентгенівськими квантами, в наночастинках малих розмірів, крім гасіння люмінесценції внаслідок взаємодії збуджених центрів з центрами гасіння спостерігається зменшення інтенсивності люмінесценції за рахунок втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Цe продемонстровано для ряду наночастинок, які володіють як власною так і домішковою люмінесценцією [1, 2, 7, 82, 118].

Крім зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів також наночастинок спостерігається зміна кінетики загасання люмінесценції [5, 7, 119]. У наночастинках в кінетиці загасання з'являється «швидка компонента», відносний внесок якої зростає при зменшенні розміру наночастинок. Появу «швидкої компоненти» пов'язують з процесами безвипромінювальної релаксації центрів люмінесценції за взаємодії 3 поверхневими дефектами. Процеси рахунок безвипромінювальної релаксації автолокалізованих екситонів (АЛЕ) за рахунок взаємодії з поверхневими дефектами в наночастинках SrF₂ та CaF₂ зручно вивчати використовуючи рентгенівське збудження, оскільки для вимірювань кінетики загасання люмінесценції при прямому оптичному збудженні екситонів у цих кристалах потрібно збудження квантами з ВУФдіапазону.

В розділі аналізується зміна форми кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF₂ та CaF₂ в залежності від їх розмірів. Для цього розроблена модель загасання екситонної люмінесценції дифузії екситонів, якій передбачається, 3 урахуванням В ЩО безвипромінювальна релаксація екситонів відбувається в разі, коли екситони опиняються на поверхні наночастинок. Подібний підхід використовували також для об'ємних матеріалів, де відмінність форми кінетики загасання люмінесценції від експоненційної пояснюють міграцією збудження в приповерхневу область в рамках моделі безмежно тонкого приповерхневого «мертвого» шару [120].

3.3.1. Гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках SrF₂.

На рисунку 3.12 представлені спектри люмінесценції (криві 1 та 2) при збудженні квантами синхротронного випромінювання з енергією яка відповідає прямому оптичному створенню екситонів (10,2 eB) для наночастинок SrF₂. Як видно з рисунка структура спектрів випромінювання відповідає структурі спектрів випромінювання об'ємних аналогів [113, 114, 117]. Спектри люмінесценції складаються з асиметричної смуги з максимумом випромінювання $\lambda_{\text{люм}} = 305$ нм (4,06 eB). Під час вимірювання спектрів люмінесценції з часовим розділенням при кімнатній температурі була присутня тільки одна компонента з часом загасання мікросекундного Це відповідає свіченню діапазону. компонента π-компоненти випромінювання АЛЕ.

При зменшенні розмірів наночастинок від найбільших до найменших в досліджуваному ряді, інтенсивність їх фотолюмінесценції зменшується приблизно в 5 разів. Дане зменшення інтенсивності екситонної люмінесценції зумовлена гасінням внаслідок взаємодії з приповерхневими дефектами, роль яких зростає при зменшенні розмірів наночастинок. Зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок різне для різних енергій збудження, що видно з нормованих спектрів збудження люмінесценції (рис.3.12. криві 3,4). Так, при збудженні енергією з області прямого оптичного створення екситонів падіння інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок значно менше, ніж в разі збудження в області зона-зонного поглинання (hv₃₆ > E_g) [121].



Рис.3.12. Спектри люмінесценції (криві 1,2) та нормовані спектри збудження люмінесценції (криві 3,4) наночастинок SrF_2 різного розміру. T = 300 K.

Причиною цього є те, що в разі збудження в області зона-зонного поглинання, крім гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів в результаті взаємодії з поверхневими дефектами, додаються втрати енергії збудження, на етапі міграції вільних носіїв заряду, так як їх довжина термалізації стає співмірна з розмірами наночастинок [1, 2, 7, 82, 118].

За таких умов вільні носії заряду досягають поверхні наночастинок не утворюючи екситони. Такі ж міркування пояснюють більш різкий спад

інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF₂ при зменшенні їх розмірів у разі рентгенівського збудження в порівнянні з оптичним (рис.3.13.).



Середній розмір наночастинок, нм

Рис.3.13. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF₂ різного розміру у випадку рентгенівського (чорна крива) та оптичного збудження (червона крива). Т = 300 К.

Гасіння люмінесценції, яке має місце на етапі міграції вільних носіїв заряду не повинно впливати на кінетику загасання екситонної люмінесценції, оскільки ці втрати енергії збудження мають місце до утворення екситонів. Тому зміна кінетики загасання рентгенолюмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок можна розглядати як наслідок гасіння екситонів в результаті їх взаємодії з приповерхневими дефектами.

Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF₂ різного розміру показана на рис.3.14. Криві кінетики загасання монокристала (рис.3.14. крива 1) є практично одноекспоненційною з часом загасання $\tau = 1,2 \ \mu c$. Експоненціальна форма і відсутність етапу розгорання люмінесценції дозволяють припускати, що кінетика рентгенолюмінесценції SrF₂ не спотворена процесами захоплення носіїв заряду пастками на етапі міграції вільних носіїв заряду.



Рис.3.14. Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції монокристала SrF_2 (крива 1) та наночастинок SrF_2 різного розміру (криві 2-6). T = 300 K.

Незначне відхилення кінетики загасання рентгенолюмінесценції монокристала SrF₂ (рис.3.14. крива 1) від експоненційної форми на початковому етапі загасання, можливо, зумовлена наявністю в кристалі

дефектів або неконтрольованих домішок що призводять до гасіння екситонної люмінесценції.

рентгенолюмінесценції Кінетика загасання автолокалізованих екситонів в наночастинках SrF₂ (рис.3.14. криві 2-6) крім експоненційної складової, яка відповідає радіаційному часу життя екситона, має чітко виражену швидку компоненту, внесок якої зростає при зменшенні розмірів наночастинок. Остання обумовлена гасінням автолокалізованих екситонів за участю приповерхневих дефектів. Для аналізу кінетики загасання рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ була розроблена модель яка враховує дифузію екситонів до поверхні [9]. поверхні Вважається. шо на наночастинок екситони зазнають безвипромінювального розпаду із нескінчено великою швидкістю.

Виведення співвідношення для кінетики загасання люмінесценції приведено в методиці та в роботі [9]. Для кубічних наночастинок, $(a_0=a_x=a_y=a_z)$ з лінійними розмірами меншими ніж глибина проникнення ($a_0k_{ex} \ll 1$), було отримано наступне співвідношення для опису кінетики загасання люмінесценції:

$$I_{lum}(t) = I_{lum}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(R\left(\frac{L^2}{a_0^2}\frac{t}{\tau}\right)\right)^3,$$
(3.2)

де

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

і L – середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів.

Криві кінетики загасання люмінесценції, побудовані за співвідношенням (3.2), показано на рис.3.15. Як видно з рисунка, врахування дифузії екситонів до поверхні призводить до зростання швидкості загасання люмінесценції, особливо на початковому етапі гасіння люмінесценції.



Рис.3.15. Криві кінетики загасання побудовані за співвідношенням (3.2) для випадків $L/a_0 = 0$ (крива 1), 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 (криві 2-5).

Параметрами підгонки для формули (3.2) є величини: τ - радіаційний час життя автолокалізованого екситона, L - середня довжина міграції АЛЕ за час τ , і розмір наночастинок a_0 . Реальні криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції не підганяються рівнянням (3.2), якщо параметр a_0 приймає значення експериментальних середніх розмірів наночастинок. Причиною цього є те, що наночастинки мають певний розподіл за розмірами. Для того щоб це врахувати введемо функцію розподілу наночастинок за розмірами N(a). Тоді, враховуючи внесок наночастинок різних розмірів в досліджуваному зразку, крива кінетики буде описуватися співвідношенням:

$$I(t) = \int_{0}^{a_{\max}} I_{lum}(t,a) N(a) da, \qquad (3.3)$$

де $I_{lum}(t,a)$ - кінетика загасання для наночастинок однакового розміру зі співвідношення (3.2).

В якості першого кроку до аналізу кривих кінетики (рис.3.3) вирішувалося рівняння (3.3) з метою визначити можливий вид функції N(a). Рівняння (3.3) є рівнянням Фредгольма І-го роду. Рівняння було вирішено чисельними методами, за схемою описаною в [122], підставляючи експериментальні кінетики загасання замість функції I(t). Для вирішення використовувалася регуляризація методом Тихонова. Значення середньої довжини дифузії *L* вибиралося з діапазону 4÷15 нм. Підставою для цього є оцінки *L* наведені в роботах [7, 113]. Радіаційний час життя екситона $\tau = 1,2$ µс взято з підгонки кінетики монокристала SrF₂ (рис.3.14 крива 1). Типовий розв'язок інтегрального рівняння (3.3) представлено на рисунку 3.16.



Рис.3.17. Розв'язок рівняння (3.3) для кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 середнім розміром $a_0 = 20$ нм. L = 10 нм.

Як видно з рис.3.17., крім розподілу наночастинок за розмірами поблизу середнього значення (20 нм) отримана крива *N(a)* містить вклад наночастинок з розмірами *a* > 130 нм. Даний результат свідчить про те, що

в зразку присутні наночастинки для яких відношення $L/a \ll 1$. Частинки з такими розмірами мають одноекспоненціальну кінетику загасання властиву для монокристалів. Для врахування наявності в зразках деякої частини «великих» наночастинок в рівняння (3.3) додається одноекспоненціальний доданок:

$$I(t) = (1-A) \int_{0}^{a_{\max}} I_{lum}(t,a) N(a) da + A e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (3.4)$$

де величина *А* визначає вклад в інтенсивність свічення від «великих» наночастинок. Для підгонки експериментальних кривих кінетики загасання за допомогою співвідношення (3.4) в якості розподілу наночастинок за розмірами (*N*(*a*)) вибрано лог-нормальний розподіл [123]:

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

де a_0 - середній розмір наночастинок, σ - параметр, який задає ширину розподілу. В процесі підгонки кінетики загасання, для наночастинок SrF₂ підібрано оптимальне значення $\sigma = 2$. На рис.3.17 представлено вид розподілу для наночастинок SrF₂ з різними середніми розмірами.



Рис.3.17. Лог-нормальний розподіл для $\sigma = 2$ і $a_0 = \{20, 30, 45, 65 \text{ i } 85 \text{ нм}\}.$

Беручи до уваги наведені розподіли за розміром на рис.3.17 в якості функції N(a) і радіаційний час життя АЛЕ $\tau = 1,2 \,\mu s$, були проведені апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції (рис.3.14). Середня дифузії довжина автолокалізованих екситонів (L) і вклад у випромінювання від великих наночастинок (А) були параметрами підгонки. Приклади апроксимацій наведені на рис.3.18, а отримані параметри - в таблиці 3.1. Задовільні підгонки експериментальних даних отримано при значеннях середньої довжини дифузії АЛЕ в діапазоні 13-17 нм і відносному вкладі свічення великих наночастинок близько 10% (Таблиця 3.1).



Рис. 3.18. Експериментальні криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 (чорні криві) і криві апроксимації рівнянням 3.4 (червоні криві) для зразків з середнім розміром зерна $a_0 = 85$ нм (а) і $a_0 = 20$ нм (б).

Таблиця 3.1. Параметри підгонки експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF₂ різного середнього розміру формулою 3.4. *L* – довжина дифузії АЛЕ; *A* – відносний вклад «великих» наночастинок в інтенсивність свічення рентгенолюмінесценції..

Середній розмір	<i>L</i> ,	A
наночастинок, нм	HM	
20	13	0,11
30	14	0,13
45	15	0,13
65	17	0,08
85	17	0,13

Запропонована модель дифузійного гасіння люмінесценції АЛЕ дозволяє добре описувати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в наночастинках різного розміру. Крім того, використання даної моделі дозволяє непрямими методами визначати розподіл частинок за розмірами або довжину дифузії автолокалізованих екситонів.

3.3.2. Кінетика загасання екситонної люмінесценції в наночастинках CaF₂.

Кристали CaF₂ за своїми люмінесцентними властивостями подібні до кристалів SrF₂. Тому для перевірки цієї моделі ми продовжили свої дослідження і для ряду кристалів CaF₂. Спектри люмінесценції наночастинок CaF₂ за умови збудження синхротронним випромінюванням з енергією hv = 11,25 еВ представлені на рис.3.19 криві 1,2. Як видно з рисунка в спекрі випромінювання проявляється тільки одна смуга випромінювання з максимумом $\lambda_{пюм}$ =300 нм (4,12 еВ). Положення і структура спектрів люмінесценції наночастинок CaF₂ є така ж як і в монокристалах CaF₂ [113].

При зменшенні розмірів наночастинок CaF₂ від 127 нм до 25 нм інтенсивність їх фотолюмінесценції зменшується приблизно 3 рази. Таке зменшення інтенсивності випромінювання АЛЕ зумовлена гасінням внаслідок взаємодії з приповерхневими дефектами, так як при зменшенні розмірів збільшується роль поверхні.

Як видно з нормованих спектрів збудження люмінесценції (рис.3.19. криві 3,4), темпи падіння інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок є різні для різних енергій збудження. Так, при збудженні люмінесценції енергією більшою ніж ширина забороненої зони падіння інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок значно більше ніж при збудженні енергією з області прямого оптичного створення екситонів [121]. Це пов'язано з тим що при збільшенні енергії збудження появляються додаткові механізми гасіння люмінесценції на етапі міграції вільних носіїв заряду [1, 2, 118]. Коли довжина термалізації цих носіїв заряду стає більшою або співмірною з лінійними розмірами наночастинки, то вони захоплюються дефектами поверхні і не створюють люмінесцентних центрів.



Рис.3.19. Спектри люмінесценції (криві 1,2) та нормовані спектри збудження люмінесценції (криві 3,4) наночастинок CaF₂ різного розміру. T = 300 K.

Оскільки втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду відбуваються до утворення екситонів, то вони не повинні впливати на форму кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF₂. Тому певні зміни в кінетиках загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF₂ при зменшенні їх розмірів можуть бути наслідком гасіння самих екситонів в результаті взаємодії з приповерхневими дефектами.

На рис.3.20 представлені криві кінетики загасання монокристала (крива 1) і наночастинок CaF₂ різного розміру (криві 2-5) при збудженні випромінюванням. Кінетика загасання рентгенівським рентгенолюмінесценції монокристала CaF₂ є майже одноекспоненційною і має час загасання $\tau = 1,3$ µс. Як видно з рис. 3.20 (криві 2-5), в кінетиці загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF₂, крім повільної компоненти, яка має константу загасання співмірну з радіаційним часом життя АЛЕ, появляється швидка компонента, вклад якої зростає зі зменшенням розмірів наночастинок. Поява швидкої компоненти може бути автолокалізованих спричинена гасінням екситонів на поверхневих дефектах. Для аналізу цих кривих була використана модель яка враховує дифузію екситонів до поверхні [9].



Рис.3.20. Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції монокристала CaF₂ (крива 1) та наночастинок CaF₂ різного розміру (криві 2-5). T = 300 K.

Як для випадку SrF₂ так і в CaF₂ для підгонки реальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції (рис.3.20) потрібно враховувати функцію розподілу наночастинок за розмірами N(a). Тому по аналогії із SrF₂ в якості розподілу наночастинок за розмірами (N(a)) було вибрано логнормальний розподіл. В процесі підгонки кінетики загасання, для наночастинок CaF₂ було підібране оптимальне значення $\sigma = 3$. На рис.3.21 представлено вид розподілу для наночастинок CaF₂ з різними середніми розмірами.



Рис.3.21. Лог-нормальний розподіл для $\sigma = 3$ і $a_0 = \{25, 36, 60, 106$ і 127 нм $\}$.

Використовуючи наведені розподіли за розміром приведені на рис.3.21 в якості функції N(a) і радіаційний час життя АЛЕ $\tau = 1,3$ µs, були проведені апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції (рис.3.21). Параметрами підгонки були середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів (*L*) і відносний вклад у випромінювання від «великих» наночастинок (*A*). Приклади апроксимацій наведені на рис.3.22, а отримані параметри - в таблиці 3.2. Задовільні підгонки експериментальних даних отримано при значеннях середньої довжини дифузії АЛЕ в діапазоні 15-20 нм і відносному вкладі свічення великих наночастинок близько 21% (Таблиця 3.2).



Рис.3.22. Експериментальні криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 (чорні криві) і криві апроксимації рівнянням 3.4 (червоні криві) для зразків з середнім розміром зерна $a_0 = 127$ нм (а) і $a_0 = 25$ нм (б).

Таблиця 3.2. Параметри підгонки експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF₂ різного середнього розміру формулою 3.4. *L* – довжина дифузії АЛЕ; *A* – відносний вклад «великих» наночастинок в інтенсивність свічення рентгенолюмінесценції.

Середній розмір	<i>L</i> ,	Α,
наночастинок, нм	HM	відн. одн.
25	15	0,29
36	15	0,23
60	16	0,2
106	18	0,2
127	20	0,18

Запропонована модель гасіння люмінесценції АЛЕ добре описує експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в наночастинках CaF₂ різного розміру.

3.3.3. Дифузія остовних дірок в наночастинках BaF₂.

Ва F_2 є одним із найкращих надшвидких неорганічних сцинтиляторів. На початку 80-х років у кристалах Ва F_2 була виявлена інтенсивна смуга люмінесценції з максимумом при 220 нм [124], яка пізніше отримала назву остовно-валентна люмінесценція (ОВЛ). При високоенергетичному збудженні в остовній зоні кристала утворюються дірки, рекомбінація яких з електронами валентної зони приводить до виникнення ОВЛ.

ОВЛ має певні характерні особливості. По-перше – швидкі часи загасання (~1 нс), по-друге – відносно високий світловий вихід (2000 фотонів/МеВ для BaF₂) і високу температурну стабільність цих параметрів [125].

Висока температурна стабільність параметрів остовно-валентної люмінесценції, її короткі часи загасання робить ОВЛ-вмісні матеріали перспективними для пошуку ефективних швидких сцинтиляторів які знаходять широке застосування у різних галузях, таких як медична томографія, фізика високих енергій тощо.

Останнім часом значна увага наукових досліджень спрямована на вивчення наноструктурних матеріалів, з метою покращення, або знаходження інших люмінесцентних властивостей. Відомо, що при переході до нанорозмірних кристалів інтенсивність їх люмінесценції зменшується в порівнянні з монокристалічними зразками. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF₂ описана авторами в [2, 62]. Було показано, що інтенсивність ОВЛ практично не залежить від розміру нанокристалів. Це створює перспективу для практичного використання наночастинок BaF₂.

Слабку залежність інтенсивності ОВЛ можна пояснити виходячи з таких міркувань. При переході від об'ємних до нанорозмірних кристалів з'являються певні просторові обмеження для сцинтиляційного процесу [52]. В загальному, в широкозонних кристалах, при зменшенні їх розміру, основним просторовим обмеженням є довжина термалізації електрона [3, 16, 126]. Інша ситуація з ОВЛ. Переходи які відповідають ОВЛ відбуваються між валентною і остовною зоною, а валентна зона завжди заповнена електронами, тому говорити про довжину термалізації для електрона у валентній зоні немає сенсу. Отже основним просторовим обмеженням дифузії дірки у остовній зоні.

Запропонована у статті [9] модель для визначення довжини дифузії автолокалізованих екситонів у SrF_2 з аналізу форми кривої кінетики загасання може бути застосована для аналізу кінетики загасання ОВЛ. Це вимагає припущення, що у випадку якщо в результаті дифузії остовна дірка досягає поверхні наночастинки, то вона релаксує безвипромінювально. За такої умови у наночастинках малих розмірів спостерігатиметься скорочення кінетики загасання ОВЛ. Метою даного параграфу є оцінка довжини дифузії остовної дірки у BaF₂ в рамках запропонованої дифузійної моделі.

Літературні дані щодо оцінок довжини дифузії остовних дірок в BaF₂ є різні. В статті [115] досліджується залежність глибини проникнення збудження при різних кутах падіння збуджуючих квантів на кристал BaF₂. З цих досліджень можна зробити висновок, що довжина дифузії остовної дірки у BaF₂ складає декілька нанометрів. Авторами в [128] довжина дифузії остовної дірки Cs³⁺ у системі Rb_{1-x}Cs_xF (x=0,008) була оцінена в 1,5 нм. В статті [129] оцінка довжини дифузії остовної дірки в BaF₂ складає 0 – 3 нм.

При збудженні кристалів BaF₂ квантами з енергією 18,8 eB, поряд з люмінесценцією автолокалізованих екситонів (АЛЕ) проявляється смуга остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ). Ця енергія збудження відповідає

фотоіонізації катіону 5pBa²⁺. Також, при збільшенні енергії збудження вклад люмінесценції АЛЕ значно зростає. На рис.3.23 представлена схема енергетичних зон і переходів, які формують ОВЛ та люмінесценцію АЛЕ у кристалах BaF₂.



Рис. 3.23. – Схема енергетичних зон і переходів, які формують ОВЛ (2) та люмінесценцію АЛЕ (3) у кристалах BaF_2 . І – зона провідності; ІІ – валентна зона; ІІІ – 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 и валентною зонами.

На рис.3.24 представлені спектри люмінесценції (рис.3.25а) та збудження (рис.3.25б) наночастинок BaF₂ з середнім розміром 60 нм. Структура спектрів відповідає структурі спектрів монокристалічного зразка. Єдиною відмінністю є переважання пікової інтенсивності ОВЛ над люмінесценцією АЛЕ. В монокристалічному зразку навпаки, пікова інтенсивність люмінесценції АЛЕ переважає над ОВЛ (рис.3.25 крива 1).



Рис. 3.24. – Спектр люмінесценції (а) та збудження (б) наночастинок BaF₂ (а₀ = 60 нм).

На рисунку 3.25 представлені спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 різних розмірів при збудженні квантами з енергією hv = 18.8 eB. Як видно з рисунка інтенсивність свічення АЛЕ сильно залежить від розмірів наночастинок. Таку сильну залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок можна пояснити виходячи з таких міркувань. При високоенергетичному збудженні вторинні електрони розмінюючи свою енергію на фононах проходять відстань яка може перевищувати розміри досліджуваних наночастинок. Чим менші розміри досліджуваних наночастинок тим більша імовірність, що електрон досягне поверхні наночастинки і там безвипромінювально релаксує, і не бере участі у створені призводить інтенсивності екситона, що до зменшення люмінесценції АЛЕ. Інша ситуація з ОВЛ. Основним просторовим параметром який може впливати на інтенсивність люмінесценції є довжина дифузії дірки.



Рисунок 3.25. – Динаміка зміни інтенсивності люмінесценції наночастинок ВаF₂ при збудженні квантами з енергією hv = 18,8 eB від їх розміру: 1 – монокристал, 2 – 60 нм, 3 – 20 нм.

На рисунку 3.26а представлені криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру при збудженні квантами з енергією hv = 18,8 еВ. Як видно з рисунка при зменшенні розміру наночастинок скорочується час загасання ОВЛ.



Рис. 3.26. Криві кінетики загасання наночастинок BaF_2 різного розміру (а) при збудженні квантами з енергією hv = 18,8 eB, та результат їхньої деконволюції (б).

В статті [9] був запропонований спосіб визначення довжини дифузії АЛЕ за формою кінетики. Ми скористалися цією моделю для визначення довжини дифузії остовної дірки. Але перш ніж використовувати цю теоретичну модель потрібно зробити деконволюцію наших експериментальних кривих, так як час збуджуючого імпульсу є співмірним з власним часом загасання кристалу BaF₂. Деконволюцію здійснювали за допомогою програмного забезбечення DacayFit 1.4 [130]. Отримані криві представлені на рисунку 3.266. Для перевірки істинності деконволюції була розрахована згортка отриманої кривої і збуджуючого імпульса. Результати згорток показані на рисунку 3.27.



Рис. 3.27. Результати згорток отриманої кривої після деконволюції і збуджуючого імпульса для наночастинок BaF₂ різного розміру.

Далі підганяли отримані в результаті деконволюції криві кінетики загасання співвідношенням (3.4) [9]. Для використання цієї формули потрібно мати розподіл наночастинок за розміром. З даних XRD досліджень ми отримали найбільш імовірні середні розміри досліджуваних наночастинок. Для отримання розподілу за розмірами ми скористалися формулою лог-нормального розподілу. Отримані змодельовані розподіли наночастинок за розмірами представлено на рис. 3.28.



Рис. 3.28. Лог-нормальний розподіл наночастинок BaF₂ з різним середнім розміром (σ=2).

На рис.3.29 представлені результати апроксимації кривих отриманих після деконволюції експериментальних кривих кінетики загасання ОВЛ наночастнок BaF₂ різного розміру співвідношенням (3.4). Параметри підгонок приведені в таблиці 3.3.



Рис.3.29. Криві кінетики загасання монокристала (крива 1) та наночастинок BaF₂ різного розміру (чорні криві 2,3) і їх апроксимація формулою (3.4) (штрихові криві 2,3).

Таблиця З.З. Параметри підгонки кривих кінетики загасання нанокристалів ВаF₂ формулою (З.4). *a*₀ – середній розмір наночастинок BaF₂, *τ* – час загасання ОВЛ монокристала BaF₂, *L* – довжина дифузії остовної дірки.

ао, нм	τ, нс	<i>L</i> , нм
20	0,95	1,9
60	0,95	2,7

Таким чином дослідження впливу розміру наночастинок на кінетику загасання їхньої остовно-валентної люмінесценції дозволяє отримати оцінку довжини дифузії остовних дірок.
Висновки до розділу 3:

- Встановлено особливості гасіння рекомбінаційної люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ при різних температурах. Показано, що за умови зона-зонного збудження квантами синхротронного випромінювання зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок CaF₂ та SrF₂ за низьких температур є слабшим ніж за кімнатної температури. Це вказує на скорочення довжини термалізації вільних носіїв заряду при зниженні температури.
- 2. Показано, що при зменшенні розміру наночастинок в кінетиці загасання люмінесценції екситонів автолокалізованих з'являється швилка компонента, яку ідентифікують як випромінювання екситонів, що безвипромінювального розпаду внаслідок зазнають взаємодії з поверхневими дефектами. Для аналізу кінетики запропоновано модель гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їхню взаємодію з поверхневими дефектами. Підгонка експериментальних кривих кінетики отриманим співвідношенням дозволяє, при наявності розподілу наночастинок за розміром, отримати оцінку середньої довжини дифузії автолокалізованних екситонів, або розрахувати розподіл наночастинок за розмірами якщо відомо довжину дифузії екситонів для матеріалу.
- Використовуючи запропоновану дифузійну модель, у роботі оцінено, що довжина дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ становить в межах 13-17 нм та 17-20 нм, відповідно.
- Запропоновано використання дифузійної моделі для опису кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції. Оцінено довжину дифузії остовних дірок 5*p*Ba у BaF₂, яка становить близько 3 нм.

РОЗДІЛ 4. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ДОМІШКОВИХ ЦЕНТРІВ У КРИСТАЛАХ ФТОРИДІВ.

В даному розділі вивчаються особливості домішкової люмінесценції наночастинок SrF₂:Се та CaF₂:Eu різного розміру. Вибір матеріалу зумовлено такими факторами. Кристали CaF₂ та SrF₂ є негігроскопічними, що дозволяє легко отримувати їх у вигляді наночастинок методом осадження з водного розчину вихідних компонент. З іншого боку монокристали SrF₂:Се виявляють значний світловихід при збудженні іонізуючим випромінюванням. У роботі [131] для кристала SrF₂:Се (0,3 моль.%) його оцінюють як 26 000 фот./MeB, що становить 60 % від найбільш поширеного сцинтилятора NaI:Tl. Це робить наночастинки SrF₂:Се перспективними кандидатами на використання у якості наносцинтиляторів різного призначення.

В свою чергу сцинтилятори CaF₂:Eu²⁺ володіють непоганим світловиходом (близько 19000 фотонів / MeB) [132], а також мають можливість регулювати спектральний склад випромінювання рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu за рахунок зміни співвідношеня у них вмісту Eu²⁺- і Eu³⁺- іонів, які випромінюють у різних ділянках видимого спектру [133, 134]. Забезпечити одночасну присутність Eu²⁺- і Eu³⁺- іонів у наночастинках CaF₂:Eu можна, наприклад, певною технологією обробки відповідних дрібнозернистих нанолюмінофорів CaF₂:Eu³⁺ (а ~ 20 нм) або застосовуючи термічний відпал за різноманітних температур [133, 134].

Цілий ряд можливих практичних застосувань люмінесцентних наночастинок вимагає знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах. Зокрема, в даний час інтенсивно вивчається можливість застосування неорганічних люмінесцентних наночастинок для фотодинамічної терапії патологічних тканин [112]. У цьому підході пропонується використовувати для знищення патологічних клітин рентгенівське випромінювання, яке поглинатимуть люмінесцентні наночастинки, які, в свою чергу, передаватимуть енергію збудження фотосенсибілізаторам для генерації синглетного кисню, що є пагубним для клітин. Реалізація такого підходу, зокрема, для оптимального вибору розміру наночастинок, вимагає знань про вплив розмірів наночастинок на інтенсивність люмінесценції та механізми трансформації енергії збудження в них [13].

потребує механізм Додаткового вивчення також взаємних перетворень Eu³⁺↔Eu²⁺ у нанолюмінофорах CaF₂:Eu, зокрема, під впливом високоенергетичного іонізаційного опромінення (у- та X- квантів). Так у роботі [133] вивчали вплив опромінення у- квантами на Eu³⁺ — Eu²⁺ перетворення як у дрібнозернистих (а = 16 нм), так і в об'ємних люмінофорах CaF₂:Eu³⁺. При цьому люмінесценцію іонів Eu²⁺ виявили лише в об'ємних зразках CaF₂:Eu³⁺, в той час як у аналогічних досліджуваних вона повністю відсутня. 3 іншого смугу наночастинках боку. фотолюмінесценції іонів Eu²⁺ виявили у дрібнозернистих нанолюмінофорах СаF₂:Еu³⁺ після їх термічного відпалювання.

Нанолюмінофори CaF₂:Eu є перспективними матеріалами для використання у фотодинамічній терапії і у ролі люмінесцентних біомаркерів за умов як оптичного, так і рентгенівського збудження [134].

В розділі описано дослідження співвідношення між інтенсивностями смуг стаціонарної рентгенолюмінесценції Eu^{2+} - і Eu^{3+} - іонів у наночастинках різних розмірів ($25 \le a \le 127$ нм), одержаних як під впливом термічного відпалу дрібнозернистих нанолюмінофорів CaF₂:Eu³⁺ найменшого розміру (a = 25 нм), так і безпосереднього після синтезу. Дослідженно залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF₂:Се від їх розміру за рентгенівського і фотозбуджень та вплив температури відпалу на міграцію домішкових центрів.

4.1.1. Температурна залежність світловиходу рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu

відпалених 3 ряду наочастинок, максимальний світловихід стаціонарної рентгенолюмінесценції виявляли частинки відпалені за температур 400 - 500 °C з розмірами в діапазоні 37-44 нм. На рис.4.1. представлено спектри випромінювання наночастинок CaF₂:Еu з середнім розміром 37 нм стаціонарного рентгенівського збудження за В температурному діапазоні вимірювань 80 – 300 К. З рис.4.1. видно, що структура спектра не залежить від температури. Спектри випромінювання наночастинок CaF₂:Еи містять два основні піки: за 425 та 590 нм, а також слабкий додатковий пік за 550 нм. Відомо, що пік випромінювання за 425 нм відповідає дозволеному переходу $4f^65d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (4f⁷) в іоні Eu²⁺[133, рентгенолюмінесценції 134]. Широка довгохвильова смуга нанолюмінофора CaF₂: Eu, розміщена в межах ділянки 560-630 нм, очевидно, є складною і належить до переходів ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{i}$ в іоні Eu^{3+} , з яких найбільш інтенсивним є магнітно-дипольний перехід ⁵D₀ -⁷F₁ з піком за 590 нм [133–136]. З [136] відомо, що магнітно-дипольні переходи дозволені лише у люмінесцентних центрах з центральною (O_h) локальною симетрією. Крім цього, раніше встановлено [136], що у кристалах CaF₂:Eu³⁺ з високою концентрацією активатора, серед простих активаторних центрів переважають Eu³⁺- іони кубічної (O_h) симетрії. Оскільки концентрація європію в наших нанолюмінофорах є значною (5 М %), а у довгохвильовій смузі випромінювання Eu³⁺ іонів переважає пік за 590 нм (рис. 4.1, крива 4), то можна вважати, що тут за концентрацією переважають O_h- центри Eu³⁺. Слабка додаткова смуга за 550 нм, очевидно, належить до радіаційних дефектів, оскільки була раніше виявлена в неактивованих нанолюмінофорах CaF₂ [137]. Слід також відмітити, що у нанолюмінофорах CaF₂:Еи відсутні численні смуги рентгенолюмінесценції радіаційних дефектів, які простежуються для неактивованих наночастинок CaF₂ [137]. Таким чином, активування європієм у значній мірі підвищує радіаційну стійкість нанолюмінофорів CaF₂.

З метою з'ясування механізмів збудження рентгенолюмінесценції активаторних центрів нанолюмінофорів CaF₂:Еu розглянемо більш детально температурну залежність інтенсивності випромінювання для наночастинок розміром 37 нм під час охолодження зразка в інтервалі 300–80К (рис. 4.1.).



Рис. 4.1. Спектри стаціонарної рентгенолюмінесценції нанолюмінофора CaF₂:Eu, з розміром зерна 37 нм, виміряні під час охолодження зразка в інтервалі 300–80 К: 1–Т = 300 К; 2–Т = 205 К, 3– Т = 148 К, 4– Т = 80 К. **На вставці** показано температурну залежність максимальної інтенсивності I_m (*T*) у піку випромінювання іонів Eu²⁺ за 425 нм: 1–експериментальна залежність, 2–апроксимація за формулою Мотта: $I = I_0 (1 + A(-E_q/kT))^{-1}$, де $E_q = 0,04$ eB, A = 3,6.

Інтенсивності люмінесценції I_m у максимумах смуг випромінювання Еu²⁺ і Eu³⁺ іонів по-різному залежать від температури. Для іонів Eu²⁺ інтенсивність I_m піка 425 нм під час охолодження плавно зростає майже удвічі і залежність I_m (*T*) має експоненціальний характер, тоді як інтенсивність піка випромінювання Eu³⁺ іонів за 590 нм значно слабше залежить від температури (рис. 4.1.). Експериментальна залежність I_m (*T*) для максимуму випромінювання іонів Eu²⁺ за 425 нм (рис. 4.1., вставка, крива 1), добре апроксимується формулою Мотта [7] (Рис. 4.1., вставка, крива 2):

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_q/kT)} ,$$
 (1)

де E_q – енергія активації процесу згасання, k – стала Больцмана. За даними з [138], $A = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_v}$, де Γ_0 та Γ_v – ймовірності, відповідно, безвипромінювальних та випромінювальних процесів. За результатами апроксимації (рис. 4.1., вставка) було визначено константи E_q та A за формулою (1): $E_q = (0,040 \pm 0,001)$ eB; $A = 3,6 \pm 0,2$.

Виявилося, що температурний діапазон згасання та температурна залежність світловиходу люмінесценції іонів Eu^{2+} у нанолюмінофорах CaF₂:Eu подібні до аналогічних характеристик швидкої (синглетної) компоненти автолокалізованих екситонів у чистих кристалах CaF₂ [40, 139, 140], де $E_q = 0,055$ eB. Оскільки у нанолюмінофорах CaF₂:Eu випромінювання автолокалізованих екситонів повністю відсутнє, то, можна припустити, що тут енергія екситонів передається до Eu²⁺ іонів, які випромінюють. За аналогією до раніше досліджених кристалів CaF₂:Eu [40, 141–143], можливими механізмами такої передачі енергії збудження від екситонів до іонів Eu²⁺ може бути як резонансна диполь – дипольна взаємодія, так і реабсорбція випромінювання АЛЕ іонами Eu²⁺, враховуючи перекривання смуги випромінювання синглетних АЛЕ (~ 320 нм [40]) зі смугою поглинання іонів Eu²⁺ у матриці CaF₂ [133]. Треба також взяти до уваги вплив активатора на енергетичні характеристики локалізованих екситонів в сполуці CaF₂: Eu, спектр випромінювання яких може зміститися у довгохвильову сторону, як це відбувається з екситоноподібними збудженнями, локалізованими в околі радіаційних дефектів, що виникали в нанолюмінофорах CaF₂ під впливом стаціонарного рентгенівського збудження [137]. Наслідком такого впливу може бути деяка різниця між енергіями активацій гасіння випромінювання Eu²⁺ ($E_q = 0,040$ eB) та АЛЕ ($E_q = 0,055$ eB) у матриці CaF₂.

Таким чином, процес збудження іонів Eu^{2+} в нанолюмінофорах CaF₂:Еu має, у значній мірі, екситонний характер. У той же час, очевидно, іони Eu^{3+} у матриці CaF₂ збуджуються, в основному, за рахунок рекомбінаційних механізмів.

4.1.2. Вплив температури відпалу та відповідного розміру наночастинок на спектри рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu

Інтегральна інтенсивність смуг спектру рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu залежить від температури відпалу та відповідного розміру наночастинок (рис.4.2.). Порівняно з невідпаленим зразком (з розміром наночастинки а = 20 нм), збільшення температури відпалу в інтервалі 200 - 400 C ($28 \le a \le 37$ нм) призводить до поступового зростання інтенсивностей обох смуг активаторного випромінювання при 80 К (рис.4.2, криві 1–3). Під час подальшого збільшення температур відпалу зразків в інтервалі 400–500 C (37 ≤ a ≤ 44 нм) світловиходи в цих смугах залишаються приблизно незмінними, а тоді спадають в межах діапазону $500 < T_{\rm B} \le 1000$ С (44 $< a \le 140$ нм). Особливо різкий спад інтенсивності смуги випромінювання іонів Eu²⁺ (за 425 нм) простежувався під час збільшення температури відпалу від 500 до 800 C (44 < a ≤ 60 нм) (рис.4.2, криві 4–6).



Рис. 4.2. Спектри рентгенолюмінесценції за температури 80 К нанолюмінофорів CaF₂:Eu, відпалених за різних температур T_в (з різними розмірами зерна - а): 1–невідпалений, а = 20 нм, 2– T_в=200 C (а = 28 нм), 3– T_в=400 C (а = 37 нм), 4– T_в=500 C (а = 44 нм), 5– T_в=800 C (а = 60 нм), 6– T_в=1000 C (а = 140 нм). **На вставці** показано залежність відношення світловиходів рентгенолюмінесценції S₁/S₂ у смугах випромінювання Eu²⁺ (425 нм) та Eu³⁺ іонів (590 нм) від розмірів наночастинок.

Зростання світловиходу рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu під час збільшення розмірів наночастинок в інтервалі 20–37 нм пов'язано з тим, що довжина пробігу первинних фотоелектронів, породжених рентгенівськими квантами, стає сумірною з розміром наночастинки. Це призводить до зростання ймовірності взаємодії вторинних електронних збуджень, які виникають всередині наночастинки, з центрами люмінесценції [134]. Падіння інтенсивності люмінесценції зразків при збільшенні температури відпалу до $T_B \ge 800$ С може бути зумовлене наступними факторами. З одного боку це може бути зумовлене швидким спіканням наночастинок, що може призводити до різкого збільшення кількості дефектів кристалічної ґратки, які погіршують процеси передачі енергії електронних збуджень від матриці до активатора і тому гасять люмінесценцію [133]. Іншим фактором гасіння люмінесценції може бути заміщення іонів фтору іонами кисню, що призводить до погіршення структури частинок. Входження іонів кисню при відпалі в умовах звичайної атмосфери спостерігалось в роботі [134].

Співвідношення світловиходів S₁/S₂ у смугах випромінювання Eu²⁺-(425 нм) та Еи³⁺- іонів (590 нм)) (де S₁ та S₂ – площі під відповідними контурами смуг) також залежать від температури відпалу та відповідного розміру наночастинок (рис.4.2, вставка). Так у невідпалених зразках (a = 20 нм) (рис.4.2, крива 1) S₁/S₂ = 0,31 (рис.4.2, вставка), що свідчить про переважання іонів Eu³⁺ у дрібних наночастинках CaF₂:Eu. Збільшення температури відпалу понад 200 С призводить до стрімкого наростання інтенсивності смуги 425 нм, порівняно зі смугою 590 нм (рис.4.2, криві 2-5). За температури відпалу 500 С (a = 44 нм) співвідношення S_1/S_2 досягає максимального значення (2,17). Наступне зростання температури відпалу ефекту, тобто ослаблення призводить ЛО зворотного ЛО піку випромінювання Eu²⁺ порівняно з піком Eu³⁺ іонів. Так за температури відпалу 1000 С (a = 140 нм) $S_1/S_2 = 0,03$, тобто концентрація Eu^{2+} іонів у цьому зразку дуже мала (рис.4.2, вставка).

Причинами такої незвичайної поведінки співвідношення світловиходів рентгенолюмінесценції Eu^{2+} та Eu^{3+} іонів у нанолюмінофорах CaF₂, активованих іонами Eu^{3+} , можуть бути перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, здійснені за наступних умов: *a*) у процесі синтезу наночастинок, *b*) за рахунок дифузійних процесів під час відпалу нанолюмінофорів, *c*) внаслідок взаємодії іонів активатора з електронними збудженнями ґратки під впливом

рентгенівського опромінення, *d*) під впливом розмірів наночастинок на кожну із попередніх умов (розмірний фактор).

Доведемо важливий вплив розмірного фактору на перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ за рентгенівського опромінення, усунувши вплив термічних процесів під час відпалу зразків. Для цього порівняємо спектри рентгенолюмінесценції двох невідпалених зразків з наночастинками різних розмірів (20 і 50 нм) (рис. 4.3, криві 1 і 2). У спектрі рентгенолюмінесценції наночастинок більших розмірів смуга випромінювання іонів Eu^{2+} (425 нм) значно інтенсивніша (рис. 4.3, крива 2), ніж у дрібнозернистого зразка (рис. 4.3, крива 1). Таким чином зростання розміру невідпалених наночастинок у межах (20–50 нм) збільшує ефективність перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$.



Рис. 4.3. Спектри рентгенолюмінесценції за температури 80 К невідпалених нанолюмінофорів CaF₂:Еu з різним розміром зерна а: 1– d = 20 нм, 2–50 нм.

У дрібнозернистих невідпалених нанокристалах CaF_2 :Eu (a = 12 ± 2 нм) за спектрами фотолюмінесценції не виявлено іонів Eu²⁺ [133]. У синтезованих нами більш крупнозернистих невідпалених зразках

 $(a = 20 \pm 2 \text{ нм})$ була зафіксована дуже слабка смуга фотолюмінесценції іонів Eu²⁺ за 420 нм (рис 4.4, крива 1). Таким чином, під час синтезу наночастинок CaF₂:Eu³⁺ існує деяка ймовірність перетворення Eu³⁺→Eu²⁺, яка зростає зі збільшенням розмірів наночастинок (рис 4.4, крива 3).

Під час заміщення іонами Eu³⁺ катіонів Ca²⁺ у матриці нанокристалів CaF₂ позитивного компенсація надлишкового заряду активатора здійснюється міжвузловинними іонами F- під час утворення локально компенсованих Eu³⁺-центрів (наприклад, тетрагональних C_{4v}- центрів), або в середньому по об'єму з утворенням кубічних О_h- центрів. Очевидно, що в дрібнозернистих нанокристалах ймовірність утворення більш стійких локально компенсованих центрів, є вищою порівняно із утворенням нелокально компенсованих центрів. В останніх можливими є процеси дифузії слабше зв'язаних іонів F- до Eu³⁺ з наступним перетворенням Eu³⁺→Eu²⁺. Таким чином, зростання розмірів наночастинок призводить до збільшення кількості нелокально компенсованих іонів Eu³⁺, частина із яких перетворюється у Eu²⁺. Ці процеси посилюються під час термічного відпалу нанолюмінофорів, як за рахунок посилення дифузійних процесів, так і завдяки зростанню середніх розмірів наночастинок.



Рис. 4.4. Вплив стаціонарного рентгенівського опромінення на смугу фотолюмінесценції іонів Eu^{2+} (420 нм) за температури 300 К у нанолюмінофорах CaF₂:Eu з різним розміром зерна а: 1, 2 – а = 20 нм (зразок невідпалений, 3, 4 – 44 нм (зразок відпалений за 500 C), 5, 6 – а = 140 нм (зразок відпалений за 1000 C). 1, 3, 5 – неопромінені зразки, 2, 4, 6 – зразки, опромінені рентгенівською радіацією протягом 10 хв.

За спектрами фотолюмінесценції виявлено, що в наночастинках CaF₂:Еu середніх розмірів (а = 50 нм) під впливом стаціонарного рентгенівського випромінювання відбуваються перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ (рис 4.4, криві 3, 4). Однак, такі перетворення, є малоефективні як у занадто дрібних (а = 20 нм) (рис 4.4, криві 1, 2), так і у занадто великих (а = 140 нм) наночастинках (рис 4.4, криві 5, 6). Ці дані не суперечать результатам попередніх досліджень впливу γ - опромінення на наночастинки CaF₂:Eu³⁺ розміром 12 нм [133], в яких також не виявлено Eu³⁺ \rightarrow Eu²⁺ перетворень. Це явище можна пояснити занадто великою довжиною термалізації електронів, порівняно із розміром наночастинок, що утруднює збудження іонів Eu²⁺

рентгенівським випромінюванням. З іншого боку, для наночастинок занадто великих розмірів (a = 140 нм) мала ймовірність процесу перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ під впливом рентгенівських квантів, може бути зумовлена різким зростанням кількості дефектів кристалічної структури наночастинок, внаслідок їх агломерації за високої температури відпалу (T_в = 1000 C) [133], які призводять до розпаду вторинних електронних збуджень, відповідальних за передачу енергії збудження від матриці до активатора.

Підсумувавши написане вище, можна сказати, що збудження іонів Eu²⁺ в наночастинках CaF₂:Eu³⁺ відбувається завдяки перепоглинанню свічення синглетних екситонів іонами Eu^{2+} . Свічення Eu^{2+} є низьким в малих наночастинках, тому що свічення екситонів сильно залежить віл співвідношення довжини термалізації електронів і розмірів наночастинок [3, 16, 126]. Тому коли довжина термалізації перевищує розміри наночастинки гаситься свічення АЛЕ, що в свою чергу призводить до гасіння випромінювання іонів Eu²⁺. За цієї ж причини є неефективним перетворення іонів Eu³⁺ в Eu²⁺ при опроміненні рентгенівськими квантами в малих наночастинках. Причиною слабкого процесу перетворення $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ і свічення іонів Eu^{2+} у великих наночастинках CaF₂: Eu^{3+} , на нашу думку, є велика кількість дефектів, яка утворюється при спіканні наночастинок під час термічного відпалу, що утруднює передачу збудження від синглетних екситонів до іонів Eu^{2+} .

4.2. Люмінесцентні властивості наночастинок SrF2:Се різного розміру

На рис.4.5 представлена схема випромінювальних переходів іона Ce³⁺. Іон Ce³⁺ є представником ряду лантанідів, тому для нього є характерна 4f-5d люмінесценція. Завдяки спін-орбітальній взаємодії основний стан ²F іона Ce³⁺ розчеплюється на два енергетичні рівні - ${}^{2}F_{5/2}$ і ${}^{2}F_{7/2}$. Ці переходи є дипольно-дозволеними, тому інтенсивність люмінесценції церію має високий світловихід і короткі часи загасання



Рис.4.5 Схема випромінювальних переходів іона Ce³⁺.

На рис. 4.6а представлено спектри люмінесценції наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Як видно з рисунка для малих наночастинок, розміром 20-45 нм, у спектрах є дві домінантні смуги випромінювання із максимумами при 310 та 329 нм. Дані смуги випромінювання відповідають свіченню одиничних Ce³⁺-центрів, що утворюються внаслідок електронних переходів із найнижчого збудженого 5d-стану на основний стан, розщеплений внаслідок спін-орбітальної взаємодії на підрівні ${}^{2}F_{5/2}$ і ${}^{2}F_{7/2}$.

Поряд з смугами випромінювання одиничних Се³⁺-центрів вже для найменших наночастинок (20 нм), які не піддавались температурному відпалу, спостерігається свічення в області близько 348 нм. Дана смуга

свічення зміщується у довгохвильову область при зростанні розміру наночастинок і у найбільших із досліджуваного ряду наночастинок розміром 85 нм вона спостерігається в області 375 нм. Слід також відзначити, що свічення одиничних церієвих центрів майже відсутнє для найбільших наночастинок. Така поведінка довгохвильової смуги випромінювання дозволяє припустити, що дане свічення відповідає випромінюванню фази CeF₃. Дійсно, оскільки наночастинки різних розмірів отримано внаслідок відпалу при різних температурах, то зростання температури відпалу сприяє міграції церієвих центрів і, відповідно, утворенню нанофази CeF₃. Таке припущення узгоджується із дослідженням монокристалів SrF₂:Се із різними концентраціями домішки [144]. Якщо концентрація іонів церію становить менше 0,3 моль.% в спектрах люмінесценції монокристалів SrF₂:Ce спостерігається лише випромінювання одиничних церієвих центрів, а при зростанні концентрації вище 1 моль. % з'являється смуга випромінювання з довгохвильовій області, яка при збільшенні концентрації домішкових іонів церію вище 3 моль% стає домінуючою у спектрі.

Якщо порівнювати спектральне положення смуги випромінювання 375 нм наночастинок SrF_2 :Се зі смугами люмінесценції наночастинок CeF₃, то дане випромінювання є спектрально близьким до смуги випромінювання (360 нм) іонів Ce³⁺, які розміщені поблизу дефектів кристалічної ґратки [145]. Зазначимо, що саме це випромінювання є домінуючим для наночастинок CeF₃ малого розміру [145].

Таким чином, слід констатувати, що у наночастинках SrF₂:Се вже після низькотемпературного синтезу спостерігається сегрегація домішкових іонів церію. В наночастинках малого розміру можуть бути присутні, окрім одиничних, парні церієві центри чи церієві агрегати із більшою кількістю іонів, які формують смугу випромінювання в області 348 нм. У наночастинках великого розміру, які отримували з допомогою температурного відпалу при 600 та 800 °С, внаслідок міграції іонів церію, утворюються нанофази CeF₃ [13].



Рис. 4.6. Спектри люмінесценції наночастинок SrF₂:Се різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм;) за умови збудження квантами із λ_{36} = 290 нм (а) та розклад спектра люмінесценції наночастинок із середнім розміром зерна 30 нм на гаусові компоненти (б). Т = 300 К

Також, як видно з рис. 4.6а, при збільшенні розміру наночастинок SrF₂:Се спостерігається зменшення інтегральної інтенсивності їх свічення. Така ситуація є нетиповою для наночастинок фторидів. Зазвичай при зменшенні розмірів наночастинок інтенсивність люмінесценції зменшується. Це пов'язано зі зростанням відношення поверхня/об'єм

призводить збільшення наночастинки, тому ЩО це ДО вкладу приповерхневої області яка багата на структурні дефекти що і при призводить до гасіння люмінесценції наночастинок [85]. Протилежна поведінка залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF₂:Се від їх розміру, найбільш імовірно, пов'язана із тим, що наночастинки більших розмірів отримано із допомогою температурного відпалу. Відомо, що при температурному відпалі у звичайній атмосфері, особливо при температурах відпалу більше 600 °C, інтенсивно відбувається процес окислення іонів Ce³⁺ до стану Ce^{4+} . Хоча, для запобігання такого поцесу, наночастинки SrF₂:Се відпалювались в відновній атмосфері (суміш аргону і водню), дуже імовірно, що часткове окислення іонів церію мало місце. Наприклад, процес зміни валентності домішки може відбутись за участі іонів кисню, які входять у кристалічну гратку під час синтезу наночастинок SrF₂:Се.

Спектри збудження люмінесценції церієвих центрів у наночастинках SrF₂:Се різного розміру, виміряні при реєстрації випромінювання із довжиною хвилі $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм, представлено на рис. 4.7а. Як видно з рисунка, структура спектрів збудження практично не залежить від розмірів наночастинок. В спектрі можна виділити дві основні смуги збудження люмінесценції із максимумами при 295 та 246 нм, які відповідають поглинальним електронним переходам з основного 4f-стану на 5d-рівні іонів церію. Спектральне положення смуг збудження люмінесценції церієвих центрів у SrF₂:Се узгоджується із даними інших авторів [146, 147].

Спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів, утворених в наночастинках SrF_2 :Се, виміряні при реєстрації випромінювання із довжиною хвилі 380 нм, представлено на рис. 4.76. Єдиною відмінністю даних спектрів збудження від спектрів збудження одиничних церієвих центрів (рис. 4.7а) є наявність смуги збудження люмінесценції в області 319 нм. Спектральне положення даної смуги є спектрально близьким до найбільш довгохвильової смуги збудження люмінесценції наночастинок СеF₃ [148], що є додатковим доказом на користь утворення у наночастинках SrF₂:Се окремої нанофази CeF₃.

При енергіях збуджуючих квантів більше 4 еВ спектри збудження люмінесценції церієвих агрегатів рис. 4.76 практично відтворюють спектри збудження одиничних церієвих центрів. Таке співпадіння вказує на те, що при збудженні наночастинок квантами з енергією 4 еВ поглинають головним чином одиничні церієві центри, які передають енергію збудження до CeF₃-агрегатів. Передача енергії збудження є можливою внаслідок спектрального узгодження смуг люмінесценції одиничних церієвих центрів (310 і 329 нм) із смугою поглинання CeF₃-агрегатів із максимумом 319 нм.



Рис. 4.7. Спектри збудження люмінесценції наночастинок SrF₂:Се різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм) за умови реєстрації свічення із $\lambda_{люм} = 320$ нм (а) та $\lambda_{люм} = 380$ нм (б). Т = 300 К

Розкрити особливості передачі енергії між різними люмінесцентними центрами дозволяють дослідження кінетики загасання люмінесценції. При внутрішньоцентровому збудженні і одиничні церієві центри в SrF₂:Се і церієві центри, що знаходяться в агрегатах CeF₃ виявляють практично одноекспоненційну кінетику загасання люмінесценції (рис. 4.8, криві 1 і 2), яка майже не залежить від розмірів наночастинок. Оцінена константа загасання одиничних церієвих центрів у наночастинках SrF₂:Се становить 24 нс. Цю величину складно порівняти із літературними даними, оскільки вони сильно різняться. Різні автори приводять константи загасання внутрішньоцентрової люмінесценції іонів церію в SrF₂:Се у діапазоні від 10 до 77 нс [1, 146, 149]. Імовірно такий розкид виміряних констант

Свічення іонів церію зосереджених у CeF₃-агрегатах має константу загасання близько 46 нс, що є більше аналогічної постійної (28,8 нс), отриманої для наночастинок CeF₃ у роботі [145]. Така відмінність може бути спричинена тим, що у випадку наночастинок SrF₂:Се утворені в них агрегати CeF₃ знаходяться під впливом кристалічного поля матриці SrF₂.

Особливий інтерес представляє кінетика загасання люмінесценції церієвих центрів, що знаходяться в CeF₃-агрегатах при збудженні в області поглинання одиничних ценрів (рис. 4.8, крива 3), тому що вона містить інформацію про механізм передачі енергії збудження між одиничними церієвими центрами в наночастинках SrF₂:Се та іонами церію у нанофазах CeF₃. Як видно з рисунка 4.8, крива 3 має чітко виражений етап розгорання люмінесценції (у часовому діапазоні 0-25 нс). Така форма кінетики часто притаманна випромінювальній передачі енергії збудження. Тобто після збудження іонів Ce³⁺ в наночастинках SrF₂:Се вони випромінюють кванти світла які поглинаються іонами Ce³⁺ в нанофазах CeF₃, що призводить до випромінювання останніх. У такому випадку крива 3 повинна представляти математичну згортку кривих кінетики люмінесценції церієвих центрів між

якими відбувається передача енергії. Для перевірки цієї гіпотези про випромінювальний механізм передачі енергії збудження було розраховано згортку кривих 1 і 2 (рис. 4.8) використовуючи наступне співвідношення:

$$y(t) = \int_0^t f(t-\tau) g(\tau) d\tau,$$

де $g(\tau)$ – крива кінетики загасання одиничних церієвих центрів у SrF₂:Ce, $f(t-\tau)$ – крива кінетики загасання нанофази CeF₃.

Результат розрахунку представлено на рис. 4.8, крива 4. Однак, як видно з рисунка, співпадіння між кривими 3 і 4 не спостерігається, це чітко видно як по етапові розгорання люмінесценції, який у розрахованої кривої ϵ більш затянутим в часі, так і по етапу загасання: розрахована крива має помітно менший нахил за екпериментальну. Тому можна констатувати, що передача енергії збудження від одиничних церієвих центрів до таких у CeF₃ агрегатах відбувається, швидше за все, безвипромінювальним шляхом. Можна висловити припущення, що передача енергії відбувається безвипромінювально, внаслідок мультипольної взаємодії, якій передує її міграція по одиничних церієвих центрах у наночастинках SrF₂:Се, остання спричинює наявність етапу розгорання люмінесценції (рис. 4.8, крива 3). На наявність міграції енергії збудження між одиничними церієвими центрами може також вказувати присутність незначного етапу розгорання і на кривій власної кінетики загасання одиничних церієвих центрів (крива 1).



Рис. 4.8. Кінетика загасання люмінесценції наночастинок SrF₂:Се із середнім розміром зерна 65 нм за умови збудження квантами із $\lambda_{36} = 290$ нм для свічення із $\lambda_{люм} = 320$ нм (1) і $\lambda_{люм} = 375$ нм (3) та свічення $\lambda_{люм} = 375$ нм при збудженні в області $\lambda_{36} = 320$ нм (2). Крива 4 – згортка кривих 1 і 2. T = 300 К

Ha 4.9a представлено рентгенолюмінесценції спектри рис. наночастинок SrF₂:Ce. Як видно з рисунка, структура спектрів люмінесценції наночастинок є такою ж як і у спектрів фотолюмінесценції (рис. 4.6). В той же час, як видно з рисунка, інтенсивною люмінесценцією при збудженні рентгенівськими квантами володіють лише найбільші наночастинки з досліджуваного ряду (65 і 85 нм). На рис. 4.96 показано порівняння залежностей інтенсивності свічення наночастинок від їх розміру

для випадку фото- (крива 1) та рентгенівського збудження (крива 2). З рисунка видно, що вони є протилежними. Як вже згадувалося вище, інтенсивність фотолюмінесценції наночастинок зменшується при збільшенні їх розміру, що, найбільш імовірно, пов'язано зі зменшенням вмісту домішкових іонів Ce³⁺ у наночастинках SrF₂:Ce внаслідок температурного відпалу, який використовувався для отримання ряду наночастинок за розмірами.

Однак, не зважаючи на меншу концентрацію люмінесцентних центрів найбільш інтенсивною рентгенолюмінесценцією володіють великі наночастинки, а зі зменшенням розміру наночастинок інтенсивність рентгенолюмінесценції різко Зменшення спадає. інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок спостерігалось і для інших типів наночастинок, в яких наявна як екситонна так і домішкова люмінесценції [118]. Таку закономірність пояснюють втратами енергії збудження на етапі міграції електронних збуджень. В результаті поглинання рентгенівського випромінювання утворені вторинні електрони в процесі термалізації досягають поверхні у малих наночастинках наночастинок не утворюючи люмінесцентних центрів у збудженому стані. Чим менший розмір наночастинок тим більша імовірність того, що вторинні електрони не термалізуються в об'ємі наночастинки. Це зумовлює різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції при зменшенні розміру наночастинок. Найменший розмір наночастинок SrF₂:Се в яких ще спостерігається інтенсивна люмінесценція при рентгенівському збудженні становить 65 нм.



Рис. 4.9. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 :Се різного розміру (1 – 20 нм; 2 – 30 нм; 3 – 45 нм; 4 – 65 нм; 5 – 85 нм;) за умови збудження рентгенівським випромінюванням (а) та залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок (б) для випадку фото- (1) та рентгенівського збудження. Т = 300 К

Процеси гасіння люмінесценції майже не впливають на кінетику загасання якщо втрати енергії збудження відбуваються на етапі міграції електронних збуджень, тобто до моменту утворення люмінесцентних центрів у збудженому стані. Дійсно для наночастинок різного розміру кінетика загасання люмінесценції є практично однаковою. На рис. 4.10 представлено кінетику загасання рентгенолюмінесценції для смуг випромінювання одиничних церієвих центрів (крива 1) та іонів церію локалізованих у нанофазах CeF₃ (крива 2) для наночастинок із середнім розміром 65 нм. Підгонка кривих сумою двох експонент дає наступні оцінки випромінювання констант загасання: швидка компонента для i3 $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм становить 45нс, а для випромінювання $\lambda_{\text{люм}} = 375$ нм - 69 нс. Однак в обидвох випадках основна частина випромінювання зосереджена у тривалій компоненті післясвічення, час загасання якої становить >5 мкс. Наявність довготривалої компоненти післясвічення вказує на наявність глибоких пасток для носіїв заряду, у які вони потрапляють в процесі міграції до моменту рекомбінації із церієвими центрами [150]. Присутність тривалої компоненти загасання люмінесценції у випадку збудження рентгенівським випромінюванням спостерігали також у монокристалах SrF₂:Ce [146].



Рис. 4.10. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF₂:Се із середнім розміром 65 нм для свічення із $\lambda_{люм} = 320$ нм (1) і $\lambda_{люм} = 375$ нм (2). T = 300 K

Висновки до розділу 4:

- 1. Встановлено важливу роль екситонного механізму збудження люмінесценції іонів Eu²⁺ у наночастинках CaF₂:Eu. Максимальний світловихід рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu у смузі випромінювання іонів Eu²⁺ простежувався для наночастинок із розміром 37–44 нм. Наступне зростання розмірів наночастинок, зумовлює світловиходу рентгенолюмінесценції через зменшення зростання концентрації дефектів гратки внаслідок різкого зростання розмірів наночастинок та їх агломерації при термічному відпалі.
- 2. У наночастинках CaF₂:Еu розміром 50 нм за спектрами фотолюмінесценції виявлено перетворення Eu³⁺→Eu²⁺ під впливом тривалого рентгенівського опромінення. Таке перетворення малоефективне у нанолюмінофорах із більшим середнім розміром зерна (140 нм).
- 3. В наночастинках SrF₂:Се (1 моль%) наявні смуги люмінесценції одиничних домішкових церієвих центрів і смуги випромінювання кластерів типу СеF₃, що вказує на часткову агрегатизацію домішкових іонів Ce³⁺ в процесі синтезу наночастинок методом осадження з розчину. Збільшення розмірів нанофази CeF₃ спричинене температурним відпалом, який стимулює процес міграції іонів церію.
- 4. У наночастинках SrF₂:Се спостерігається передача енергії збудження від одиничних церієвих центрів до церієвих центрів у агрегатах CeF₃. Передача енергії збудження відбувається безвипромінювальним шляхом внаслідок мультипольної взаємодії, якій передує її міграція по одиничних церієвих центрах у наночастинках SrF₂:Се, що спричинює наявність етапу розгорання люмінесценції.
- 5. У випадку рентгенівського збудження інтенсивність люмінесценції різко спадає при зменшенні розмірів наночастинок, що зумовлено втратами енергії на етапі міграції електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір наночастинок SrF₂:Се, які ще володіють відносно інтенсивною рентгенолюмінесценцією, становить 65 нм.

РОЗДІЛ 5. МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК YVO4:Eu BIД ЇХ РОЗМІРУ.

Можливе практичне використання якості наночастинок В наносцинтиляторів або компонент об'ємних сцинтиляційниих матеріалів вимагає вияснення залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Добре відомо, що у разі зменшення розміру наночастинок – зменшується інтенсивність їхньої люмінесценції [1, 2, 4, 7, 82]. Це пов'язано із зростанням вкладу поверхні у співвідношення поверхня/об'єм, тобто збільшується вклад приповерхневої області, багатої на структурні дефекти, призводить до гасіння люмінесценції. Дослідження залежності шо інтенсивності свічення при високоенергетичному збудженні від розміру нанокристалів дозволяють встановити оптимальний розмір наночастинок з прийнятними сцинтиляційними параметрами. На даний час залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок досліджено для цілого ряду сполук, але більшість таких досліджень проводилася при збудженні в області екситонного або домішкового поглинання. Особливості процесів релаксації енергії збудження при поглинанні квантів із енергією достатньою для утворення вільних носіїв заряду, а також при поглинанні рентгенівського випромінювання на сьогодні вивчені недостатньо. Разом з тим, ряд можливих практичних застосувань люмінесцентних наночастинок вимагає знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах. У ряді робіт показано, що у випадку рекомбінаційної люмінесценції з'являється додатковий механізм гасіння – гасіння на етапі міграції електронних збуджень. Наявність даного виду гасіння призводить різкого інтенсивності до зменшення рентгенолюмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок, який має порогових характер [1, 15]. Розміри наночастинок за яких спостерігається найбільш сильне зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції є різними для різних типів матеріалів. На сьогодні показано, що у наночастинках фторидів різке гасіння рекомбінаційної люмінесценції спостерігається при значно більших розмірах ніж у наночастинках фосфатів [126]. У даному розділі досліджується залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок YVO₄:Eu. Така залежність дозволяє оцінити мінімальні розміри наночастинок за яких вони би ще володіли інтенсивною люмінесценцією, що важливо для практичного використання.

5.1. Люмінесценція наночастинок YVO4:Еи

На рис.5.1 представлені спектри збудження (а) та люмінесценції (б) наночастинок YVO_4 :Еu. Як видно з рисунка спектр випромінювання складається з вузьких ліній, які відповідають $4f^n - 4f^n$ переходам в іоні Eu³⁺.



Рис.5.1. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) наночастинок YVO₄:Eu.

Випромінювальні переходи відбуваються з рівня ${}^{5}D_{0}$ на рівні ${}^{7}F_{1,2,3,4}$ [151]. Електрони з рівнів ${}^{5}D_{1}$ и ${}^{5}D_{2}$ в основному безвипромінювально переходять на ${}^{5}D_{0}$. Іон Eu³⁺ займає нецентросиметричне місце в кристалічній структурі із симетрією D_{2d} , тому електрон-дипольні переходи не є строго заборонені. Найбільш інтенсивний перехід відповідає переходу на рівень ${}^{7}F_{2}$ з максимумом на 619 нм.

Спектр збудження наночастинок YVO₄:Еu складається з інтенсивної широкої смуги з максимумом 200-350 нм та декількох слабких ліній у більш довгохвильовій області. Інтенсивна і широка смуга зумовлена переносом заряду від кисневих лігандів до центральних іонів ванадію всередині груп VO₄³⁻ [152]. Лінії в більш довгохвильовій області (350-400нм) відповідають $4f^6 - 4f^6$ внутрішньо конфігураційним переходам в іоні Eu³⁺. Оскільки ці переходи слабо дозволені, їхні інтенсивності є низькими. З цього можна зробити висновок, що збудження іонів Eu³⁺ відбувається через VO₄³⁻ групи. Схема такого процесу представлена на рисунку 5.2.



Рис.5.2. Схема передачі енергії збудження від матриці YVO₄ до іонаів Eu³⁺.

На рис.5.3 представлені спектри рентгенолюмінесценції наночастинок YVO₄:Еu різного розміру. Як видно з рисунку структура спектра є подібною до випадку фотозбудження для наночастинок різних розмірів. Відсутність тонкої структури на даному рисунку спричинена значною спектральною шириною щілин монохроматора (8 нм), яка використовувалась в експерименті. Зі зменшенням розмірів наночастинок спостерігається різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції.



Рис.5.3. Спектри люмінесценції наночастинок YVO₄:Еи різного розміру при рентгенівському збудженні.

На рис.5.4а представлено залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок YVO₄:Еu при оптичному і рентгенівському збудженні. З рисунка видно, що інтенсивність люмінесценції у випадку збудження рентгенівськими квантами виявляє сильнішу залежність від розмірів ніж у випадку прямого оптичного збудження. Причиною цього є те, що у випадку оптичного збудження зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок зумовлена лише процесами гасіння люмінесцентних центрів внаслідок їх взаємодії із

приповерхневими дефектами, тоді як за умови рентгенівського збудження окрім вказаного механізму гасіння мають місце також втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Для того щоби виокремити вклад гасіння на етапі міграції електронних збуджень у залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок на рис. 5.46 приведено результат ділення кривих (рис. 5.4а) для випадку рентгенівського та фотозбудження.



Рис.5.4. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок YVO₄:Еи при оптичному і рентгенівському збудженні (а) та відношення цих кривих (б). Т=300К.

Як видно з рис. 5.46 у досліджуваному діапазоні розмірів наночастинок YVO₄:Еи частка втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду є відносно мала. При переході від найбільших із досліджуваних наночастинок (15 нм) до найменших (8 нм) втрати енергії збудження на етапі міграції зростають лише на $\Delta I \approx 50$ %. Таким чином YVO₄:Еи може розглядатись як перспективний матеріал для створення сцинтиляційних наночастинок, які навіть за малих розмірів володітимуть інтенсивною рентгенолюмінесценцію. Однак, досліджуваний діапазон розмірів наночастинок є досить обмеженим, тому для порівняння розмірних рентгенолюмінесценції i3 іншими залежностей матеріалами, нами здійснювалось моделювання цієї залежності для наночастинок YVO₄:Еи в наступному параграфі.

Розглянемо як залежать інтенсивності домішкової рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхніх розмірів при різних температурах і порівняємо із такими ж залежностями для власної рекомбінаційної люмінесценції на прикладі наночастинок SrF₂. На рис.5.5 представлено залежності домішкової люмінесценції наночастинок YVO₄:Eu (рис.5.5а) та власної люмінесценції наночастинок SrF_2 (рис.5.56) від їхніх розмірів при збудженні рентгенівськими променями за кімнатної (чорна крива) та азотної (червоні криві) температур, поділені на такі залежності при оптичному збудженні, для того щоб відкинути внутрішньцентрове гасіння і порівняти змінюються втрати на етапі міграції вільних носіїв заряду із ЯК температурою. Як видно з рис.5.5, з пониженням 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 із скороченням довжини термалізації електронів з пониженням температури, оскільки співвідношення між довжиною термалізації і розмірами наночастинок є одним із основних

параметрів які впливають на інтенсивність їхньої рекомбінаційної люмінесценції.

Як можна помітити з рис.5.5 інтенсивність найменших наночастинок SrF₂ (20 нм) при понижені температури до 80 К зросла в приблизно 6 разів, в той час як у YVO₄:Еu лише в 1,5 рази. Ми це пов'язуєм із тим, що середня довжина термалізації електронів в SrF₂ дорівнює 68 нм [126], в той час як в YVO₄:Eu — 6 нм [16]. Якщо припустити, що довжина термалізації з пониженням температури від 300 К до 80 К скорочується на 20% то для SrF₂ це скорочення буде дорівнювати 13,6 нм, а для YVO₄:Eu — лише 1,2 нм. Тому вплив температури на залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок YVO₄:Eu є не такий суттєвий як у випадку SrF₂.



Рис. 5.5. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок YVO₄:Eu (а) та SrF₂ (б) при збудженні Х-променями за різних температур. Криві поділено на відповідні залежності при внутрішньоцентровому збудженні і відображають гасіння люмінесценції внаслідок процесів міграції електронів.

5.2. Особливості сцинтиляційного процесу в YVO4:Еu.

Для опису особливостей моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок розглянемо етапи сцинтиляційного процесу. При поглинанні високоенергетичного кванта твердими тілами утворюється один, або декілька високоенергетичних електронів. Сумарна кінетична енергія цих електронів є близька до енергії іонізуючого кванта. Первинні електрони, маючи велику кінетичну енергію, розмінюють її розсіюючись, в основному, на валентних електронах, утворюючи у зоні провідності вторинні електрони, які в свою чергу можуть мати високу кінетичну енергію і продовжують розсіюватися на валентних електронах, тобто відбувається помноження електронних збуджень. Це триває, 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 фононох ґратки, тобто розпочинається процес термалізації внаслідок електрон-фононного та електрон-плазмонного розсіювання. Шлях, який проходить електрон під час термалізації називають довжиною термалізації і ця величина може сягати сотень нанометрів. Довжина термалізації електрона сильно залежить від його початкової кінетичної енергії та енергії фононів ґратки.

Для моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок ми вважатимемо, що електрони, які після термалізації залишились в об'ємі наночастинки, утворюють люмінесцентні центри у збудженому стані, а електрони, які досягнули поверхні наночастинок релаксують безвипромінювально. 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 необхідно мати розподіл електронів за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень, перед етапом термалізації.

Для отримання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями візьмемо до уваги певні особливості розміну енергії. Під час процесу електрон-електронного розсіяння первинний електрон витрачає свою енергію (E_0) на іонізацію вторинного електрона (E_{ion}), а залишок іде на кінетичну енергію розсіяного електрона (E_1) та на кінетичну енергію електрона на якому відбулось розсіювання (E_2).

$$E_0 = E_{ion} + E_1 + E_2$$
 (5.1)

Мінімальне значення енергії іонізації становить Е_g, і відповідає випадку, коли електрон, який було іонізовано, знаходився у вершині валентної зони. Для врахування процесів іонізації із більш глибоких електронних станів ми враховували густину станів валентної зони. Тоді енергія іонізації складається з суми Е_g та Е_v – енергії, яка відповідає глибині з якої був вибитий електрон валентної зони. Розподіл кінетичних енергій між розсіяним і розсіюючим електронами вибирали використовуючи генерацію випадкових значень, але з врахуванням густини станів у зоні провідності. Детальніше процес моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями описано в [126]. В результаті кристалу YVO₄:Еи було отримано розподіл моделювання для представлений на рис.5.6.



Рис. 5.6. Розподіл вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень.

Для розрахунку середньої довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією Е_{е0} використовували співвідношення запропоноване в [52]:

$$l_{e,LO}^{2}\left(E_{e0}\right) = \frac{8}{9} a_{B}^{2} \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_{e}^{*}/m_{0}}\right)^{2} \tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_{B}T}\right) \cdot \left(\frac{E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right)^{3} / \ln\left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right)$$
(5.2)

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ - ефективна діелектрична проникність, яка описує поляризацію іонної підсистеми, m_e^* - ефективна маса електрона, m_0 - маса вільного електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фононів.

Формула (5.2) бере до уваги тільки одну вітку поздовжніх оптичних фононів з найбільною енергією. В роботі [53] досліджено залежність довжини термалізації від енергії фононів і кількості їх віток. Було показано, що визначальний вплив на процес термалізації електронів мають оптичні фонони з найбільшою енергією. Для спрощення моделювання вважатимемо, що процес розсіювання на фононах закінчується коли кінетична енергія електрона стає меншою за енергію поздовжніх оптичних фононів, і електрони з такою енергією збуджують люмінесцентні центри.

Для використання співвідношення (5.2) використовували ряд параметрів для кристала YVO₄ взятих з літературних джерел, які приведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Параметри кристала YVO₄:Eu: E_g – ширина забороненої зони, n – показник заломлення, $\varepsilon_{\infty} = n^2$ - оптична діелектрична проникність, ε_{st} - статична діелектрична проникність, $\tilde{\varepsilon}$ - ефективна діелектрична проникність, $\hbar \omega_{LO}$ - енергія поздовжніх оптичних фононів.

	E _g , eB	п	${\cal E}_{\infty}$	${\cal E}_{st}$	ĩ	$\hbar\omega_{\scriptscriptstyle LO}$, eB
YVO ₄ :Eu	3,78 [153]	1,99 [154]	3,96	11,7 [155]	6,08	0,1091 [156]

Окрім приведених параметрів, співвідношення (5.2) містить ефективну масу електронів m_e^* . Ефективна маса є різною для електронів із різною кінетичною енергією. Оцінку ефективної маси електронів для різної кінетичної енергії проводили із розрахунку електронної енергетичної структури кристала YVO₄.

5.3. Розрахунок зонної структури і ефективних мас електронів.

Розрахунок зонної структури кристалу YVO₄ виконували за допомогою методу проекційних приєднаних хвиль. Метод проекційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves)[157] поєднує риси псевдопотенціала і методу приєднаних плоских хвиль. Хвильову функцію $|\psi_n\rangle$ отримують дією оператора

$$\tau = 1 + \sum_{a} \sum_{i} \left(\left| \phi_{i}^{a} \right\rangle - \left| \tilde{\phi}_{i}^{a} \right\rangle \right) \left\langle \tilde{p}_{i}^{a} \right|$$
(5.3)

на псевдохвильову $|\tilde{\psi}_n>$, тобто
$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle,$$
 (5.4)

де $|\phi_i^a(\mathbf{r}) >$ та $|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r}) >$ – атомні хвильова та псевдохвильова функції, відповідно, а $\langle \tilde{p}_i^a |$ – функція проектор. Підсумування в (5.3) проводиться за сферами приєднання, які нумерують індексом *a*, а індекс *i* = {*n*,*l*,*m*} відповідає квантовим числам – головному, орбітальному й магнітному, відповідно.

Стаціонарне рівняння Шредінгера

$$H|\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle\varepsilon_n \tag{5.5}$$

з урахуванням (3) та (4) набуває наступного вигляду:

$$\tau^{+}H\tau \left| \tilde{\Psi}_{n} \right\rangle = \tau^{+}\tau \left| \tilde{\Psi}_{n} \right\rangle \varepsilon_{n}, \qquad (5.6)$$

у якому шуканий спектр електронів \mathcal{E}_n такий, як і в рівнянні (5.5).

Ідея методу РАШ полягає в перетворенні рівняння Шредінгера до такого рівняння, у якому невідомою функцією стану є $|\tilde{\Psi}_n >$. Якщо ж вона знайдена, то за допомогою (5.3) отримують всеелектронну функція стану $|\Psi_n >$. Через останню знаходимо густину електронів та відповідний їй потенціал Хартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі РВЕ0 [158– 162], згідно з якою обмінно-кореляційна енергія

$$E_{xc}^{PBE0}[\rho] = E_{xc}^{PBE}[\rho] + \alpha (E_x^{HF}[\Psi_{sel}] - E_x^{PBE}[\rho_{sel}]), \qquad (5.7)$$

де *PBE* відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [157], а Ψ_{sel} і ρ_{sel} – хвильова функція і електронна густина обраних електронів, відповідно [160–162]. Такими є електрони Y (4d) та V (3d).

Всі атомні функції, необхідні для побудови оператора τ (5.3), були згенеровані нами за допомогою програми AtomPAW [163]. Результати цієї програми були отримані у вигляді файлів, які в подальших розрахунках були вхідними даними для програми ABINIT [164, 165]. Функції РАW були отримані нами для таких валентних конфігурацій електронів: {4s²5s²4p⁶5p⁰4d¹} для Y, {4s²4p⁰3d³} для V та {2s²2p⁴} для O, радіуси сфер приєднання яких r_{PAW} були 2.0, 1.9 та 1.1 атомних одиниць, відповідно. Базис для розвинення хвильової функції налічував 18626 плоских хвиль і визначався максимальною кінетичною енергією $E_{cut} = 48.0$ Ry. Однак для густини електронів і потенціала кристалу використовувалась значно більша гранична енергія — 192 Ry. В ітераційний процес самоузгодженого розв'язання задачі про електронний енергетичний спектр було включено 168 зон. Отримана електронна енергетична структура кристалу YVO₄ приведена на рис.5.7.



Рис.5.7. Електронна енергетична структура кристалу YVO₄. Розрахунки ефективних мас електронів у довільній енергетичній зоні проведено за таким алгоритмом.

1. В околі точки Г було згенеровано щільну тривимірну сітку точок (k_{ix}, k_{iy}, k_{iz}), тобто масив 5×5×5 зі 125 точок у зоні Бріллюена.

2. У цих точках були отримані самоузгоджені власні значення енергії $E(k_{ix},k_{iy},k_{iz})$.

3. Останні значення енергії були наближені тривимірним інтерполянтом $E(k_x, k_y, k_z)$ за допомогою бета-сплайнів [166]:

$$E(k_{x},k_{y},k_{z}) = \sum_{l=1}^{nz} \sum_{m=1}^{ny} \sum_{n=1}^{nx} c_{nml} B_{n,kx,tx}(k_{x}) B_{m,ky,ty}(k_{y}) B_{l,kz,tz}(k_{z}).$$

4. Далі розраховувались обернені ефективні маси

$$\frac{1}{m_{ij}} = \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E(k_x, k_y, k_z).$$

Виявилось, що на дні зони провідності $m_{xx}^{-1}=0.22879$, $m_{yy}^{-1}=0.22879$, $m_{zz}^{-1}=0.46162$, $m_{xy}^{-1}=0.0000$, $m_{xz}^{-1}=0.0010$, $m_{yz}^{-1}=0.0010$. Отже, енергетичний спектр є анізотропним, а недіагональні елементи матриці m_{ij}^{-1} є малими порівняно з діагональними m_{ii}^{-1} . Тому ми нехтували недіагональними елементами. Маючи тепер діагональну матрицю m_{ii}^{-1} отримуємо ефективні маси $m_{xx} = m_{yy}$ =4.37086, а m_{zz} =2.16630. Значення m_{ii} були отримані для 72 гілок електронного енергетичного спектру зони провідності, за якими побудовано залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії (рис.5.8). Оцінено, що середня ефективна маса електронів у зоні провідності в діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g становить m*=1,5 m_e.



Рис.5.8. Залежність ефективної маси електрона від його кінетичної енергії для кристала YVO₄.

Ефективна маса електрона залежить від його кінетичної енергії і змінюється разом зі зміною цієї енергії. Тому для розрахунку довжини термалізації електронів із певною кінетичною енергією використовували середнє значення його ефективної маси в процесі термалізації. Наприклад, для електрона із початковою кінетичною енергією 2 еВ, який в процесі термалізації зменшує свою енергію до 0,1 еВ брали середнє значення ефективної маси з діапазону [0,1; 2].

Співвідношення (5.2) дає тільки оцінку лише середньої довжини термалізації електронів з певною початковою кінетичною енергією. Для того щоб отримати розподіл електронів за довжинами термалізації використали функцію нормального розподілу, як у роботі [53]:

$$f(r, l_{e,LO}^2(E_{e0})) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{e,LO}^3(E_{e0})} \exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{e,LO}^2(E_{e0})}\right)$$
(5.8)

Розподіл усіх вторинних електронів з різними початковими кінетичними енергіями за довжинами термалізації (рис. 5.9) отримували інтегруванням добутку функцій (5.2) і (5.8) у діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g. Із розподілу випливає, що середня довжина термалізації вторинних електронів в YVO₄ складає близько 6 нм.



Рис. 5.9. Розподіл вторинних електронів зони провідності за довжиною термалізації.

Маючи розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації можна розрахувати імовірність того, що утворений вторинний електрон залишиться в об'ємі наночастинки.

5.4. Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини термалізації.

Для того щоб змоделювати залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок вважали, що основною причиною такого гасіння є співмірність довжини термалізації електронів із розмірами наочастинки. Також вважатимемо, що вклад в інтенсивність люмінесценції дають електрони які повністю термалізувалися і залишилися в об'ємі наночастинки. Якщо ж в під час процесу термалізації електрон досягає поверхні то він безвипромінювально рекомбінує з дефектами поверхні і не дає вкладу в інтенсивність люмінесценції.

Для моделювання ми представили наночастинки сферами певного радіусу (R), а l_m – максимальна довжина термалізації електрона певної кінетичної енергії. Сферу з радіусом l_m називатимемо – сферою термалізації. рентгенолюмінесценції Для розрахунку залежності інтенсивності імовірність наночастинок від ïχ розміру розраховували P(R,d)випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R (R>d), враховуючи розподіл довжин термалізації для вторинних електронів. Є декілька випадків взаємного розміщення сфери термалізації і сферичної наночастинки. Співвідношення для P(R,d) для різних випадків такого розміщення представлено в роботі [126].

Маючи імовірність P(R,d) випромінювальної релаксації електрона утвореного на відстані d від центра наночастинки певного радіуса R можна розрахувати імовірність випромінювання цілої наночастинки P(R). Для цього потрібно проінтегрувати функцію P(R,d) по об'єму цієї наночастинки та поділивши на її об'єм:

$$P(R) = \frac{4\pi \int_{0}^{R} d^{2} P(R, d) dd}{\frac{4}{3}\pi R^{3}}$$
(5.9)

Отриману залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок YVO₄ представлено на рис. 5.10. Для порівняння приведено аналогічні криві, отримані для деяких фосфатів та фторидів[3, 126].



Рис. 5.10. Теоретична залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини термалізації: 1 – YVO₄, 2 – LaPO₄, 3 – LuPO₄, 4 – BaF₂, 5 – CaF₂.

Як видно з рисунка, область розмірів наночастинок для якої спостерігається діапазон різкого зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції для YVO₄ знаходиться при значно менших розмірах ніж для наночастинок фторидів і розташована близько до такої області для фосфатів. Це вказує на те, що YVO₄ може розглядатись як перспективний матеріал для отримання якнайменших наночастинок, які би ще володіли, при цьому, інтенсивною рентгенолюмінесценцією.

Оцінимо найменший розмір наночастинок YVO₄:Eu, які можна розглядати для практичного використання у якості наносцинтиляторів.

Вважатимемо, що мінімальний прийнятний розмір відповідає такому, для якого інтенсивність рентгенолюмінесценції є меншою за інтенсивність відповідного об'ємного зразка в два рази. Як видно з рисунка 5.9 такий розмір становить близько 27 нм.

Отриманий мінімальний розмір наночастинок YVO₄:Eu, які ще володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією є достатньо малий, що дозволяє пропонувати їх у якості компонент об'ємних сцинтиляторів, наприклад, як наповнення для полімерних матриць з метою збільшення їх поглинальної здатності до рентгенівського випромінювання. У таких системах важливою є прозорість. Оцінений мінімальний розмір наночастинок YVO₄:Eu є значно меншим за довжину хвилі, що мінімізує процеси розсіювання світла і дає можливість створити на їх основі прозорі композитні полімер-неорганічні матеріали для реєстрації рентгенівського випромінювання.

Висновки до розділу 5:

- Отримані експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO₄: Еu від їхнього розміру в діапазоні середніх розмірів від 8 до 16 нм дозволяють розділити втрати енергії збудження у малих наночастинках на такі, що виникають в результаті гасіння люмінесцентних центрів внаслідок їхньої взаємодії із приповерхневими дефектами та в результаті втрат на етапі міграції електронних збуджень.
- 2. Для отримання якісної залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції в широкому інтервалі розмірів наночастинок запропоновано методику моделювання, яка враховує залежність ефективної маси електронів від їх кінетичної енергії. Оцінене значення середньої ефективної маси для електронів зони провідності з кінетичною енергією в діапазоні [0, Eg] становить 1,5 me. Отримано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації, із якого оцінено, що їхня середня довжина термалізації в YVO4 становить близько 6 нм.
- 3. Розрахована теоретична залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, яка враховує втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду, дозволила оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок YVO₄:Eu, які при цьому володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією, як 27 нм. Оцінений розмір дозволяє пропонувати наночастинки YVO₄:Eu у якості компоненти композитного полімер-неорганічного сцинтиляційного матеріалу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Синтезовано порошкові зразки наночастинок MeF₂ (Me = Ca, Sr, Ba), CaF₂:Eu, SrF₂:Ce та YVO₄-Eu різного розміру. Методами рентгенівської дифракції вивчено їх кристалічну структуру та оцінено середні розміри зерен. З'ясовано особливості випромінювальної релаксації енергії збудження у наночастинках для власної та домішкової люмінесценції за різних температур та енергій збуджуючих квантів.

- 1. Встановлено особливості гасіння рекомбінаційної люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ при різних температурах. Показано, що за умови зона-зонного збудження квантами випромінювання інтенсивності синхротронного зменшення люмінесценції при зменшенні розміру наночастинок CaF₂ та SrF₂ за низьких температур є слабшим ніж за кімнатної температури. Так якщо за кімнатної температури при переході від найбільших до найменших із досліджуваних інтенсивність рекомбінаційної наночастинок люмінесценції зменшується для наночастинок CaF₂ приблизно в 3,6 раз то при 10 К це падіння становить лише у 1,4 раз. Це вказує на скорочення довжини термалізації вільних носіїв заряду при зниженні температури.
- 2. Встановлено, що у випадку рентгенівського збудження наночастинок CaF₂ та SrF₂ зменшення залежності інтенсивності люмінесценції при зменшенні температури зумовлене двома факторами: скороченням довжини термалізації вільних носіїв заряду та зменшенням середньої довжини дифузії автолокалізованих екситонів.
- 3. Показано, що при зменшенні 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

гасіння люмінесценції запропоновано модель автолокалізованих екситонів у наночастинках, яка враховує процеси дифузії екситонів в об'ємі наночастинок та їхню взаємодію з поверхневими дефектами. Підгонка експериментальних кривих кінетики отриманим співвідношенням дозволяє, при наявності розподілу наночастинок за розміром, отримати оцінку середньої дифузії довжини автолокалізірованних екситонів. Використовуючи дану модель, можна розрахувати розподіл наночастинок за розмірами, якщо для матеріалу відомо значення довжини дифузії автолокалізованих екситонів.

- 4. Використовуючи запропоновану дифузійну модель, у роботі оцінено, що довжина дифузії автолокалізованих екситонів у наночастинках CaF₂ та SrF₂ становить в межах 13-17 нм та 15-20 нм, відповідно. Застосування дифузійної моделі до остовно-валентної люмінесценції наночастинок BaF₂ дозволило оцінити довжину дифузії остовних дірок 5*p*Ba як 3 нм.
- 5. Встановлено наявність екситонного механізму збудження люмінесценції іонів Eu²⁺ у наночастинках CaF₂:Eu. Максимальний світловихід рентгенолюмінесценції нанолюмінофорів CaF₂:Eu у смузі випромінювання іонів Eu²⁺ простежувався для наночастинок із розміром 37–44 нм. У наночастинках CaF₂:Eu із середнім розміром 50 нм виявлено перетворення зарядового стану Eu³⁺→Eu²⁺ під впливом тривалого рентгенівського опромінення. Таке перетворення малоефективне у нанонаночастинках з розміром зерна 140 нм і відсутнє для розміру зерна 20 нм.
- 6. Встановлено, що у наночастинках SrF₂:Се (1 моль%) наявні смуги люмінесценції як одиничних домішкових церієвим центрів так і смуги випромінювання кластерів типу CeF₃, що вказує на часткову агрегатизацію домішкових іонів Ce³⁺ в процесі синтезу наночастинок методом осадження з розчину. У випадку рентгенівського збудження інтенсивність люмінесценції різко спадає при зменшенні розмірів наночастинок, що зумовлено втратами енергії на етапі міграції

електронних збуджень. Оцінений мінімальний розмір наночастинок SrF₂:Се, які ще володіють відносно інтенсивною рентгенолюмінесценцією, становить 65 нм.

- 7. З'ясовано експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO₄: Еu від їхнього розміру в діапазоні середніх розмірів від 8 до 16 нм. Різке зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок при рентгенівському збудженні викликано втратами енергії на етапі термалізації електронів. У випадку, якщо довжина термалізації перевищує розмір наночастинок, їхня рекомбінаційна люмінесценція сильно погашена.
- 8. Запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності люмінесценції при рентгенівському збудженні для наночастинок YVO₄: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, із якого оцінено, що їхня середня довжина термалізації в YVO₄ становить близько 6 нм.
- 9. Розрахована теоретична залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, яка враховує втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду, дозволила оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок YVO₄:Eu, які при цьому володіють інтенсивною рентгенолюмінесценцією, як 27 нм. Наночастинки із більшими за даний розмір можуть бути запропоновані для використання як наносцинтилятори або компоненти композитних полімер-неорганічних сцинтиляційних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

- Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V., Vasil'ev, A.N., Voloshinovskii, A.S.: Relaxation of electronic excitations in CaF₂ nanoparticles. J. Appl. Phys. 112, 024325 (2012). doi:10.1063/1.4739488
- 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 BaF₂ nanoparticles. J. Appl. Phys. 114, 194306 (2013). doi:10.1063/1.4831953
- 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 (2016). doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.010
- Vistovskyy, V., Malyi, T., Vas'kiv, A., Chylii, M., Mitina, N., Zaichenko, A., Gektin, A., Voloshinovskii, A.: Luminescent properties of LuPO₄-Pr and LuPO₄-Eu nanoparticles. J. Lumin. 179, 527–532 (2016). doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.064
- Vistovskyy, V., Mitina, N., Shapoval, A., Malyy, T., Gektin, A., Konstantinova, T., Voloshinovskii, A., Zaichenko, A.: Luminescence properties of LaPO₄-Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template. B: Optical Materials. pp 2066–2070 (2012)
- Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, 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)

- Demkiv, T., Chylii, M., Vistovskyy, 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
- Chylii, M., Malyi, T., Vistovskyy, 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)
- Chylii, M., Demkiv, T., Vistovskyy, 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
- 10. Чилій, М., Вістовський, В.: Гасіння рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ та CaF₂ в рамках дифузійної моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2018», Львів, Україна, Травень 15 (2018)
- 11. Чилій, М., Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Волошиновський, А.: Рентгенолюмінесценція наночастинок Ва-, Са-, SrF₂ за низьких температур. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання», Харків, Україна, Вересень 10 (2017)
- Chylii, M., Vistovskyy, 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)
- 13. Чилій, М., Жишкович, А., Васьків, А., Вістовський, В., Демків, Т., Волошиновський, А.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се

різного розміру. Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 55–66 (2016)

- 14. Чилій, М., Стефанишин, А., Вістовський, В.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2017», Львів, Україна, Травень 16 (2017)
- 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
- 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, 1301 (2018). doi:10.30970/jps.22.1301
- 17. Frenkel, J.: On the transformation of light into heat in solids. i. Phys. Rev. 37, 17–44 (1931). doi:10.1103/PhysRev.37.17
- Wannier, G.H.: The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. Phys. Rev. 52, 191–197 (1937). doi:10.1103/PhysRev.52.191
- Парфианович, И.А., Саломатов, В.Н.: Люминесценция кристаллов.
 Издательство ИГУ, Иркутск
- Castner, T.G., Känzig, W.: The electronic structure of V-centers. J. Phys. Chem. Solids. 3, 178–195 (1957). doi:10.1016/0022-3697(57)90023-9
- 21. Birowosuto, M.D.: Novel gamma-ray and thermal-neutron scintillators: search for high-light-yield and fast-response materials. (2008)
- Куусман, И.Л., Лийдья, Г.Г., Лущик, Ч.Б.: Люминесценция свободных и автолокализированих экситонов в ионных кристаллах. Тр ИФ АН ЭССР. 46, 5–80 (1976)
- Sumi, A., Toyozawa, Y.: Discontinuity in the Polaron Ground State. J. Phys. Soc. Jpn. 35, 137–145 (1973). doi:10.1143/JPSJ.35.137

- Куусман, И.Л., Лущик, Ч.Б.: Собственная люминесценция ионных кристаллов с автолокализирующимися экситонами. Изв АН СССР Сер Физ. 40, 1785–1791 (1976)
- 25. van Loef, E.: Halide Scintillators, (2003)
- 26. van Loef, E.V.D., Dorenbos, P., van Eijk, C.W.E., Krämer, K.W., Güdel, H.U.: Properties and mechanism of scintillation in LuCl₃:Ce³⁺ and LuBr₃:Ce³⁺ crystals. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 496, 138–145 (2003). doi:10.1016/S0168-9002(02)01634-0
- Шендрик, Р.Ю.: Введение в физику сцинтилляторов. Часть 1. Серия Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Изд-во ИГУ, Иркутск (2013)
- Hayes, W., Lambourn, R.F., Stott, J.P.: H centres in alkaline-earth fluorides.
 J. Phys. C Solid State Phys. 7, 2429–2433 (1974). doi:10.1088/0022-3719/7/14/007
- Sumi, H.: Exciton-Phonon Interaction in the Coherent Potential Approximation with Application to Optical Spectra. J. Phys. Soc. Jpn. 32, 616–628 (1972). doi:10.1143/JPSJ.32.616
- Wakita, S., Suzuki, Y., Hirai, M.: Luminescence Quenching Due to the Dynamical Nonradiative Transition of F Center in KI Crystal. J. Phys. Soc. Jpn. 50, 2781–2782 (1981). doi:10.1143/JPSJ.50.2781
- Каск, П.. А., Кинк, Р.А., Лийдья, Г.Г., Соовик, Т.А.: Вероятности излучательных и безизлучательных переходов (V_k+e⁻)-центров в КІ. Опт И Спектр. 37, 942–948 (1974)
- 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
- Onodera, Y., Toyozawa, Y.: Excitons in Alkali Halides. J. Phys. Soc. Jpn. 22, 833–844 (1967). doi:10.1143/JPSJ.22.833
- 34. Лущик, Ч.Б., Лущик, А.Ч.: Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.:Наука, Москва (1989)

- Anger, H.O.: Scintillation Camera With Multichannel Collimators. J. Nucl. Med. Off. Publ. Soc. Nucl. Med. 5, 515–531 (1964)
- Milinchuk, V.K., Bolbit, N.M., Klinshpont, E.R., Tupikov, V.I., Zhdanov, G.S., Taraban, S.B., Shelukhov, I.P., Smoljanskii, A.S.: Radiation-induced chemical processes in polystyrene scintillators. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 151, 457–461 (1999). doi:10.1016/S0168-583X(99)00096-8
- Artikov, A., Budagov, J., Chirikov-Zorin, I., Chokheli, D., Lyablin, M., Bellettini, G., Menzione, A., Tokar, S., Giokaris, N., Manousakis-Katsikakis, A.: Properties of the Ukraine polystyrene-based plastic scintillator UPS 923A. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 555, 125–131 (2005). doi:10.1016/j.nima.2005.09.021
- Broggio, D., Barillon, R., Jung, J.M., Yasuda, N., Yamauchi, T., Kitamura, H., Bischoff, P.: Polyvinyltoluene scintillators for relative ion dosimetry: An investigation with Helium, Carbon and Neon beams. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 254, 3–9 (2007). doi:10.1016/j.nimb.2006.09.009
- 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, 044507 (2009). doi:10.1063/1.3081651
- Rodnyi, P.A.: Physical Processes in Inorganic Scintillators. CRC Press, Boca Raton, FL (1997)
- 41. Lecoq, P., Gektin, A., Korzhik, M.: Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer International Publishing, Cham (2017)
- Kirm, M., Nagirnyi, V., Feldbach, E., De Grazia, M., Carre, B., Merdji, H., Guizard, S., Geoffroy, G., Gaudin, J., Fedorov, N., Martin, P., Vasil'Ev, A., Belsky, A.: Exciton-exciton interactions in CdWO₄ irradiated by intense femtosecond vacuum ultraviolet pulses. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 79, (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.233103

- Васильев, А.Н., Михайлин, В.В.: Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть 2. Вторичные процессы: Учебное пособие. -Москва (2010)
- 44. Vasil'ev, A.N.: Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure. B: Proceedings of The Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. pp 43–52. Faculty of Physics, Moscow State University Moscow (2000)
- Vasil'ev, A.N.: From Luminescence Non-Linearity to Scintillation Non-Proportionality. IEEE Trans. Nucl. Sci. 55, 1054–1061 (2008). doi:10.1109/TNS.2007.914367
- Moser, S.W., Harder, W.F., Hurlbut, C.R., Kusner, M.R.: Principles and practice of plastic scintillator design. Radiat. Phys. Chem. 41, 31–36 (1993). doi:10.1016/0969-806X(93)90039-W
- 47. Abe, F., Amidei, D., Apollinari, G., Ascoli, G., Atac, M., Auchincloss, P., Baden, A.R., Barbaro-Galtieri, A., Barnes, V.E., Barsotti, E., Bedeschi, F., Belforte, S., Bellettini, G., Bellinger, J., Bensinger, J., Beretvas, A., Berge, P.: The CDF detector: an overview. Nucl. Inst Methods Phys. Res. A. 271, 387–403 (1988). doi:10.1016/0168-9002(88)90298-7
- Lempicki, A., Wojtowicz, A.J.: Fundamental limitations of scintillators. J. Lumin. 60, 942–947 (1994). doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(94)90317-4
- 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. Rep. 61, 886–896 (2016). doi:10.1134/S1063774516060043
- Van Eijk, C.W.E.: Development of inorganic scintillators. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 392, 285–290 (1997). doi:10.1016/S0168-9002(97)00239-8

- Ritchie, R.H., Tung, C.J., Anderson, V.E., Ashley, J.C.: Electron Slowing-Down Spectra in Solids. Radiat. Res. 64, 181–204 (1975)
- 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
- 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
- 54. Vāle, G.: Energy transfer from colour centres to the dopant in alkali halides.
 J. Lumin. 72–74, 726–728 (1997). doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00427-9
- 55. Алукер, Э.Д., Лусис, Д.Ю., Чернов, С.А.: Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочногалоидных кристаллов. Рига : Зинатне, Рига (1979)
- NOUAILHAT, A., MERCIER, E., GUILLOT, G.: EXCITON-DEFECT INTERACTION IN THE ALKALI HALIDES. J. Phys. Colloq. 37, C7-492-C7-494 (1976). doi:10.1051/jphyscol:19767111
- Blasse, G., Grabmaeir, B.: Luminescent materials. Ed Spinger-Verl.- N. Y. Berl. (1994). doi:10.1016/j.optmat.2004.10.021
- Vasil'ev, A.N.: Final Stages of Inelastic Electron Scattering in Insulators. Mater. Sci. Forum. 239–241, 235–240 (1997). doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.239-241.235
- Setyawan, W., Curtarolo, S.: High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. Comput. Mater. Sci. 49, 299–312 (2010). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010
- Бусев, А.И.: Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. УрО РАН, Екатеринбург (1998)
- 61. Derenzo, S.E., Weber, M.J., Bourret-Courchesne, E., Klintenberg, M.K.: The quest for the ideal inorganic scintillator. B: Nuclear Instruments and Methods

in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. pp 111–117 (2003)

- 62. 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
- 63. Blasse, G.: Scintillator materials. Chem. Mater. 6, 1465–1475 (1994). doi:10.1021/cm00045a002
- Moses, W.W.: Current trends in scintillator detectors and materials. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 487, 123–128 (2002). doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00955-5
- Ludwig, G.W.: X-Ray Efficiency of Powder Phosphors. J. Electrochem. Soc. 118, 1152 (1971). doi:10.1149/1.2408271
- Knüpfer, W., Hell, E., Mattern, D.: Novel X-ray detectors for medical imaging. Nucl. Phys. B - Proc. Suppl. 78, 610–615 (1999). doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5632(99)00613-1
- D'Ambrosio, C., Gys, T., Leutz, H., Puertolas, D.: Particle tracking with scintillating fibers. IEEE Trans. Nucl. Sci. 43, 2115–2127 (1996). doi:10.1109/23.502305
- Anfre, P., Dujardin, C., Fourmigue, J.-M., Hautefeuille, B., Lebbou, K., Pedrini, C., Perrodin, D., Tillement, O.: Evaluation of Fiber-Shaped LYSO for Double Readout Gamma Photon Detection. IEEE Trans. Nucl. Sci. 54, 391–397 (2007). doi:10.1109/TNS.2007.892942
- Bray, G.A.: A simple efficient liquid scintillator for counting aqueous solutions in a liquid scintillation counter. Anal. Biochem. 1, 279–285 (1960). doi:http://dx.doi.org/10.1016/0003-2697(60)90025-7
- Zheng, J., Nicovich, P.R., Dickson, R.M.: Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots. Annu. Rev. Phys. Chem. 58, 409–431 (2007). doi:10.1146/annurev.physchem.58.032806.104546

- Kulakovich, O., Strekal, N., Yaroshevich, A., Maskevich, S., Gaponenko, S., Nabiev, I., Woggon, U., Artemyev, M.: Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. Nano Lett. 2, 1449–1452 (2002). doi:10.1021/nl025819k
- Kittel, C., Holcomb, D.F.: Introduction to Solid State Physics. Am. J. Phys. 35, 547–548 (1967). doi:10.1119/1.1974177
- Ledoux, G., Gong, J., Huisken, F., Guillois, O., Reynaud, C.: Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. Appl. Phys. Lett. 80, 4834–4836 (2002). doi:10.1063/1.1485302
- Alivisatos, A.P.: Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science. 271, 933–937 (1996). doi:10.1126/science.271.5251.933
- 75. Nakazawa, E.: Fundamentals of Phosphors. CRC Press (2006)
- 76. Winterer, M., Nitsche, R., Hahn, H.: Local structure in nanocrystalline ZrO₂ and Y₂O₃ by EXAFS. Nanostructured Mater. 9, 397–400 (1997). doi:10.1016/S0965-9773(97)00092-5
- 77. Tissue, B.M., Bihari, B.: Lanthanide Luminescence as a Probe of Nanocrystalline Materials. J. Fluoresc. 8, 289–294 (1998). doi:10.1023/A:1020508112078
- Mercier, B., Ledoux, G., Dujardin, C., Nicolas, D., Masenelli, B., Mélinon,
 P., Bergeret, G.: Quantum confinement effect on Gd₂O₃ clusters. J. Chem.
 Phys. 126, 44507–44507 (2007). doi:10.1063/1.2431366
- Tanner, P.A., Fu, L., Cheng, B.-M.: Spectral Band Shifts in the Electronic Spectra of Rare Earth Sesquioxide Nanomaterials Doped with Europium. J. Phys. Chem. C. 113, 10773–10779 (2009). doi:10.1021/jp901639m
- Buffat, P., Borel, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys Rev A. 13, 2287–2298 (1976). doi:10.1103/PhysRevA.13.2287

- Nicolas, D., Masenelli, B., Mélinon, P., Bernstein, E., Dujardin, C., Ledoux, G., Esnouf, C.: Structural transition in rare earth oxide clusters. J. Chem. Phys. 125, 171104 (2006). doi:10.1063/1.2390693
- 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
- Bensalah, A., Mortier, M., Patriarche, G., Gredin, P., Vivien, D.: Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles. J. Solid State Chem. 179, 2636–2644 (2006). doi:10.1016/j.jssc.2006.05.011
- Flores-Gonzalez, M.A., Ledoux, G., Roux, S., Lebbou, K., Perriat, P., Tillement, O.: Preparing nanometer scaled Tb-doped Y₂O₃ luminescent powders by the polyol method. J. Solid State Chem. 178, 989–997 (2005). doi:10.1016/j.jssc.2004.10.029
- 85. Dujardin, C., Amans, D., Belsky, A., Chaput, F., Ledoux, G., Pillonnet, A.: Luminescence and scintillation properties at the nanoscale, (2010)
- 86. Bol, A.A., Meijerink, A.: Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline ZnS:Mn²⁺. 1. Surface Passivation and Mn²⁺ Concentration.
 J. Phys. Chem. B. 105, 10197–10202 (2001). doi:10.1021/jp0107560
- Viswanatha, R., Sapra, S., Satpati, B., Satyam, P. V, Dev, B.N., Sarma, D.D.: Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. J Mater Chem. 14, 661–668 (2004). doi:10.1039/B310404D
- Nanda, K.K., Kruis, F.E., Fissan, H., Behera, S.N.: Effective mass approximation for two extreme semiconductors: Band gap of PbS and CuBr nanoparticles. J. Appl. Phys. 95, 5035–5041 (2004). doi:10.1063/1.1691184
- Canham, L.T.: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl. Phys. Lett. 57, 1046–1048 (1990). doi:10.1063/1.103561

- Lehmann, V., Gösele, U.: Porous silicon formation: A quantum wire effect. Appl. Phys. Lett. 58, 856–858 (1991). doi:10.1063/1.104512
- Rama Krishna, M. V., Friesner, R.A.: Quantum confinement effects in semiconductor clusters. J. Chem. Phys. 95, 8309–8322 (1991). doi:10.1063/1.461258
- Amans, D., Callard, S., Gagnaire, A., Joseph, J., Ledoux, G., Huisken, F.: Ellipsometric study of silicon nanocrystal optical constants. J. Appl. Phys. 93, 4173–4179 (2003). doi:10.1063/1.1538344
- 93. Rinnerbauer, V., Hingerl, K., Kovalenko, M., Heiss, W.: Quantum confinement in layer-by-layer deposited colloidal HgTe nanocrystals determined by spectroscopic ellipsometry. Appl. Surf. Sci. 254, 291–294 (2007). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.101
- Trani, F., Ninno, D., Iadonisi, G.: Tight-binding formulation of the dielectric response in semiconductor nanocrystals. Phys. Rev. B. 76, 085326 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.76.085326
- 95. Liu, G.K., Chen, X.Y., Zhuang, H.Z., Li, S., Niedbala, R.S.: Confinement of electron–phonon interaction on luminescence dynamics in nanophosphors of Er³⁺:Y₂O₂S. J. Solid State Chem. 171, 123–132 (2003). doi:10.1016/S0022-4596(02)00195-0
- 96. Paillard, V., Puech, P., Laguna, M.A., Carles, R., Kohn, B., Huisken, F.: Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. J. Appl. Phys. 86, 1921–1924 (1999). doi:10.1063/1.370988
- 97. Kovalev, D., Heckler, H., Ben-Chorin, M., Polisski, G., Schwartzkopff, M., Koch, F.: Breakdown of the \$k\$-Conservation Rule in Si Nanocrystals. Phys Rev Lett. 81, 2803–2806 (1998). doi:10.1103/PhysRevLett.81.2803
- Wuister, S.F., de Mello Donegá, C., Meijerink, A.: Local-field effects on the spontaneous emission rate of CdTe and CdSe quantum dots in dielectric media. J. Chem. Phys. 121, 4310–4315 (2004). doi:10.1063/1.1773154

- Lamouche, G., Lavallard, P., Gacoin, T.: Optical properties of dye molecules as a function of the surrounding dielectric medium. Phys Rev A. 59, 4668– 4674 (1999). doi:10.1103/PhysRevA.59.4668
- Meltzer, R.S., Feofilov, S.P., Tissue, B., Yuan, H.B.: Dependence of fluorescence lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺nanoparticles on the surrounding medium. Phys. Rev. B. 60, R14012–R14015 (1999). doi:10.1103/PhysRevB.60.R14012
- 101. Dolgaleva, K., Boyd, R.W., Milonni, P.W.: Influence of local-field effects on the radiative lifetime of liquid suspensions of Nd:YAG nanoparticles. J Opt Soc Am B. 24, 516–521 (2007). doi:10.1364/JOSAB.24.000516
- 102. Cooke, D.W., Lee, J.-K., Bennett, B.L., Groves, J.R., Jacobsohn, L.G., McKigney, E.A., Muenchausen, R.E., Nastasi, M., Sickafus, K.E., Tang, M., Valdez, J.A., Kim, J.-Y., Hong, K.S.: Luminescent properties and reduced dimensional of behavior hydrothermally prepared Y₂SiO₅:Ce Phys. 88. 103108-103108 nanophosphors. Lett. (2006).Appl. doi:10.1063/1.2183737
- 103. Sugawara, E., Nikaido, H.: Properties of AdeABC and AdeIJK efflux systems of Acinetobacter baumannii compared with those of the AcrAB-TolC system of Escherichia coli. Antimicrob. Agents Chemother. 58, 7250– 7 (2014). doi:10.1128/AAC.03728-14
- 104. Shionoya, S., Yen, W.: Phosphor Handbook. CRC Press, New York (1998)
- Dieke, G.H., Satten, R.A.: Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Am. J. Phys. 38, 399–400 (1970). doi:10.1119/1.1976350
- 106. Hänninen, P., Härmä, H.: Lanthanide Luminescence. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011)
- 107. Liao, Y., Zhan, Y., Chen, N., Du, G.: Effect of Sr²⁺ doping on the luminescence properties of YVO₄:Eu³⁺,Sr²⁺ particles prepared by a solvothermal method. J. Sol-Gel Sci. Technol. 65, 353–358 (2013). doi:10.1007/s10971-012-2943-z

- 108. Chen, Y.-C., Huang, S.-C., Wang, Y.-K., Liu, Y.-T., Wu, T.-K., Chen, T.-M.: Ligand-Functionalization of BPEI-Coated YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ Nanophosphors for Tumor-Cell-Targeted Imaging Applications. Chem. Asian J. 8, 2652–2659 (2013). doi:10.1002/asia.201300570
- 109. Zimmerer, G.: SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation. Radiat. Meas. 42, 859–864 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.050
- 110. Zhurakovskii, A.P.: Luminescence of AH crystals on excitation by ultrasoft x-ray synchrotron radiation. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 261, 144–147 (1987). doi:10.1016/0168-9002(87)90583-3
- 111. 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. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 579, 15–18 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.004
- 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
- J.Becker, M.K., V.N. Kolobano. [et al. .: Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals. Electrochem. Soc. Proc. 98–25, 415–420 (1998)
- 114. 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. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 261, 158–160 (1987). doi:10.1016/0168-9002(87)90588-2

- 115. Dujardin, C., Pedrini, C., Garnier, N., Belsky, A., Lebbou, K., M. Ko, J., Fukuda, T.: Spectroscopic properties of CeF₃ and LuF₃:Ce³⁺ thin films grown by molecular beam epitaxy. Opt. Mater. 16, 69–76 (2001). doi:10.1016/S0925-3467(00)00061-6
- 116. Voloshinovskii, A., Myagkota, S., Gloskovskii, A., Zazubovich, S.: Luminescence of CsPbCl₃ nanocrystals dispersed in a CsCl crystal under high-energy excitation. Phys. Status Solidi B. 225, 257–264 (2001). doi:10.1002/(SICI)1521-3951(200105)225:1<257::AID-PSSB257>3.0.CO;2-H
- 117. Родный, П.А., Ершов, Н.Н., Захаров, Н.Г.: Спектрально-кинетическое исследование характеристик собственной люминесценции кристаллов типа флюорита. Опт И Спектр. 53, 89–93 (1982)
- Vistovskyy, V., Malyy, T., Pushak, A., Vas'Kiv, A., Shapoval, A., Mitina, N., Gektin, A., Zaichenko, A., Voloshinovskii, A.: Luminescence and scintillation properties of LuPO₄-Ce nanoparticles. J. Lumin. 145, 232–236 (2014)
- 119. Stryganyuk, G., Trots, D.M., Voloshinovskii, A., Shalapska, T., Zakordonskiy, V., Vistovskyy, V., Pidzyrailo, M., Zimmerer, G.: Luminescence of Ce³⁺ doped LaPO₄ nanophosphors upon Ce³⁺ 4f-5d and band-to-band excitation. J. Lumin. 128, 355–360 (2008)
- Belsky, A.N., Krupa, J.C.: Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. Displays. 19, 185–196 (1999). doi:10.1016/S0141-9382(98)00049-3
- 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
- 122. Латыпов, А.Ф.: Численные методы решения линейных интегральных уравнений Фредгольма и Вольтерра 1-го рода. В: Международная конференция «Обратные и некорректные задачи математической

физики», посвященная 75-летию академика М.М.Лаврентьева, 20-25 августа 2007 г., Новосибирск, Россия (2007)

- 123. Kuo, H.: 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
- 124. 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)
- 125. Головин, А.В., Захаров, М.С., Родный, П.А.: Механизм коротковолновой люминесценции фторида бария. Оптика И Спектроскопия. 65, 176–180 (1988)
- 126. Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Чилій, М., Гевик, В., Сиротюк, С., Васьків, А., Жишкович, А., Волошиновський, А.: Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок MeF₂ (Me = Ba , Ca , Sr). Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 48–63 (2015)
- 127. 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
- 128. 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
- 129. Kirikova, N.Y., Makhov, V.N.: Simulation of cross-luminescence excitation spectra of BaF₂ and CsBr crystals. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 359, 354–356 (1995). doi:10.1016/0168-9002(94)01384-5
- 130. http://www.fluortools.com/software/decayfit

- Shendrik, R., Radzhabov, E.A., Nepomnyashchikh, A.I.: Scintillation properties of pure and Ce³⁺-doped SrF₂ crystals. Radiat. Meas. 56, 58–61 (2013). doi:10.1016/j.radmeas.2013.01.054
- 132. crystals.saint-gobain.com, www.crystals.saint-gobain.com/products/caf2calcium-fluoride
- 133. Pandey, C., Dhopte, S.M., Muthal, P.L., Kondawar, V.K., Moharil, S.V.: Eu³⁺ ↔ Eu²⁺ redox reactions in bulk and nano CaF₂:Eu. Radiat. Eff. Defects Solids. 162, 651–658 (2007). doi:10.1080/10420150701197547
- 134. Zhyshkovych, A.V., Vistovskyy, V., Mitina, N., Zaichenko, A., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.: Intrinsic and impurity luminescence of CaF₂, CaF₂:Eu²⁺ and CaF₂:Eu³⁺ nano-particles at high energy excitation. Funct. Mater. 21, 10–14 (2014). doi:http://dx.doi.org/10.15407/fm21.01.010
- 135. Secu, M., Secu, C.E., Ghica, C.: Eu³⁺-doped CaF₂ nanocrystals in sol–gel derived glass–ceramics. Opt. Mater. 33, 613–617 (2011). doi:https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.11.016
- 136. Hamers, R.J., Wietfeldt, J.R., Wright, J.C.: Defect chemistry in CaF₂:Eu³⁺.
 J. Chem. Phys. 77, 683–692 (1982). doi:10.1063/1.443882
- 137. Antonyak, O.T., Vistovskyy, V.V., Zhyshkovych, A.V., Kravchuk, I.M.: Defect luminescence in CaF₂ nanoparticles. J. Lumin. 167, 249–253 (2015). doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.041
- 138. Bessiere, A., Dorenbos, P., Eijk, C.W.E. van, Krämer, K.W., Güdel, H.U., Donega, C. de M., Meijerink, A.: Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound LaI₃:Ce³⁺. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 537, 22–26 (2005). doi:https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.07.224
- Rodnyi, P.A., Ershow, N.N., Zacharov, N.G.: Spectral-kinetic study of the intrinsic-luminescence characteristics of a fluorite-type crysta. Opt Spectrosc. 53, 89-93 (in Russian) (1982)
- 140. Agafonov, A.V., Rodnyi, P.A.: Kinetics of excitonic luminescence in fluorite-type crystals. Sov. Phys. Solid State. 25, (1983)

- 141. Kalder, K.A., Malysheva, A.F.: Excitonic and electron-hole processes in crystalophosphores based on CaF₂ and SrF₂. Opt. Spectrosc. 31, (1971)
- 142. Rodnyi, P.A.: Effect of anomalous kinetics Eu²⁺ luminescence in CaF₂
 crystal. Opt. Spectrosc. 41, (1976)
- 143. Rodnyi, P.A.: Energy transfer to emission centers in CaF₂:Eu²⁺ crystals.
 Opt. Spectrosc. 42, (1977)
- 144. Radzhabov, E., Nepomnyaschikh, A.: Comparison of Ce^{3+} and Pr^{3+} activators in alkaline-earth fluoride crystals. 11–14 (2012)
- 145. Stryganyuk, G.B., Vistovskyy, V.V., Zakordonskiy, V., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of LaF₃-Ce nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2009)
- 146. Radzhabov, E.A., Nepomnyashchikh, A.I.: Slow components of decay in Ce-doped fluoride crystals. B: Proceedings of The Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT 1999). pp 357–362 (1999)
- 147. Zhang, C., Hou, Z., Chai, R., Cheng, Z., Xu, Z., Li, C., Huang, L., Lin, J.: Mesoporous SrF₂ and SrF₂:Ln ³⁺ (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) Hierarchical Microspheres: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties. J. Phys. Chem. C. 114, 6928–6936 (2010). doi:10.1021/jp911775z
- 148. Sun, Z., Li, Y., Zhang, X., Yao, M., Ma, L., Chen, W.: Luminescence and Energy Transfer in Water Soluble CeF₃ and CeF₃:Tb³⁺ Nanoparticles. J. Nanosci. Nanotechnol. 9, 6283–6291 (2009). doi:10.1166/jnn.2009.1821
- 149. Yagoub, M., Swart, H., Noto, L., Bergman, P., Coetsee, E.: Surface Characterization and Photoluminescence Properties of Ce³⁺,Eu Co-Doped SrF₂ Nanophosphor. Materials. 8, 2361–2375 (2015). doi:10.3390/ma8052361
- 150. Wojtowicz, a. J., Glodo, J., Drozdowski, W., Przegietka, K.R.: Electron traps and scintillation mechanism in YAlO₃:Ce and LuAlO₃:Ce scintillators. J. Lumin. 79, 275–291 (1998). doi:10.1016/S0022-2313(98)00039-8

- Brecher, C., Samelson, H., Lempicki, A., Riley, R., Peters, T.: Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu³⁺ in YVO₄. Phys Rev. 155, 178– 187 (1967). doi:10.1103/PhysRev.155.178
- 152. Hsu, C., C. Powell, R.: Energy Transfer in Europium-Doped Yttrium Vanadate Crystals. J. Lumin. 10, 273–293 (1975)
- Shirmane, L., Feldmann, C., Pankratov, V.: Comparing the luminescence processes of YVO₄:Eu and core-shell YVO₄@YF₃ nanocrystals with bulk-YVO4:Eu. Phys. B Condens. Matter. 504, 80–85 (2017). doi:https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.007
- 154. LeBret, J.: Defect characterization of Yttrium Orthovanadate, http://hdl.handle.net/2376/175, (2004)
- 155. http://www.surfacenet.de/yttrium-vanadate-yvo4.html, http://www.surfacenet.de/yttrium-vanadate-yvo4.html
- 156. Kumar Mahata, M., Koppe, T., Kumar, K., Hofsäss, H., Vetter, U.: Demonstration of Temperature Dependent Energy Migration in Dual-Mode YVO₄: Ho³⁺/Yb³⁺ Nanocrystals for Low Temperature Thermometry. Sci. Rep. 6, 36342 (2016)
- 157. Blöchl, P.E.: Projector augmented-wave method. Phys Rev B. 50, 17953– 17979 (1994). doi:10.1103/PhysRevB.50.17953
- 158. 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
- 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
- Novak, P., Kunes, J., Chaput, L., Pickett, W.: Exact exchange for correlated electrons. Phys. Status Solidi B. 243, 563–572 (2006)
- 161. Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K., Novák, P.: Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to

transition-metal monoxides. Phys Rev B. 74, 155108 (2006). doi:10.1103/PhysRevB.74.155108

- 162. 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. 80, 235109 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.235109
- 163. Tackett, A.R., Holzwarth, N.A.W., Matthews, G.E.: A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part II: pwpaw for periodic solids in a plane wave basis. Comput. Phys. Commun. 135, 348–376 (2001). doi:https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00241-1
- 164. 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:https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007
- 165. Gonze, X., Jollet, F., Araujo, F.A., Adams, D., Amadon, B., Applencourt, T., Audouze, C., Beuken, J.-M., Bieder, J., Bokhanchuk, A., Bousquet, E., Martins, C., Oliveira, M.J.T., Poncé, S., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanese, G.-M., Romero, A.H., Rousseau, B., Rubel, O., Shukri, A.A., Stankovski, M., Torrent, M., Setten, M.J.V., Troeye, B.V., 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:https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003
- 166. de Boor, C.: A Practical Guide to Spline. (1978)

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, 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)
- Чилій, М., Жишкович, А., Васьків, А., Вістовський, В., Демків, Т., Волошиновський, А.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Вісник Львівського Університету Серія Фізична. 55–66 (2016)
- Demkiv, T., Chylii, M., Vistovskyy, 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
- Чилій, М., Стефанишин, А., Вістовський, В.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2017», Львів, Україна, Травень 16 (2017)
- Chylii, M., Malyi, T., Vistovskyy, 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)
- Чилій, М., Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Волошиновський, А.: Рентгенолюмінесценція наночастинок Ва-, Са-, SrF₂ за низьких температур. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання», Харків, Україна, Вересень 10 (2017)

- Chylii, M., Vistovskyy, 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).
- 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
- Chylii, M., Demkiv, T., Vistovskyy, 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
- 10.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 YVO₄ :Eu. J. Phys. Stud. 22, 1301 (2018). doi:10.30970/jps.22.1301
- 11.Чилій, М., Вістовський, В.: Гасіння рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ та CaF₂ в рамках дифузійної моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2018», Львів, Україна, Травень 15 (2018)

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- Чилій, М., Стефанишин, А., Вістовський, В.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF₂:Се різного розміру. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика - 2017», Львів, Україна, Травень 16 (2017). – усна доповідь.
- Chylii, M., Malyi, T., Vistovskyy, 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) – стендова доповідь.
- Чилій, М., Вістовський, В., Чорнодольський, Я., Волошиновський, А.: Рентгенолюмінесценція наночастинок Ва-, Са-, SrF₂ за низьких температур. Міжнародна школа-семінар «Сцинтиляційні процеси і матеріали для реєстрації іонізуючого випромінювання», Харків, Україна, Вересень 10 (2017) – заочна участь.
- Chylii, M., Vistovskyy, 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). – усна доповідь.
- 5. Чилій, М., Вістовський, В.: Гасіння рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF₂ та CaF₂ в рамках дифузійної моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика 2018», Львів, Україна, Травень 15 (2018). усна доповідь.

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівникові, доктору фізико-математичних наук, доценту Вістовському Віталію Володимировичу та доктору фізико-математичних наук, професору Волошиновському Анатолію Степановичу за цінні наукові поради, настанови, чисельні поради, постійний інтерес до роботи та всебічну підтримку.

Особлива подяка молодим колегам: кандидату фізико-математичних наук, старшому науковому співробітнику Малому Тарасу Сергійовичу, кандидату фізико-математичних наук, науковому співробітнику Жишковичу Андрію Володимировичу та кандидату фізико-математичних наук, науковому співробітнику Галяткіну Олександру Олександровичу за допомогу у проведені синтезу зразків, експериментів, вимірювань та інформативній підтримці.

За постійну допомогу, консультації, цінні поради та підтримку в написанні дисертаційної роботи висловлюю щиру подяку усім працівникам кафедри експериментальної фізики.