Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

Галяткін Олександр Олександрович

УДК 535.37

Взаємодія іонізуючого випромінювання з композитами на основі полімерів і мікро- та нановключень

Спеціальність 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

ДИСЕРТАЦІЯ
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Демків Тарас Михайлович,
кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри загальної фізики
Львівського національного
університету імені Івана Франка

Львів – 2017

Зміст

Перелік умовних скорочень 4
Вступ 5
Розділ 1. Фізика сцинтиляційного процесу 13
1.1. Фізичний механізм сцинтиляційного процесу в неорганічних сцинтиляторах 16
1.1.1. Створення пари електрон-дірка 18
1.1.2. Збудження і емісія центрів люмінесценції 21
1.2. Взаємодія іонізуючого випромінювання з сцинтиляторами 25
1.2.1. Фотоефект 27
1.2.2. Комптон-ефект та утворення електрон-позитронної пари 29
1.3. Неорганічні наночастинки як наповнювачі полістирольної матриці 30
1.4. Механізм та характеристики сцинтиляційного процесу в полімерних сцинтиляторах 32
1.4.1. Теорія фотолюмінесценції молекулярних систем 33
1.4.2. Класифікація органічних сцинтиляторів 34
1.4.3. Явище сцинтиляції 35
1.4.4. Сцинтиляційні механізми 36
1.4.5. Первинні процеси 37
1.4.5.1. Збудження та іонізація 37
1.4.5.2. Первинна енергія збудження 38
1.4.6. Флуоресценції унітарних систем 39
1.4.7. Перенесення енергії та флуоресценція в бінарних системах 40
1.4.8. Перенесення енергії і флуоресценція в потрійних системах 43
1.4.9. Абсолютна сцинтиляційна ефективність 45
Висновки до розділу 1 46
Розділ 2. Об’єкти дослідження та методика експерименту 47
2.1. Методика синтезу наночастинок 47
2.2. Методики препарування композитних плівок 54
2.2.1. Методика хімічної гомогенізації з використанням розчинника (азеотропної суміші) з наступним його випаровуванням 54
2.2.2. Метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску 58
2.2.3. Комбінований метод виготовлення зразків полістирольних композитів. 59
2.2.4. Методика виготовлення провідних полімерних матеріалів з наночастинками 60
2.3. Методика вимірювань 63
2.3.1. Спектрально-кінетичні дослідження при імпульсному рентгенівському збудженні 63
2.3.2. Вимірювання електричних характеристик композитів 65
Висновки до розділу 2 66

Розділ 3. Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2 67
3.1. Люмінесцентно-кінетичні характеристики наночастинок BaF_2 при рентгенівському збудженні 67
3.2. Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2. 75
3.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками BaF_2 83
3.4. Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими неорганічними наночастинками BaF_2 88
3.5. Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, отриманих з використанням статичного тиску 90
3.6. Провідність композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2 95
Висновки до розділу 3 99
Розділ 4. Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками SrF_2 101
4.1. Люмінесцентно-кінетичні характеристики люмінесценції наночастинок SrF_2 при рентгенівському збудженні 101
4.2. Рентгенолюмінесценція полістирольного нанокомпозиту із вкрапленими частинками SrF_2 107
4.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками SrF_2 110
4.4. Моделювання швидкої компоненти нанокомпозиту 114
4.5. Провідність композитних зразків з наночастинками SrF_2 116
Висновки до розділу 4 118
Розділ 5. Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками $LaPO_4$ –Pr 120
5.1. Рентгенолюмінесценція наночастинок $LaPO_4$ – Pr 123
5.2. Люмінесценція полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$ – Pr 127
5.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками $LaPO_4$ – Pr 129
Висновки до розділу 5. 136
Основні результати та висновки 137
Список використаних джерел 139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЛЕ – автолокалізований екситон

АЛД – автолокалізована дірка

ОВЛ – остовно-валентна люмінесценція

ІВ – іонізуюче випромінювання

УФ – ультрафіолет

ФЕП – фотоелектронний помножувач

АЛД – автолокалізована дірка

ПС – пластиковий сцинтилятор

Вступ

Актуальність теми

Пластикові сцинтилятори, які мають високу швидкодію, значний світловий вихід і низьку вартість виготовлення широко використовують для реєстрації електронів, α-частинок, нейтронів тощо. Водночас кристалічні сцинтилятори ефективніші для реєстрації іонізуючого випромінювання через їх кращу порівняно з полімерними сцинтиляторами здатність до поглинання гамма- та рентгенівського випромінювання [1]. Перспективною є розробка органічних композитів на основі полімерних сцинтиляторів із вкрапленими неорганічними наночастинками, які б поєднували переваги полімерних і кристалічних сцинтиляторів. Наукові дослідження, що стосуються створення таких полімерних нанокомпозитів, можна згрупувати у три напрями.

Використання полімеру як матриці для наночастинок. У такому випадку сцинтиляційні параметри відтворюватимуть параметри неорганічних наночастинок. Інший підхід полягає в перенесенні енергії, нагромадженої полімерною матрицею, до вкраплених наночастинок [2]. Такі композити демонструють кращі часові характеристики, ніж характеристики, притаманні полістирольному сцинтилятору. Композит на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками ZnO демонструє рекордні часи швидкодії 0,5 нс [3]. Для цього композита енергія, поглинута полістирольною матрицею, безпосередньо передається до наночастинок ZnO за механізмом резонансного перенесення енергії, оскільки спектр випромінювання полістирольної матриці добре узгоджується з екситонним спектром поглинання ZnO.

Ще один підхід полягає в розробці композитів, у яких енергія наночастинок передається в полістирольну матрицю. Він особливо ефективний у випадку реєстрації гамма-, Х-квантів та нейтронів, оскільки завантаження полістирольної матриці наночастинками з іонами важких металів значно збільшує поглинальну здатність композита порівняно з

полістиролом без наночастинок. У цьому випадку одним з фізичних завдань, яке потребує вирішення, є вивчення механізму перенесення енергії, яка поглинається наночастинками, до полістирольної матриці. Саме вивченню цієї проблеми присвячена дисертаційна робота.

Для ефективного поглинання високоенергетичного (рентгенівського та гамма-) випромінювання матеріал повинен містити елементи з великим атомним номером *Z*. Органічні сцинтилятори на основі полістиролу, активованого органічними домішками, що сьогодні використовують, таких елементів не містять. Тому привабливою є ідея наповнення полістирольного сцинтилятора неорганічними нано- чи мікрокристалами, які б мали здатність ефективно поглинати високоенергетичне випромінювання. Наприклад, полімерні композити, наповнені неорганічними наночастинками, демонструють суттєве зростання світлового виходу порівняно з полімерними сцинтиляторами зі збереженням часових параметрів полімеру [4]. Як неорганічне наповнення використовували добре досліджувані неорганічні сцинтиляційні матеріали на основі фторидів та вольфраматів важких металів. Механізм сцинтиляцій такого композита охоплює процес поглинання іонізуючого випромінювання неорганічними мікро- чи нанокристалами з подальшим перенесенням енергії збудження до полістирольної матриці. Важливим моментом є те, що випромінювання композита формується за рахунок органічної складової (полістирол, активований люмінесцентними домішками PPO або п-терфеніл та змішувачем спектра POPOP), а тому час сцинтиляційного спалаху може відповідати часу загасання люмінесценції органічних активаторів полістиролу і становити менше 2 нс. Тому очікується, що композитні сцинтилятори на основі активованої полістирольної матриці з вкрапленими мікро- чи нанокристалами можуть мати одночасно високі світловиходи та короткі часи загасання сцинтиляційних імпульсів. Такі полімерні композити можуть бути особливо перспективними як люмінесцентний матеріал для реєстрації рентгенівського чи гамма-випромінювання [5].

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

Зв'язок роботи з науковими проектами

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

Мета і задачі дослідження.

Вивчення механізмів перенесення поглинутої енергії іонізуючого випромінювання в композиті від неорганічної наночастинки до полімерної матриці. Для досягнення мети ключовий акцент зроблено на таких завданнях.

1. Синтез наночастинок BaF_2, SrF_2, $LaPO_4$-Pr з подальшим їхнім відпалом за різних температур.

2. Отримання полімерних композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2, SrF_2, $LaPO_4$-Pr різної товщини, розміру та концентрації.

3. Аналіз люмінесцентно-кінетичних параметрів полімерних композитів за збудження квантами високоенергетичного імпульсного рентґенівського випромінювання методами люмінесцентної спектроскопії з субнаносекундним часовим розділенням.

4. Визначення механізму міграції високоенергетичних електронних збуджень у полімерних композитах з вкрапленими наночастинками BaF_2, SrF_2, $LaPO_4$-Pr.

5. Вивчення електричних характеристик полімерних композитів з вкрапленими наночастинками фторидів MeF_2 (Me = Ba, Sr) та структур на їхній основі.

Об’єкт досліджень

Процеси релаксації високоенергетичних електронних збуджень та механізми перенесення енергії від мікро- та наночастинок до полістирольного оточення.

Предмет досліджень

Спектрально-люмінесцентні, люмінесцентно-кінетичні та електричні характеристики полімерних композитів з мікро- та наночастинками BaF_2, SrF_2 і $LaPO_4$-Pr.

Методи досліджень

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

Наночастинки були синтезовані методами осадження (BaF_2, SrF_2) та гомогенної нуклеації ($LaPO_4$-Pr**)** з подальшим температурним відпалом за різних температур. Для контролю розмірів, структури і морфології наночастинок використано методи рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії напросвіт.

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

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

Наукова новизна одержаних результатів

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

1. З’ясовано, що співвідношення між розміром вкраплених у полістирольну матрицю наночастинок BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) є визначальним для розуміння процесу перенесення енергії в полімерному композиті.

2. Визначення наявність ефективного безвипромінювального перенесення енергії збудження від наночастинок BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr

малого розміру (~20 нм) до полістиролу завдяки фотоефекту, на відміну від мікро- та наночастинок великого розміру, де домінує випромінювальне перенесення енергії.

3. Виявлено зміну провідності в полістирольних плівкових зразках із вкрапленими наночастинками фторидів MeF_2 (Me = Ba, Sr) та виникнення різниці потенціалів у комбінованій структурі (провідний полімер – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер) за умови рентгенівського опромінення.

Практичне значення результатів роботи

1. Розроблена технологія виготовлення дає змогу отримати оптично прозорі полімерні композити різної товщини, наповнених мікро- та наночастинками BaF_2, SrF_2 і $LaPO_4$-Pr різних розмірів та за різної концентрації.

2. Результати дослідження свідчать про можливість отримання композитних сцинтиляторів (полімерна матриця з вкрапленими наночастинками), які б мали наносекундну швидкодію, на порядок більшу інтенсивність реєстрації люмінесценції порівняно з полістирольними сцинтиляторами.

3. Пластмасові сцинтилятори з вкрапленими наночастинками можуть створювати суттєву конкуренцію пластмасовим та кристалічним детекторам, особливо для великомасштабних проектів, які потребують використання сцинтиляторів великих розмірів та у великій кількості.

4. Композитні полістирольні плівки з вкрапленими наночастинками можуть бути детекторами іонізуючого випромінювання в струмовому режимі.

Особистий внесок здобувача

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

Внесок дисертанта у виконання роботи є визначальним. Основні результати наведені в спільних публікаціях. У працях [6 - 11] дисертант дослідив люмінесцентно-кінетичні властивості нанокомпозитних сцинтиляторів та запропонував механізми взаємодії високоенергетичних квантів з полістирольними композитами із вкрапленими неорганічними наночастинками BaF_2. У праці [12, 13] автор виявив, що швидка компонента люмінесценції полістирольних композитів із вкрапленими наночастинками SrF_2 різних розмірів зумовлена виходом фотоелектронів за межі наночастинки у полістирол завдяки фотоефекту, а повільна – перепоглинанням свічення автолокалізованого екситону наночастинок SrF_2 полістиролом. У праці [14] дисертант дослідив люмінесценцію полістирольних композитів із вкрапленими неорганічними наночастинками $LaPO_4$–Pr, зумовлену випромінювальним перенесенням енергії від іонів празеодиму до полістиролу або збудженням полістиролу електронами, емітованими з наночастинок унаслідок зовнішнього фотоефекту. Також автор дослідив електричні властивості непровідного полімеру (полістиролу) з вкрапленими наночастинками BaF_2 і SrF_2 та комбінованих структур (провідний полімер – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер) під дією рентгенівського опромінення [15, 16].

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на українських і міжнародних конференціях та семінарах:

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

Публікації

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

Структура та об’єм дисертації

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

Розділ 1. Фізика сцинтиляційного процесу

Процеси поглинання рентгенівських квантів, що зумовлюють випромінювання світла, і міграції гарячих електронів, які теж відіграють велику роль у формуванні властивостей сцинтиляторів, вивчені досить докладно як аналітично, так і експериментально [17 - 36]. Для розуміння особливостей властивостей композитних сцинтиляторів з неорганічних і органічних матеріалів важливе значення має сильна залежність ймовірності поглинання рентгенівських квантів від атомних номерів Z хімічних елементів [27, 28], яка визначається формулою Крамерса [27]:

$$\mu = \frac{0{,}1004\, g\, Z^4 \lambda^3 z_n}{n^4 (n+1)}, \qquad (1.1)$$

де g – коефіцієнт порядку одиниці; n – головне квантове число початкового електронного стану, що бере участь в поглинанні; z_n – число електронів в цьому стані; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

За рівнянням 1.1 ймовірність поглинання іонізуючого випромінювання речовиною пропорційна четвертому степеню порядкового номера хімічного елемента Z. Тому поглинальна здатність гамма-випромінювання чистим полістиролом (середнє $Z \approx 6$) мала. Введення неорганічних наночастинок у полістирольну матрицю збільшує середнє Z полістирольного композиту і цим суттєво збільшує його поглинальну здатність.

У реальній ситуації у рівнянні 1.1 показник степеня Z змінюється від 4 до 5 [28]. Так як атомні номери елементів, що становлять основу неорганічних сцинтиляторів, набагато більші, ніж у органічних матеріалів, за однієї і тієї ж довжині хвилі рентгенівського випромінювання поглинання в неорганічний речовині повинне бути на кілька порядків більше, ніж в органічній. Наприклад, номер типового для органіки вуглецю – 6, а типового для неорганіки барію – 56. Співвідношення відповідних ймовірностей поглинання при рівних концентраціях атомів складе $(56/6)^4$, тобто більше п'яти тисяч.

З іншого боку, ті ж квантовомеханічні оцінки (рівняння 1.1) показують різку залежність поглинання від довжини хвилі випромінювання (пропорційно третьому степеню).

Не менш важливе значення для аналізу властивостей композитних сцинтиляторів має залежність поведінки гарячих електронів (кінетична енергія більша за kT) від їх енергії [27-37]. При енергіях в десятки кіловольт вільні електрони активно створюють нові гарячі електрони шляхом ударної іонізації, а також генерують рентгенівські кванти гальмівного випромінювання. Важливо відзначити, що з ростом енергії інтенсивність цих процесів зростає нелінійно. Наприклад, залежність інтенсивності гальмівного випромінювання має вигляд:

$$I = \frac{C \cdot c^2 \cdot Z(\lambda - \lambda_0)}{\lambda_0 \cdot \lambda^3}, \tag{1.2}$$

де C – деяка константа, c – швидкість світла, Z – номер атома, на якому гальмується електрон, λ – довжина хвилі гальмівного випромінювання, λ_0 – гранична довжина хвилі, визначена рівністю енергії відповідного кванта до початкової кінетичної енергії електрона.

На рис. 1.1 показані експериментальні залежності інтенсивностей гальмівного рентгенівського випромінювання від початкової енергії електрона і довжини хвилі випромінювання при зіткненнях електронів з атомами вольфраму. Звертає на себе увагу багаторазове зростання «питомої інтенсивності» гальмівного випромінювання (тобто проінтегрований по всьому спектру випромінювальної енергії в розрахунку на одиницю енергії електрона) при збільшенні початкової енергії електронів. Спектри, наведені на рис. 1.1, знаходяться в задовільній відповідності з виразом (рівняння 1.2) [27].

Слід зазначити, що наведені вище вирази отримані для однорідного і нескінченного кристала, коли має виконуватися вимога збереження імпульсу. Для кристалітів обмеженого розміру (особливо – нанорозмірних) має сильно позначатися вплив поверхні. Зокрема, в тій чи іншій мірі поблизу поверхні вимога збереження імпульсу послаблюється.

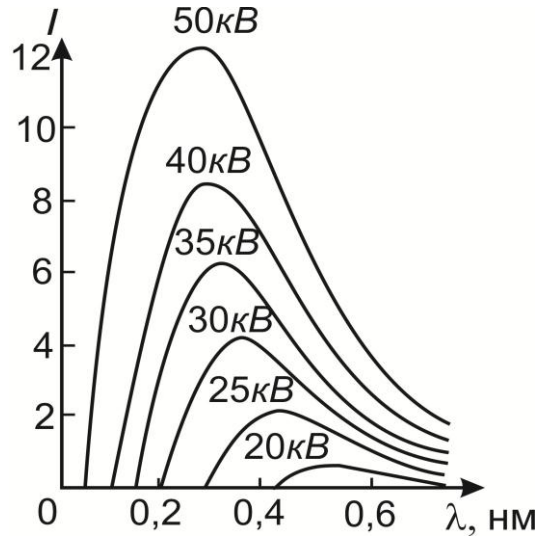


Рис. 1. 1 Спектральні залежності гальмівного випромінювання електронів різних початкових енергій при зіткненнях з атомами вольфраму.

З іншого боку, для кристалітів обмежених розмірів великого значення набуває залежність довжини вільного пробігу гарячих електронів від їх енергії. З досліджень розсіювання електронів і методики растрової мікроскопії добре відомо, що при енергіях електронів в кілька кеВ довжина пробігу електрона залежить від енергії нелінійно [28, 17]. На рис. 1.2 показано залежність довжини вільного пробігу від енергії електронів в кристалі NaI-Tl.

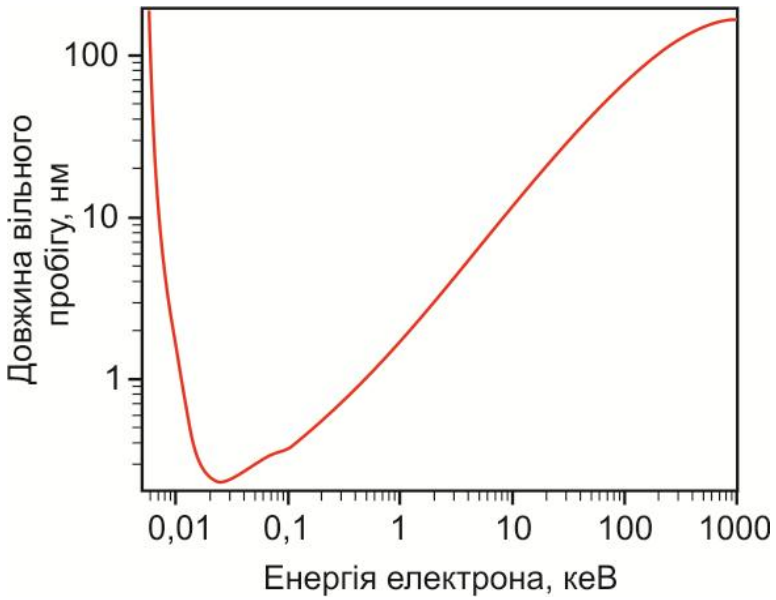


Рис. 1. 2 Залежність довжини вільного пробігу електрона в кристалі NaI-Tl від його енергії [38].

1.1. Фізичний механізм сцинтиляційного процесу в неорганічних сцинтиляторах

Сцинтиляційний процес – це перетворення енергії падаючого гамма-кванта чи частинки в низькоенергетичні фотони. Після йонізації сцинтилятор перебуває в нерівноважному збудженому стані і починає релаксувати до нової рівноваги. Така релаксація відбувається через безліч елементарних процесів, таких, як первинне електронне збудження, яке вироблятиме лавину вторинних збуджень у тому числі електронів, дірок, фотонів і плазмонів. Ці електронні збудження породжують численні термалізовані електрон-діркові (*e*-*h*) пари і екситони малої енергії, які в кінцевому рахунку перетворюються у світлові фотони, тобто, випромінюють. Схема елементарних процесів, що відбуваються в неорганічних сцинтиляторах, представлена на рис. 1.3.

Сцинтиляційний процес може бути представлений у вигляді послідовності таких етапів:

1. Поглинання йонізуючого випромінювання та утворення первинних електронів і дірок.
2. Релаксація первинних електронів і дірок, тобто, утворення численних вторинних електронів, дірок, фотонів, плазмонів та інших електронних збуджень.
3. Термалізація вторинних електронів низьких енергій (дірок) з утворенням ряду *e*-*h* пар з енергією, яка приблизно дорівнює енергії забороненої зони E_g.
4. Передача енергії від *e*-*h* пар до люмінесцентних центрів та їх збудження.
5. Випромінювання люмінесцентних центрів.

Процес розсіювання енергії в твердих тілах є важливим не тільки для сцинтиляторів, а й для катодолюмінофорів, рентгенівських екранів. Перші три стадії схожі в будь-якому конденсованому стані речовини. Для зручності фізичний механізм сцинтиляційного процесу розділений на дві частини:

створення *e-h* пар (перші три етапи) та збудження і емісія люмінесцентних центрів.

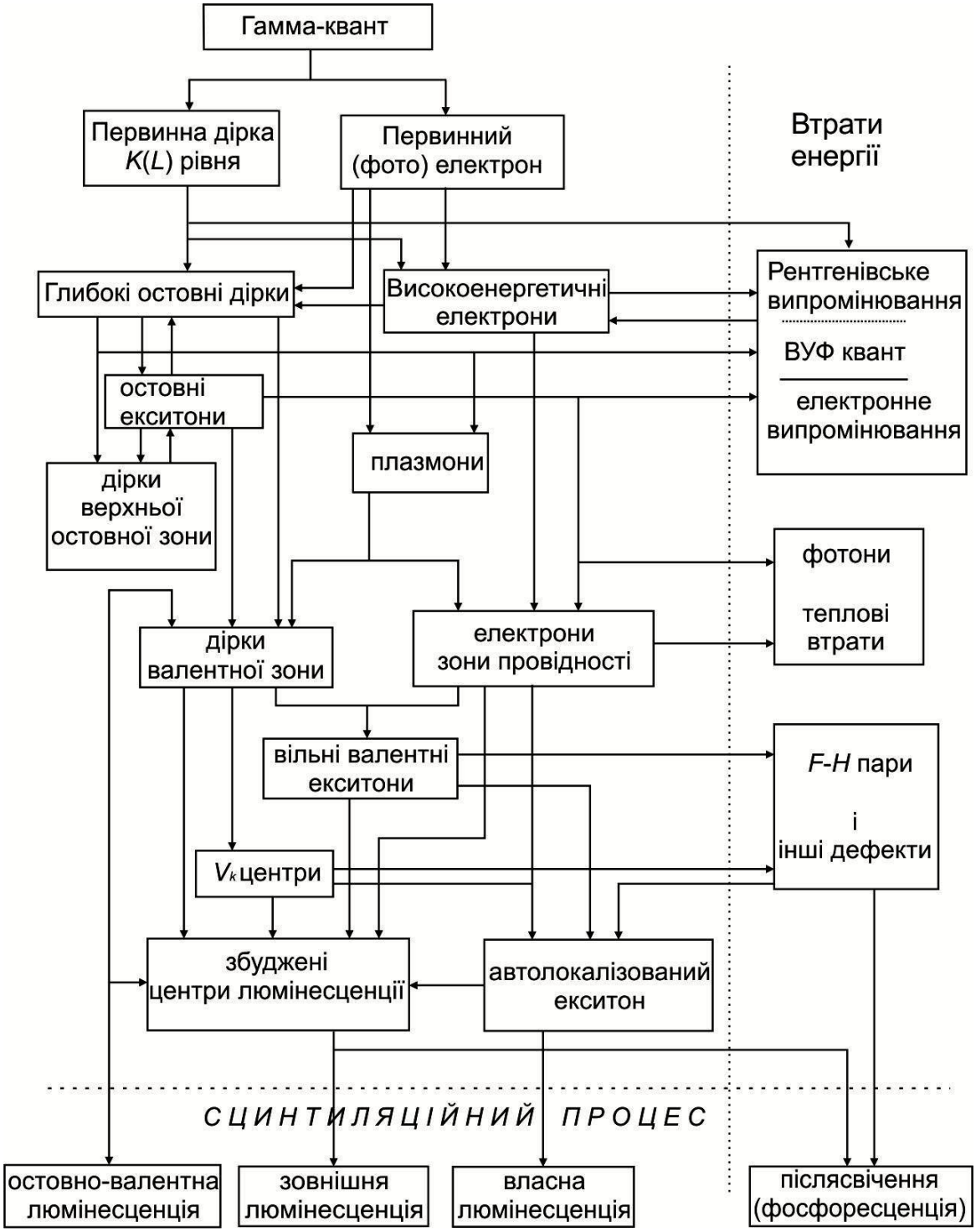


Рис. 1. 3. Елементарні процеси в неорганічних сцинтиляторах при поглинанні гамма-кванта [39].

1.1.1. Створення пари електрон-дірка

Розглянемо випадок коли рентгенівське випромінювання або гамма-квант проміжних енергій (наприклад, до 100 кеВ) взаємодіє зі сцинтилятором або будь-яким конденсованим станом речовини. У цьому випадку переважає фотоелектричний ефект і падаючий квант буде створювати дірку у внутрішній оболонці (зазвичай *K*-оболонка) атома та вільний або квазівільний електрон. Цей процес може бути представлений у вигляді реакції одноразової іонізації деякого атома (*A*) твердої речовини:

$$A + h\nu \rightarrow A^{+} + e, \qquad (1.3)$$

де $h\nu$ – енергія падаючого кванта, яка поглинається повністю твердою речовиною. Енергія первинного електрона дорівнює ($h\nu - E_K$), де E_K енергія *K*-рівня атома (наприклад, $E_K \cong 33$ кеВ для йоду в NaI і CsI кристалах).

Другий етап сцинтиляційного процесу є набагато складнішим і різноманітним. Релаксація здійснюється по-різному для дірок і електронів. Атом з іонізованою внутрішньою оболонкою (A^{+}) може релаксувати радіаційно, випускаючи фотон або нерадіаційним шляхом, створивши вторинний електрон (Оже-ефект). Оже-електрон, а також первинний електрон втрачають свою енергію за рахунок розсіювання на електронах або випромінювання фононів. Енергія радіаційних переходів між внутрішніми електронними рівнями атомів знаходиться в рентгенівській частині спектра. Вторинний фотон рентгенівського випромінювання може бути поглинутий іншим атомом, утворюючи нову глибоку дірку і вільний електрон (рис. 1.3). У результаті чого дірка перейде з *K*-рівня на *L*- чи *M*-рівень атома і може брати участь у наступному етапі релаксації. Таким чином, релаксація атома A^{+} з діркою на внутрішній оболонці відбувається в послідовності безвипромінювальних та радіаційних переходів протягом часу від 10^{-15} до 10^{-13} с.

Вхідний електрон, що рухається через тверду речовину, буде іонізувати атом:

$$A + e \rightarrow A^{+} + 2e. \qquad (1.4)$$

Після іонізації вхідний електрон і вибитий з атома вторинний електрон розрізнити неможливо. Продукти такої вторинної йонізації (два електрони) можуть призвести до наступної йонізації і т.д., що призводить до появи лавини електронів і дірок. Такий каскад процесу іонізації триває доти, доки електрони і фотони будуть не здатні викликати подальшу іонізацію (тобто до моменту, коли енергія електронів в зоні провідності буде меншою за $2E_g$ (поріг електрон-електронного розсіювання)). Швидкий електрон втрачає свою енергію внаслідок непружного розсіювання електронів на атомах і, отже, другий етап сцинтиляційного процесу можна назвати електрон-електронною релаксацією. Кінцеві продукти цього етапу низькоенергетичних електронних збуджень у кристалі: електрони провідної зони, дірки валентної зони, остовні і валентні екситони. Тривалість електрон-електронної релаксації оцінюється від 10^{-15} до 10^{-13} с залежно від початкової енергії електрона.

Швидкий електрон може взаємодіяти не тільки з внутрішніми електронами оболонки, але і з валентними електронами. Ця взаємодія створює колективні коливання електронного газу (плазмони). Такі коливання виникають через додаткове поле, що створюється при відштовхуванні електронів в твердих тілах. Колективні коливання існують, як флуктуації поздовжніх коливань густини заряду в об’ємі кристала, у вигляді квазічастинок з енергією $E_p = h\omega_p$, де ω_p – плазмова частота. У ізоляторах і напівпровідниках типова енергія плазмонів E_p від 10 до 20 еВ, а час життя близько 10^{-15} с. Швидкий електрон, рухаючись через кристал, залишає хмару плазмонів за собою, які потім можуть розпадатися на *e*-*h* пари.

Під час електрон-електронної релаксації, втрати енергії відбуваються через створення *F*- і *H*-центрів та інших точкових дефектів (рис. 1.3). Швидкий електрон може також втратити свою енергію за рахунок розсіювання на фононах. Імовірність електрон-фононної взаємодії зростає зі зменшенням енергії електронів. Крім того, створені вторинні фотони і електрони можуть вийти з кристала, і це також призводить до втрати енергії.

Як згадано вище, швидкий електрон втрачає свою енергію за непружного розсіювання. Ця енергія ділиться між вторинними електронними збудженнями. Реальні втрати енергії в сцинтиляторі відбуваються завдяки процесам, які є альтернативою до сцинтиляційних процесів: утворення точкових дефектів, утворення фононів, вихід вторинних фотонів і електронів з кристала, довготривала світлова емісія або фосфоресценція.

Лавинні процеси тривають до тих пір, поки утворені електрони (фонони) є здатні до подальшої іонізації. Як тільки енергія електрона (дірки) падає нижче порогової енергії іонізації $2E_g$, він починає взаємодіяти з коливаннями навколишнього середовища і виникає ефект, відомий як електронно-фононна релаксація або термалізація. У процесі термалізації електрони переміщуються вниз до дна зони провідності, а дірки до стелі валентної зони і в результаті енергія *e-h* пари дорівнює енергії забороненої зони E_g кристала. Загальна кількість *e-h* пар залишається сталою під час електрон-фононної релаксації. Оскільки у результаті всіх процесів іонізації утворюються *e-h* пари, то можна припустити, що інформація про характер первинного збудження втрачається протягом каскаду релаксації. Таким чином, кількість *e-h* пар N_{eh} пропорційна енергії гамма-квантів E_γ (або інших випромінювань), поглинутих речовиною:

$$N_{eh} = E_\gamma / \xi_{eh}, \qquad (1.5)$$

де ξ_{eh} – середня енергія, необхідна для створення одної термалізованої *e-h* пари. ξ_{eh} може змінюватися від 1,5 до 2,0 E_g для йонних кристалів і від 3 до 4 E_g для матеріалу з переважаючим ковалентним зв'язком. Втрати енергії через випускання фононів є більш ніж 30% від повної енергії поглиненого кванта для іонних кристалів і більш ніж 60% для напівпровідників. У багатьох випадках, втрати термалізованої енергії є основною частиною повних втрат енергії в неорганічних сцинтиляторах.

Тривалість термалізації в неорганічних кристалах становить від 10^{-12} до 10^{-11} с, і вона менша за тривалість електрон-електронної релаксації. Таким

чином, процеси електрон-електронної та електрон-фононної релаксації можуть вважатися подіями, що відбуваються послідовно.

1.1.2. Збудження і емісія центрів люмінесценції

Наступний (четвертий) етап сцинтиляційного процесу ще називають міграційним етапом, оскільки мігруючі електронні збудження передають свою енергію центрам люмінесценції. Є можливими електрон-діркові та екситоні види перенесення енергії. У першому випадку, люмінесценція центрів збуджується шляхом послідовного захоплення будь-якої дірки і електрона (електронно-рекомбінаційна люмінесценція) або електрона і дірки (дірково-рекомбінаційна люмінесценція). Наприклад, іони Tl^+ та Ag^+ в лужно-галоїдних кристалах беруть участь в електронній рекомбінації

$$Tl^+ + h \rightarrow Tl^{2+}, \quad Tl^{2+} + e \rightarrow h\nu, \tag{1.6}$$

але діркова рекомбінація також можлива

$$Tl^+ + e \rightarrow Tl^0, \quad Tl^0 + h \rightarrow h\nu. \tag{1.7}$$

Екситонний механізм перенесення енергії до центрів люмінесценції в неорганічних кристалах спостерігається не так часто, як рекомбінаційний. Передбачається, що число низькоенергетичних (валентних) екситонів менша за число *e*-*h* пар, створених під час опромінення. Для утворення екситона, енергія падаючого електрона (фотона) повинна дорівнювати енергії цього екситона.

Слід зазначити, що в кристалах з великою концентрацією активатора, можливе збудження центрів люмінесценції гарячими електронами.

Втрати енергії на етапі міграції (міграційні втрати) залежать від просторового розподілу електронів та дірок по відношенню до центрів люмінесценції. Якщо обидві пари (електрон та дірка), створені в треку, зустрічаються поруч із центром люмінесценції, процес рекомбінації буде ефективним; в іншому випадку електрон і дірка можуть бути захоплені пастками.

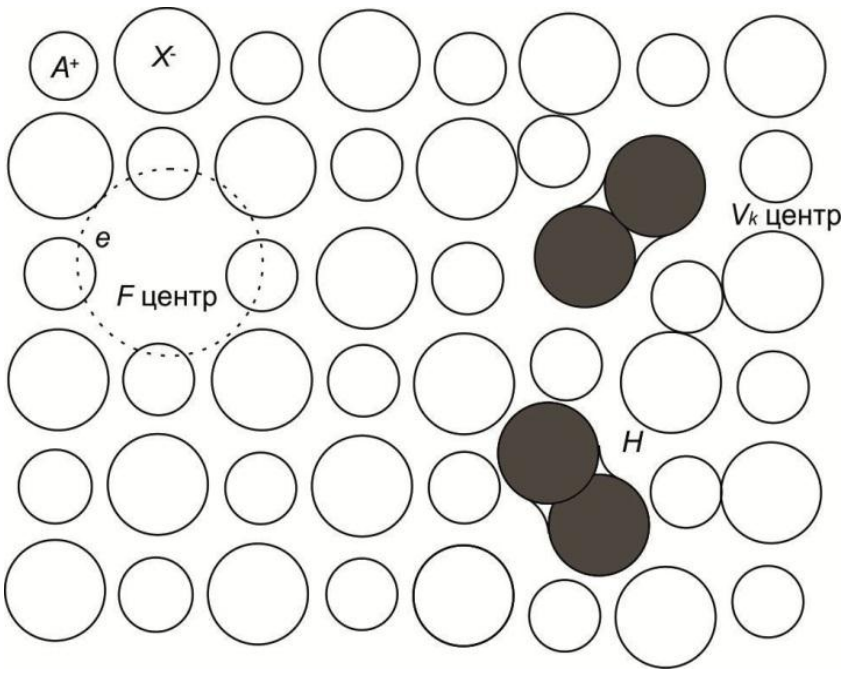


Рис. 1. 4. Принципова структура *F* центру, автолокалізованих дірок (V_k центр) і *H* центру в лужногалоїдному кристалі зі структурою NaCl.

Різні домішки і дефекти гратки відіграють роль пасток для електрона та дірок в неорганічному кристалі. Так, вакансії аніона в іонних кристалах виступають ефективними центрами захоплення для електронів. Вакансія аніона, що захоплює електрон, є стійким електронним дефектом – *F*-центр (рис. 1.4). Захоплення електронів (дірок) центром, який є глибокою пасткою, виключає ці носії з сцинтиляційного процесу. Введення активаторів в кристалі також може привести до створення пасток.

Носії також можуть бути захоплені дрібними пастками в гратці (рис. 1.5). Ці носії можуть бути звільнені термічно, після чого беруть участь у процесі рекомбінації. Тимчасова локалізація носіїв на дрібних пастках збільшує тривалість випромінювання кристала.

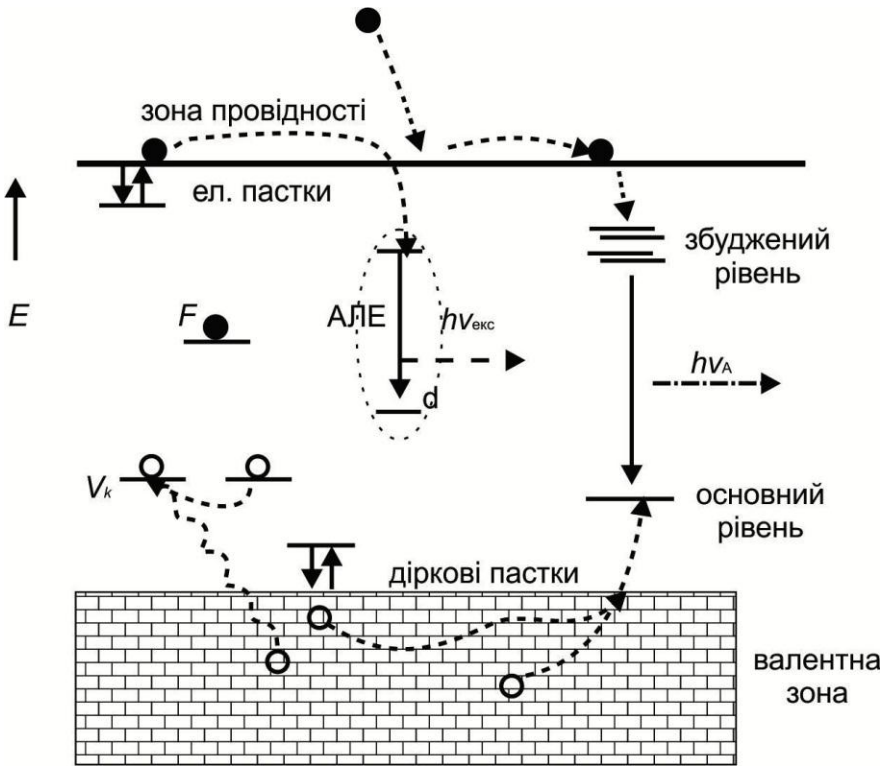


Рис. 1. 5. Заключний етап процесу сцинтиляційного процесу у енергетично-зонній схемі кристала.

Взаємодія електронів, дірок і екситонів з фононами може призвести до локалізації. За високоенергетичного опромінення лужногалоїдного кристала або під час зона-зонних переходів відбувається іонізація йона галоїду $\left(X^{-}\right)$. В результаті утворюється атом галоїду $X^{0}\left(X^{-}-e\rightarrow X^{0}\right)$, який є нестійкий і в процесі релаксації утворює із сусіднім іоном X^{-} молекулярний іон X_{2}^{-}(V_k-центр). При утворенні V_k - центру віддаль між галоїдами зменшується на 30-40 %. Процес утворення V_k-центра можна розглядати як автолокалізацію дірки (АЛД), утвореної при зона-зонному збудженні. Дані досліджень свідчать, що основний і збуджений стан V_k-центру добре локалізовані, і електронну структуру такого центру можна розглядати як структуру молекулярного іону X_{2}^{-}. Наявність гратки вносить незначні зміни в цю структуру.

Середній час для формування V_k центрів в іонних кристалах під дією іонізуючого випромінювання від 10^{-12} до 10^{-11} с. Цей час менший за час життя вільної дірки, яка рекомбінує з електронами в зоні провідності. Тому

більшість дірок в чистих іонних кристалів швидко утворюють V_k - центри. Таким чином, протягом приблизно 10^{-10} с після поглинання гамма-кванта іонні кристали містять, у першому наближенні, визначену кількість V_k центрів і вільних електронів в зоні провідності. V_k центри відіграють важливу роль у сцинтиляційному процесі.

Осьова релаксація також впливає на формування діркової компоненти валентного екситона, в результаті чого утворюються $(X_{2-}^{2})^*$ молекули (збуджений галогенний димер, котрий складається з автолокалізованої дірки (X^-_2 чи V_k – центру) та електрона в зоні провідності) чи автолокалізовані екситони (АЛЕ). Для високоенергетичного збудження, ймовірність прямого створення валентних екситонів є мала і АЛЕ утворюються під час захоплення вільних електронів V_k центрами (рис. 1.5). Тоді збуджена молекула $(X_{2-}^{2})^*$ або АЛЕ може випромінювати фотони. Це випромінювання називають екситонною люмінесценцією. Свічення виникає через взаємодію електрона зони провідності з V_k-центром, тобто, в результаті реакції

$$V_k + e \rightarrow e^\circ\ (V_k e) \rightarrow h\nu, \qquad (1.8)$$

де e° є АЛЕ з конфігурацією $V_k e$. Це свічення має ті ж характеристики, як екситонне випромінювання, що виникає при оптичному формуванні аніонних екситонів (фотолюмінесценція) в кристалі.

Власна (екситонна) люмінесценція лужногалоїдних кристалів ефективна тільки при низькій температурі, коли дірки є автолокалізовані, тобто V_k центри нерухомі. Наприклад, енергетична ефективність рентгенівського свічення чистих кристалів CsI складає 30% при 40 К. Люмінесценція кристалів за кімнатної температури має низьку інтенсивність, і її рідко враховують у сцинтиляційному процесі. У лужноземельних фторидах, таких як CaF_2, SrF_2, BaF_2 екситонна люмінесценція за кімнатної температури зберігає високий світловихід. У цьому випадку розглядається участь метастабільних V_k центрів в рівнянні 1.6. Таким чином, іонні кристали відображають дуже цікаву властивість. Чистий галоїдний кристал з вільними люмінесцентними центрами може давати ефективне свічення. Це пов'язано з

великою кількістю центрів люмінесценції (V_k центрів), які формуються в процесі опромінення кристала. V_k центри зникають після випромінювання V_ke екситонів і зразок відновлює свої первинні властивості. V_k центри також можуть бути залучені в домішковій люмінесценції. При кімнатній температурі V_k центр рухається через кристал стрибками між сусідніми місцями. Якщо середній час стрибків міграції локалізованої дірки в центрі люмінесценції менший, ніж час життя цього центру захоплення електрона (Tl)°, метастабільний V_k центр може бути залучений в процес рекомбінації (рівняння 1.5). Передбачається, що така ситуація реалізується в сцинтиляторі NaI:Tl де час міграції V_k центрів менший за 10^{-7} с. Інша модель передбачає звільненням дірки з V_k центру і рух цієї дірки у валентну зону до центру люмінесценції. Цей швидкий спосіб передачі енергії центру люмінесценції відбувається завдяки високій швидкості нелокалізованих дірок.

Заключний етап сцинтиляційного процесу – це випромінювання центрів люмінесценції. Деякі процеси випромінювання були згадані вище. Є два основні типи центрів люмінесценції: власний і домішковий. Власна люмінесценція галогенідів і оксидів обумовлене випромінюванням АЛЕ. Домішкова люмінесценція може бути визначена або електронними переходами самого активатора (Nal:Tl, CaF_2:Eu) або переходами між навколишнім середовищем і активатором (ZnSe:Te, ZnS:Ag).

1.2. Взаємодія іонізуючого випромінювання з сцинтиляторами

Сцинтилятор повинен спочатку поглинути квант енергії або частинку для того, щоб перетворити частину поглиненої енергії в світловий імпульс. Перший етап сцинтиляційного процесу – взаємодія падаючих квантів або частинок з речовиною і створення первинних електронних збуджень, вивчена в працях [40, 41]. Як один із типів іонізуючого випромінювання ми розглянемо взаємодію високоенергетичних фотонів з сцинтиляторами.

Інтенсивність J_0 паралельних пучків рентгенівських чи гамма-променів, що падають на поглинаючий шар товщиною x (в см) зводиться до інтенсивності J відповідно до

$$J = J_0 \, exp\,(-\mu x), \tag{1.9}$$

де μ – коефіцієнт лінійного поглинання (в см$^{-1}$) матеріалу.

Гамма-кванти взаємодіють в основному з електронами твердого тіла. Взаємодія з ядрами починається тільки при дуже високих енергіях, не врахованих тут. Коефіцієнт поглинання μ залежить від концентрації електронів n_e і перерізу поглинання σ_e електрона як

$$\mu = \frac{dj}{jdx} = \frac{n_e \sigma_e}{Z}, \tag{1.10}$$

де Z – заряд ядра або атомний номер матеріалу. Число електронів в одиниці об'єму n_e матеріалу з масовим числом A і густиною D дорівнює $n_e = N_A \cdot D \cdot Z/A$ (N_A – число Авогадро). Іноді використовують масовий коефіцієнт поглинання $\mu_m = \mu/D$ (см^2/г) замість μ, так як μ_m не залежить від фази чи кристалічної структури матеріалу.

Кристалічні сцинтилятори зазвичай містять два, три або більше елементів. У цьому випадку необхідно використовувати середні показники. Масовий коефіцієнт поглинання μ_m для сполуки $A_xB_yC_z$ задається виразом:

$$\mu_m = W_A\mu_{mA} + W_B\mu_{mB} + W_C\mu_{mC}, \tag{1.11}$$

де W_A – відношення маси в сполуці і μ_{mA} – масовий коефіцієнт поглинання для елементу А, і т.д. Масове співвідношення для А в сполуці

$$W_A = \frac{xM_A}{xM_A + yM_B + zM_C}, \tag{1.12}$$

де M_A, M_B, і M_C – атомні маси елементів А, В, С, відповідно. Ефективний атомний номер Z_{eff} сполуки $A_xB_yC_z$ може бути знайдений в наближенні домінування фотоелектричного ефекту і атомної маси пропорційно до Z, тобто

$$Z_{eff} = (W_A Z_A^4 + W_B Z_B^4 + W_C Z_C^4)^{1/4}. \tag{1.13}$$

Тут Z_A, Z_B і Z_C – атомні номери елементів A, B, C відповідно. Рівняння 1.13 дійсне для низькоенергетичних фотонів.

Високоенергетичні фотони взаємодіють з речовиною, головним чином, через три процеси: фотоелектричний ефект, ефект Комптона і утворення електронно-позитронних пар. Відповідно, повний переріз σ_e може бути розділений на три частини:

$$\sigma_e = \sigma_{ph} + \sigma_C + \sigma_{pr}. \quad (1.14)$$

Тут σ_{ph} позначає переріз фотоефекту, σ_C для ефекту Комптона, і σ_{pr} для створення електронно-позитронної пари.

1.2.1. Фотоефект

Якщо енергія γ-кванта більша енергії зв'язку електрона оболонки атома, відбувається фотоефект – фотон цілком поглинається атомом, а один з електронів атомної оболонки (фотоелектрон) звільняється від зв’язку з атомом і вилітає. Фотоелектрон набуває енергію E_e, що дорівнює різниці між енергією фотона E_γ та енергією електрона E'_γ:

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma. \quad (1.15)$$

Фотоефект можливий тільки для зв'язаного електрона, коли частина імпульсу фотона передається атому. Чим менша енергія E'_γ порівняно з енергією E_γ фотона, тим більша ймовірність фотоефекту. Ймовірність зменшується зі збільшенням енергії фотонів E_γ і збільшується зі зростанням енергії електронів E'_γ чи атомного номера Z. Фотоефект відбувається з найбільшою ймовірністю (близько 80%) на електронах атомної оболонки, найбільш сильно зв'язаної з ядром атома, тобто на K-оболонці. Близько K краю поглинання, тобто $E_\gamma / E'_\gamma \geq 1$ переріз залежить від Z і E_γ як

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^5}{E_\gamma^{7/2}}. \quad (1.16)$$

При високій енергії падаючих фотонів $E_\gamma/E'_\gamma >> 1$ дійсне наступне співвідношення:

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^5}{E_\gamma}. \quad (1.17)$$

Таким чином, фотоефект відіграє провідну роль для важких елементів з великим Z. У разі домінування фотоефекту, коефіцієнт поглинання μ

приблизно пропорційний Z^4, як це випливає з рівнянь 1.10, 1.16 і 1.17. Густина матеріалу збільшується з атомним номером Z. Тому висока густина матеріалів є необхідна для підготовки сцинтиляторів з високою гальмівною здатністю. Формули для розрахунку σ_{ph} і μ приведені в [41].

Рис. 1. 6 представляє лінійний коефіцієнт поглинання μ залежно від енергії падаючих фотонів в NaI-Tl для фотоефекту, а також для ефекту Комптона і утворення електронно-позитронної пари. Коефіцієнт поглинання μ різко зменшується з енергією E_γ і при $E_\gamma = (E'_\gamma)_K = 33{,}17$ кеВ різко зростає. Якщо енергія фотонів перевищує енергію зв'язку *K*-оболонки атома, фотоефект відбувається в основному через виривання електронів з *K*-оболонки.

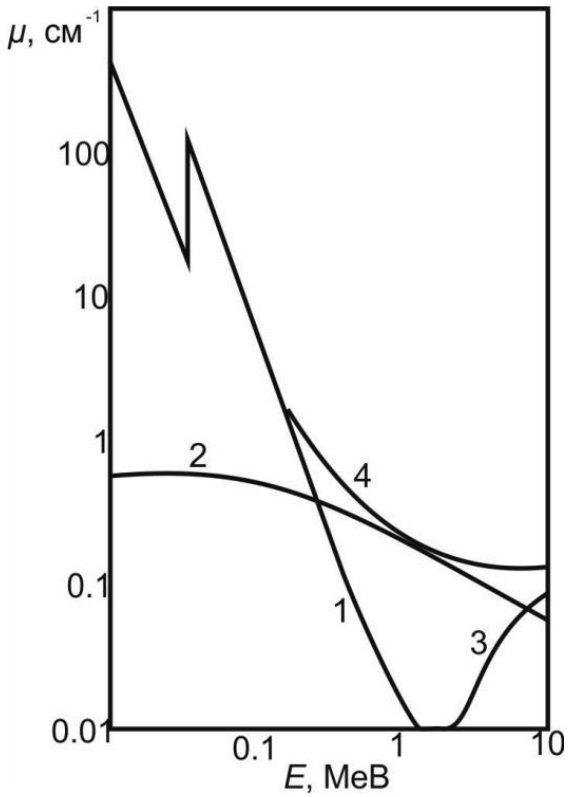


Рис. 1. 6. Лінійний коефіцієнт поглинання μ в NaI-Tl залежно від гамма-енергії для фотоефекту (1), ефекту Комптона (2), утворення електронно-позитронної пари (3), і повного поглинання (4).

1.2.2. Комптон-ефект та утворення електрон-позитронної пари

Комптон-ефект – це розсіювання гамма-квантів на вільних електронах. Електрон можна вважати вільним, якщо енергія гамма-квантів у багато разів перевищує енергію зв'язку електрона. В результаті Комптон-ефекту замість первинного фотона з енергією E_γ з'являється розсіяний фотон з енергією $E'_\gamma < E_\gamma$, а електрон, на якому відбулося розсіяння, набуває кінетичну енергію $E_e = E_\gamma - E'_\gamma$. На рис. 1.7 показана схема розсіювання γ-квантів на електроні.

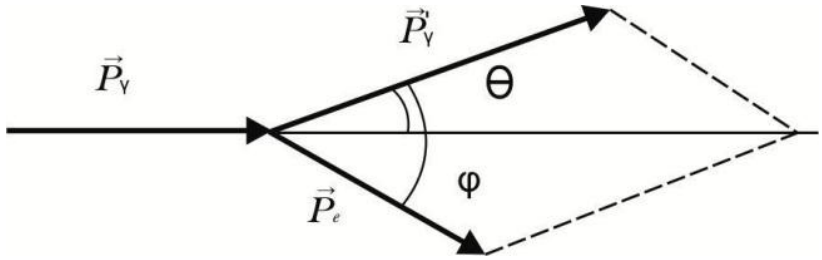


Рис. 1. 7. Схема розсіювання гамма-квантів на вільному електроні: $\vec{p}_\gamma$ і $\vec{p'_\gamma}$ - імпульси первинного і розсіяного гамма-квантів, $\vec{p_e}$ - імпульс електрона.

Поперечний переріз комптонівського розсіяння σ_C зменшується з енергією E_γ і збільшується з числом електронів в атомі, тобто атомним номером Z, так що

$$\sigma_C \propto \frac{Z}{E_\gamma}. \qquad (1.18)$$

Одиничний квант будь-якої енергії не може у вакуумі перетворитися на електрон-позитронну пару, так як при цьому не виконуються одночасно закони збереження енергії та імпульсу. Процес утворення пар відбувається лише в кулонівському полі частинки, яка одержує частину енергії та імпульсу.

Утворення пар в полі ядра може мати місце, якщо енергія кванта E_γ задовільняє співвідношенню

$$E_\gamma \geq 2m_e c^2 + E_я, \qquad (1.19)$$

де перший член $2m_e c^2$ праворуч відповідає енергії спокою пари електрон-позитрон, а другий – енергії віддачі ядра. Так як енергія віддачі ядра $E_я$

порівняно мала, то енергія, що відповідає першому члену, є порогом народження пар ($2m_ec^2 \approx 1.022$ МеВ).

Імовірність народження пари в області ядра збільшується з зарядом ядра і енергією приблизно як

$$\sigma_{pr} \propto Z^2 \ln 2E_\gamma . \qquad (1.20)$$

При дуже високій енергії падаючих фотонів (E_γ = 5 ГеВ), ймовірність народження пари досягає максимального значення і далі не росте.

Поріг народження пар в полі електрона дорівнює $4m_ec^2$. Це пов'язано з тим, що енергію віддачі отримує електрон, що має малу масу, і знехтувати нею вже не можна. Утворення пар в полі електрона характеризується порівняно малим перерізом.

Таким чином, переріз і коефіцієнт поглинання фотоелектричного і комптонівського ефектів зменшується зі збільшенням енергії (рівняння 1.17 і 1.18), а ймовірність народження пари частково збільшується (рівняння 1.20).

1.3. Неорганічні наночастинки як наповнювачі полістирольної матриці

Попередні дослідження особливостей інтенсивності люмінесценції неорганічних наночастинок BaF_2, CaF_2, $LaPO_4$:Pr, $LaPO_4$:Eu, $LuPO_4$:Ce [42, 43, 44, 45] у випадку збудження високоенергетичними квантами синхротронного чи рентгенівського випромінювання, виявили певні обмеження щодо інтенсивності їх люмінесценції стосовно розмірів наночастинок.

Інтенсивність люмінесценції наночастинок визначається, як було показано в цих роботах, впливом поверхні, співвідношенням між розмірами наночастинок і такими параметрами як довжина вільного пробігу та довжина термалізації електронів. У випадку, коли довжина термалізації чи довжина вільного пробігу електронів є співмірними або перевищують розміри наночастинок, інтенсивність люмінесценції суттєво зменшується. Це може бути зумовлено тим, що фотоелектрони чи термалізовані електрони захоплюються поверхневими дефектами наночастинки або вилітають з неї. Візуалізувати електрони, які покидають наночастинки, можна, помістивши

наночастинки у середовище, яке певним чином чутливе до появи електронів. Таким середовищем можуть бути пластмасові сцинтилятори, люмінесценція яких інтенсивно збуджується електронами [46, 47, 48]. Помістивши наночастинки у полістирольні матриці, можна не тільки візуалізувати емісію електронів з наночастинок, але і покращити світловихід пластмасових сцинтиляторів у випадку реєстрації низькоенергетичних рентгенівських променів та гамма-квантів. Такі композитні матеріали можуть бути об’єктами подальшого вивчення з точки зору перспективних сцинтиляційних матеріалів.

Останні декілька років інтерес до створення композитних сцинтиляційних матеріалів суттєво зростає [49-53]. Це спричинено можливістю розробки нових сцинтиляційних матеріалів, які б поєднували високі світловиходи, притаманні неорганічним сцинтиляційним матеріалам, та короткі часи загасання світлових імпульсів, характерні для органічних сцинтиляторів. Відомо, що для ефективного поглинання високоенергетичного (рентгенівського та гамма-) випромінювання матеріал повинен містити елементи із великим атомним номером Z. Стандартні органічні сцинтилятори на основі полістиролу, активованого органічними домішками, таких елементів не містять. Тому привабливою виглядає ідея наповнення полістирольного сцинтилятора неорганічними нано- чи мікрокристалами, які би володіли здатністю ефективно поглинати високоенергетичне випромінювання. Механізм сцинтиляцій такого композиту включає в себе процес поглинання іонізуючого випромінювання неорганічними нано- чи мікрокристалами із подальшою передачею енергії збудження до полістирольної матриці. Важливим моментом є те, що випромінювання композиту формується за рахунок органічної складової (полістирол, активований люмінесцентними домішками PPO або п-терфеніл та змішувачем спектру POPOP), а тому час сцинтиляційного спалаху може відповідати часу загасання люмінесценції органічних активаторів полістиролу і складати менше 2 нс. Тому очікується, що композитні

сцинтилятори на основі активованої полістирольної матриці із вкрапленими нано- чи мікрокристалами можуть володіти одночасно високими світловиходами та короткими часами загасання сцинтиляційних імпульсів.

Дослідження сцинтиляційних композитів, що містять неорганічні нано- чи мікрокристали і активовану полістирольну матрицю на даний момент знаходяться на етапі первинного накопичення даних. Питання вибору механізму функціонування такого композиту та підбору матеріалів для наповнення полістирольної матриці для досягнення високого світловиходу та короткої тривалості сцинтиляцій є відкритим.

Для повного розуміння процесу перенесення енергії в полістирольному композиті розглянемо сцинтиляційний механізм в полімерних сцинтиляторах.

1.4. Механізм та характеристики сцинтиляційного процесу в полімерних сцинтиляторах

Пластикові сцинтилятори (ПС), які є твердими розчинами органічних люмінесцентних речовин в прозорих пластмасах (полістирол або полівінілтолуол), утворюють особливу групу серед органічних сцинтиляторів, крім кристалів і рідких розчинів. ПС мають відносно високий світловий вихід [54], рівносильний половині або двом третинам світлового виходу монокристала антрацену, який є кращим з усіх відомих органічних сцинтиляторів в цьому відношенні. ПС є «швидкими» детекторами йонізуючих частинок. Середня сцинтиляція триває від 1 до 10 нс. За вдалого вибору люмінесцентних домішок можна привести спектр післясвічення люмінесценції ПС в добре узгодження зі спектром чутливості реєструючого інструмента (наприклад фотоелектронного помножувача (ФЕП)).

ПС мають хорошу механічну міцність, не гігроскопічні. Їх можна використовувати всередині вакуумних приладів, а також у широкому діапазоні температур. Якщо, крім того, взяти до уваги простоту у виготовленні і порівняно низьку вартість ПС, їх переваги над

монокристалами та рідкими сцинтиляторами очевидні. Пластикові сцинтилятори розглянуті у великій кількості робіт [55 - 63]. Зокрема описано різні способи виготовлення ПС [54, 64 - 66], і люмінесцентні характеристики, важливі в практичному використанні цих сцинтиляторів. Відмінні характеристики цих систем, а саме можливість введення різних видів домішок і практично повна відсутність дифузії молекул або радикалів, дають певну важливу інформацію про механізм післясвічення люмінесценції органічних речовин під впливом іонізуючого випромінювання.

Застосування органічних сцинтиляторів і детекторів на їх основі для реєстрації іонізуючого випромінювання (ІВ) [54, 67] постійно стимулює інтерес до створення нових за своїми властивостями і можливостями об'єктів. Органічні сцинтилятори володіють високою швидкодією і високою прозорістю до власної флуоресценції, ефективно реєструють швидкі нейтрони, успішно використовуються для ідентифікації ІВ. Малий ефективний атомний номер дозволяє звести до мінімуму ефект зворотного розсіювання заряджених частинок, підвищуючи ефективність їх реєстрації.

Основою практичних досягнень в сцинтиляційному органічному матеріалознавстві стало розуміння механізмів сцинтиляційного процесу в цих об'єктах. Теорія протікання процесів, що розглядаються, дає вихідну інформацію для оцінки особливостей розміну енергії ІВ в задачах радіаційного матеріалознавства, допомагає в інтерпретації експериментальних даних в задачах радіобіології та радіомедицині, плануванні експериментів, де використовуються органічні сцинтилятори.

1.4.1. Теорія фотолюмінесценції молекулярних систем

Теорія фотолюмінесценції молекулярних систем [68 - 72] була розвинена задовго до теорії їх радіолюмінесценції і тому через відсутність необхідної додаткової інформації про специфіку генерації та розміну зарядів у цих системах була взята за основу [17, 73 - 74]. Разом з тим ще в роботах Плацмана [75] було доведено, що під дією ІВ утворюються збуджені стани в

органічних конденсованих середовищах, а надалі Бірксом і рядом інших авторів було показано утворення плазмонів в органічних твердих тілах [76]. Обидві ці стадії процесу формування сцинтиляційного спалаху не могли не призвести до появи надлишкових носіїв заряду, рекомбінація яких повинна була зумовити появу збуджених люмінесцентних центрів речовини.

1.4.2. Класифікація органічних сцинтиляторів

Існує шість основних видів органічних сцинтиляторів:

Унітарні системи

(I) чисті кристали, наприклад антрацен, транс-стильбен.

Інші унітарні системи, чисті рідини, наприклад ксилол і чисті пластмаси, наприклад, полістирол, також володіють люмінесценцією, але їх ефективність є занадто низькою для практичного застосування. У кількох органічних стекол були також виявлені прийнятні сцинтиляційні властивості.

Бінарні системи

(II) бінарні рідкі розчини, наприклад, п-терфеніл в толуолі;

(III) бінарні пластикові розчини, наприклад п-терфеніл в полістиролі;

(IV) бінарні кристалічні розчини, наприклад антрацен в нафталіні.

Кришталеві розчини, хоча і є ефективними сцинтиляторами, рідко використовується з цією метою, оскільки інші бінарні системи набагато легше підготувати і зручніше використовувати.

Потрійні системи

(V) потрійні рідкі розчини, наприклад п-терфеніл і POPOP (1,4-bis (5-phenyloxazol-2-yl) benzene) в толуолі;

(VI) потрійні пластикові розчини, наприклад, п-терфеніл і POPOP в полістиролі.

Будь-яка флуоресцентна органічна сполука є потенційним сцинтилятором або компонентом системи сцинтилятора. Його корисність як сцинтилятора залежить від таких молекулярних властивостей, як спектр флуоресценції та спектр поглинання, квантової ефективності та часу

загасання флюоресценції. Висока розчинність є також важливою властивістю в системах розчинів. Ці різні аспекти обмежили кількість сцинтиляційних композитів, що використовуються на практиці. Спільною рисою ефективних складових систем органічного сцинтилятора є те, що вони складаються з ненасичених ароматичних або гетероциклічних молекул, які містять приєднані π-електронні системи, здатні до флуоресценції. Всі чисті кристали, первинно розчинені речовини та вторинно розчинені речовини, що задовільняють цим критеріям, знаходять практичне застосування в органічних сцинтиляційних системах.

1.4.3. Явище сцинтиляції

Ми спочатку окреслимо основні явища, пов'язані з сцинтиляційним процесом в органічних системах. Розглянемо швидкий електрон енергії E, що падає на ефективний органічний сцинтилятор, і розсіює на ньому всю свою енергію. Відносно невелика частка S (абсолютна ефективність сцинтилятора) порядку 0,04 початкової енергії E перетворюється в N фотонів флуоресценції середньої енергії E_p, які забезпечують сцинтиляційний процес. Інша частина падаючої енергії безвипромінювально розсіюється, головним чином, у вигляді тепла. Низьке значення S контрастує з набагато більшою ефективністю флуоресценції (порядку від 0,5 до 0,9 у випадку, коли флуоресценція збуджується ультрафіолетовим випромінюванням).

Сцинтиляційний спектр випромінювання чистого кристала такий же, як і спектр флуоресценції, за винятком будь-яких ефектів, обумовлених власним поглинанням. У бінарних системах спектр люмінесценції, в основному визначається розчиненою речовиною, оскільки енергія збудження, поглинена молекулами розчинника, передається до молекул розчиненої речовини з подальшим випромінюванням. У потрійній системі спектр люмінесценції в основному визначається вторинною розчиненою речовиною, оскільки енергія збудження розчинника передається через

первинну речовину до вторинної речовини.

У чистому кристалі загасання головного випромінювання є практично таким же, як і у флуоресценції, збудженої ультрафіолетовим випромінюванням, крім будь-яких ефектів, пов'язаних з власним поглинанням. У бінарній чи потрійній системі час розпаду головного сцинтиляційного випромінювання аналогічний фотофлуоресцентному часу загасання випромінювання речовини, але випромінювання може мати обмежений час наростання або злегка подовжений по тривалості через обмежений час міжмолекулярної передачі енергії. Час загасання швидкого сцинтиляційного випромінювання в різних системах, як правило, порядку 2-30 нс.

Розглянемо послідовність процесів в унітарних, бінарних і потрійних системах, які призводять до швидкого сцинтиляційного випромінювання і виведемо вирази для абсолютної сцинтиляційної ефективністі *S*.

1.4.4. Сцинтиляційні механізми

Позначимо як у [77] основну складову, тобто полістирол, як *X*, активатор полістиролу як *Y* та зміщувач спектра як *Z*. Тоді унітарним, бінарним та потрійним системам відповідають *X, X + Y, і X + Y + Z*, відповідно.

Процес сцинтиляції можна умовно розділити на два етапи: I – первинні процеси; II – вторинні процеси. Первинні процеси відповідають передачі енергії від іонізуючого випромінювання до складової *X*. Концентрації *Y* та *Z*, як правило, є досить малими, тому їх прямим збудженням можна знехтувати. Вторинними процесами є ті, які конкурують з енергію збудження *X*: внутрішня конверсія, міграція до інших молекул *X*, передача до молекул *Y* та *Z*, загасання і випромінювання як флуоресценція. Вторинні процеси були вивчені за допомогою ультрафіолетового, а не радіаційного іонізуючого випромінювання для прямого збудження *X* [78 - 82], і показано, що вторинні процеси, як правило, залежать від способу збудження.

1.4.5. Первинні процеси

1.4.5.1. Збудження та іонізація

Первинні процеси є однаковими в усіх типах органічного сцинтилятора. Розглянемо збудження сцинтилятора електронами з енергією 1 МеВ. Альтернативними первинними процесами, що відбуваються в молекулах *X* є:

I. Збудження в π-електронних збуджених синглетних станах;

II. π-електронна іонізація;

III. Збудження інших електронів (σ- і 1*s* електрон вуглецю) збуджених станів;

IV. Іонізація інших електронів, відмінних від π-електронів.

π-електронні триплетні стани, ймовірно, не збуджуються безпосередньо, оскільки оптичний перехід з основного π-синглетного стану (S_{0x}) для *X* є забороненим.

Процес I схоже відповідальний за походження головного швидкого сцинтиляційного випромінювання. Іонна рекомбінація, що супроводжує процес II, переносить молекули в збуджений триплетний або синглетний π-стан. Було відзначено Баком (1960) на основі статистичних даних, що йонна рекомбінація відбувається переважно (75 %) у триплетних станах. Схоже, що така іонна рекомбінація в π-триплетних станах в основному відповідає за повільну сцинтиляційну компоненту. Синглетне π-збудження, робить невеликий (12 %) внесок у загальне випромінювання.

Збудження не π-електронних збуджених станів (процес III) термічно розсіюється і не призводить до флуоресценції. Іонізація (процес IV) призводить до тимчасових та постійних молекулярних деформацій, перші закінчуються іонною рекомбінацією, останні призводять до утворення домішкових центрів.

1.4.5.2. Первинна енергія збудження

π-збудження молекул X, зазвичай, є в другому S_{2X} і третьому S_{3X} синглетних збуджених станах, оскільки ці стани мають найбільші перехідні моменти з основного стану S_{0x}.

Середня первинна енергія π-збудження E_{ex} дорівнює:

$$E_{ex} = \frac{h\int \varepsilon_{\lambda}(\nu)\nu d\nu}{\int \varepsilon_{x}(\nu) d\nu}, \tag{1.21}$$

де $\varepsilon_x(\nu)$ — молярний коефіцієнт екстинкції на частоті ν, h — стала Планка, а інтеграли беруться по π-електронному спектру поглинання. При розгляді спектрів поглинання типових органічних сцинтиляторів $E_{ex} \sim 1{,}5\ E_{1x}$ і тому розумним наближенням є перехід від E_{ex} до E_{1x} – енергії першого збудженого π-синглетного стану X.

Частина P (~ 0,1) енергії первинних електронів з енергією 1 МеВ витрачається на прямі збудження π-синглетних станів молекул X з середнім значенням енергії збудження $E_{ex} \sim 1{,}5\ E_{1x}$. Це – первинний процес. Енергія E_{ex} частково йде на флуоресценцію через послідовність вторинних процесів з загальною ефективністю Q. Отже, абсолютна сцинтиляційна ефективність

$$S = PQ. \tag{1.22}$$

Перший з вторинних процесів, що є загальним для всіх типів органічних систем сцинтилятора, є

V. Внутрішня конверсія E_{ex} в E_{1x}.

Цей процес відбувається з енергетичною ефективністю

$$C = \frac{E_{1x}}{E_{ex}} \sim \frac{2}{3}. \tag{1.23}$$

Наступні вторинні процеси залежать від типу сцинтилятора, тому розглянемо їх в унітарних, подвійних і потрійних системах.

1.4.6. Флуоресценції унітарних систем

Різні процеси стану S_{1x} при енергії збудження E_{1x} в унітарних системах, наприклад, чистих кристалах, схематично показані на рис. 1.8.

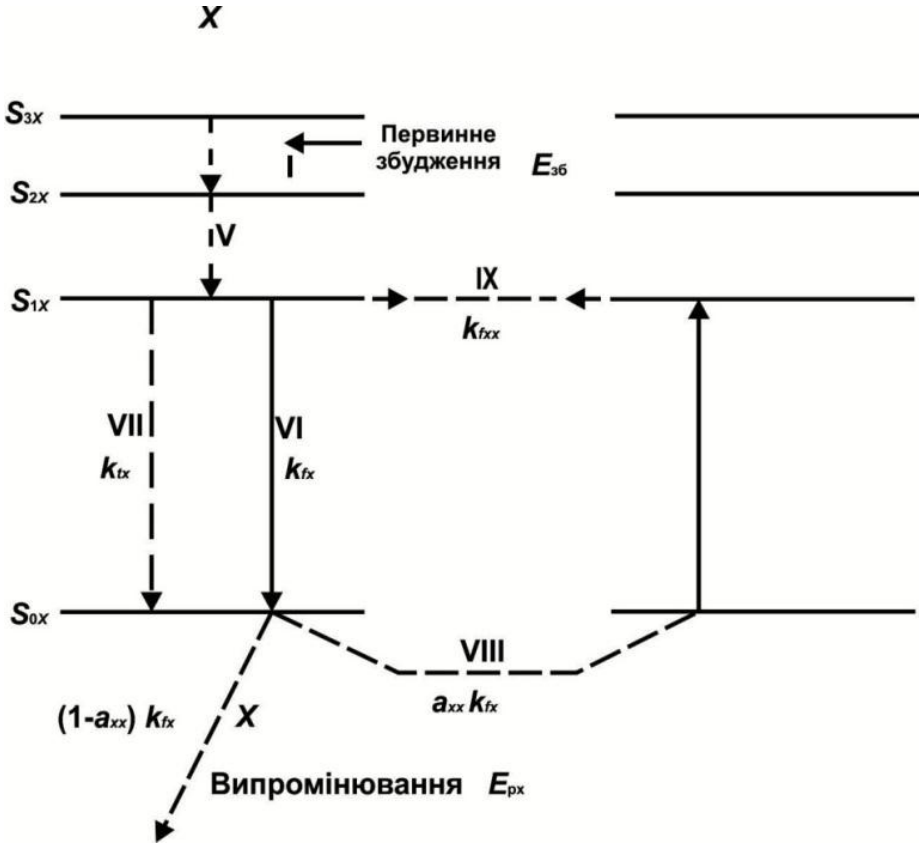


Рис. 1. 8. Сцинтиляційний процес у чистому (унітарному) органічному сцинтиляторі.

Імовірність кожного процесу представлена параметром швидкості в $с^{-1}$.

Процеси та відповідні параметри швидкості є наступними:

VI. Флуоресцентне випромінювання (k_{fx}) фотонів з середньою енергією E_{0x}, спричинене випромінювальним переходом S_{1x} — S_{0x}, і призводить до процесу VIII чи X.

VII. Внутрішнє загасання (k_{tx}), в якому E_{1x} розсіюється безвипромінювально, або загасаючим переходом в S_{0x} чи за допомогою міжсистемного переходу до першого збудженого триплетного стану T_{1x}.

VIII. Радіаційна міграція ($a_{xx}k_{fx}$), в якій фотон, що випромінюється, поглинається іншою молекулою X, і таким чином мігрує з випромінюванням

від однієї молекули до подібних молекул.

IX. Безвипромінювальна міграція (k_{txx}), в якій енергія E_{1x} за допомогою безвипромінювального процесу, відомого як екситонна дифузія, передається між молекулами.

X. Випромінювання ({1 - a_{xx}} k_{fx}).

Параметр власного поглинання a_{xx} залежить від перекриття спектру флуоресценції і спектру поглинання, а також від товщини d [83] і визначається

$$a_{xx} = \int I_x(\nu)\left[1-\exp\left(-\varepsilon_x d\right)\right]d\nu \Big/ \int I_x(\nu)d\nu, \qquad (1.24)$$

де ε_x – коефіцієнт поглинання X на частоті ν, у відповідних молекулярних одиницях, на спектрі випромінювання X. a_{xx} наближається до максимуму при збільшенні d. Коефіцієнт a_{xx} є відносно великим в кристалах антрацену; в інших кристалічних сцинтиляторах він, як правило, менший, і ним можна знехтувати.

1.4.7. Перенесення енергії та флуоресценція в бінарних системах

У розчині сцинтилятора концентрації розчиненої речовини є відносно невеликими, і процесами, які описані в розділах 1.4.5 і 1.4.6, було знехтувано.

Введемо позначення [Y] і [Z], щоб представляти молярні частки первинних і вторинних розчинених речовин Y і Z, і k_f, k_i, k_t з відповідними індексами для представлення параметрів швидкості флуоресценції (c^{-1}), внутрішнього загасання та безвипромінювального переходу, відповідно.

a_{xx}, a_{xy} і (1 – a_{xx} – a_{xy}) визначаються як частки флуоресценції розчинника, що поглинається в X, що поглинається в Y, та виходу з системи відповідно. a_{xx} визначається рівнянням 1.24,

$$a_{xy} = 1-\exp\left(-\bar{\varepsilon}_{xy}\left[Y\right]d\right), \qquad (1.25)$$

де $\bar{\varepsilon}_{xy}$ – середній коефіцієнт екстинкції Y, усереднений по спектру випромінювання X, виражений у відповідних молекулярних одиницях. a_{xy} прямує до одиниці при збільшенні [Y] чи d. Власним поглинанням a_{yy} випромінювання Y зазвичай нехтують, оскільки [Y] мала.

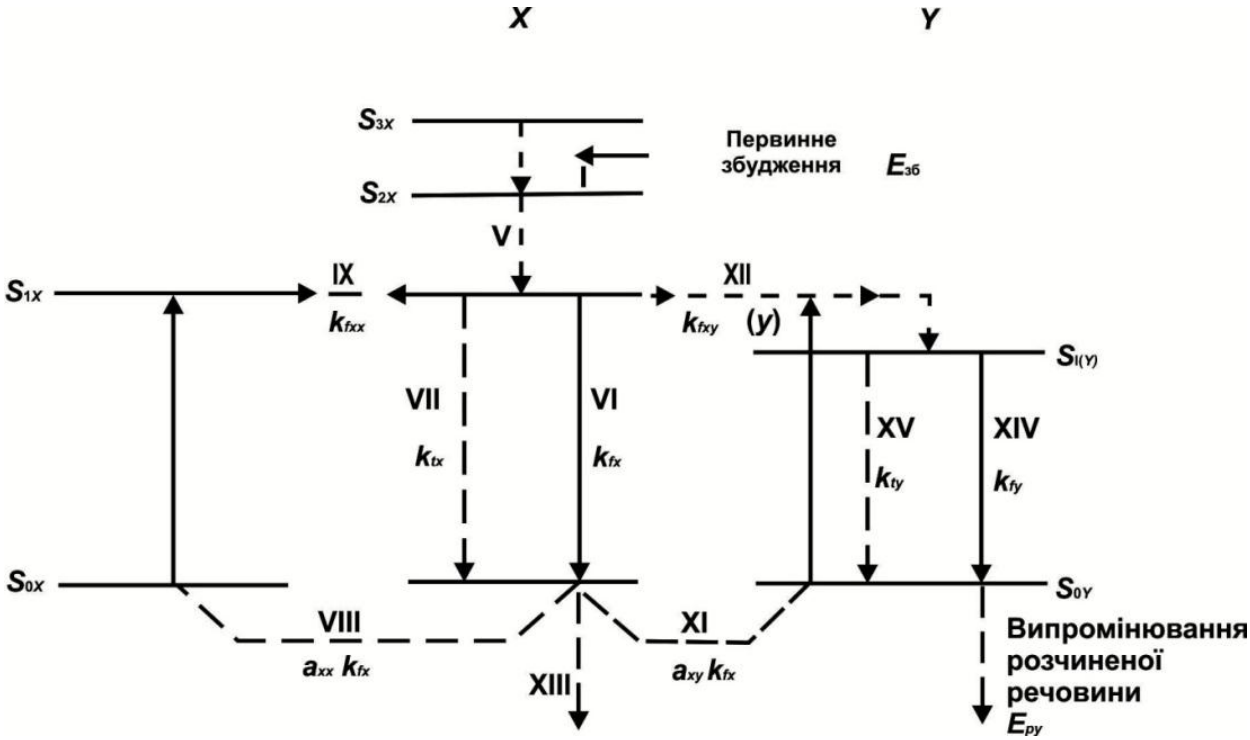


Рис. 1. 9. Сцинтиляційні процеси в бінарному органічному сцинтиляторі (*X* – розчинник, *Y* – розчинена речовина).

Процеси I—V (розділ 1.4.5) створюють молекули *X* з енергією збудження E_{1x}. У бінарній системі процеси, що конкурують за стан E_{1x}, є наступними (рис. 1.9):

VI. Флуоресценція молекул *X* (k_{fx}), що призводить до процесу VIII, XI чи XIII.

VII. Внутрішнє загасання (k_{tx}).

VIII. Радіаційна міграція ($a_{xx}k_{fx}$) до інших молекул *X*.

IX. Безвипромінювальна міграція (k_{txx}) до інших молекул *X*.

XI. Випромінювальні ($a_{xy}k_{fx}$) переходи до інших молекул *Y*.

XII. Безвипромінювальні (k_{txy} [*Y*]) переходи до інших молекул *Y*.

XIII. Випромінювання ({1 — a_{xx} - a_{xy}} k_{fx}).

. Два процеси міграції енергії VIII та IX мають важливе значення, оскільки вони підвищують ефективність передачі енергії процесів XI і XII.

Нехтуючи випромінювальними міграціями ($a_{xx}k_{fx}$ = 0), в бінарній системі молекулярна квантова ефективність флуоресценції *X* змінюється з її

«чистого» ([Y] = 0) значення $(q_{0x})_0$, завдяки конкурентному безвипромінювальному процесу XII, до значення

$$q_{0x} = \frac{k_{fx}}{k_{fx} + k_{ix} + k_{txy}[Y]}. \quad (1.26)$$

Технічна квантова ефективність випромінювального переходу до Y є

$$f_{rxy} = a_{xy} q_{0x}, \quad (1.27)$$

в той час як технічна квантова ефективність безвипромінювального переходу до Y є

$$f_{txy} = \frac{k_{txy}[Y]}{k_{fx} + k_{ix} + k_{txy}[Y]}. \quad (1.28)$$

Таким чином, загальна квантова ефективність передачі енергії збудження від X до Y визначаться

$$f_{xy} = f_{rxy} + f_{txy} = \frac{a_{xy}(q_{0x})_0 + \sigma_{xy}[Y]}{1 + \sigma_{xy}[Y]}, \quad (1.29)$$

де $(q_{0x})_0$ описує конкуренцію між безвипромінювальним переходом і випромінюванням чи загасанням E_{1x}.

У всіх подвійних сцинтиляційних системах молекули Y вибираються такі, що їх 1-й π-синглетний збуджений стан $E_{1y} < E_{1x}$. Виражений альтернативний спектр поглинання Y перекривається з спектром флуоресценції X. Звідси енергія збудження, що передається від X до Y є "захопленою", надлишкова коливальна енергія в той же час швидко розсіюється термічно, утворюючи збуджені молекули Y в стані S_1 з енергією збудження E_{1y}.

XIV. Первинне випромінювання розчину (k_{fy}).

XV. Внутрішнє загасання (k_{ty}).

Молекулярний квантовий вихід флуоресценції Y

$$(q_{0y})_0 = \frac{k_{fy}}{k_{fy} + k_{iy}}. \quad (1.30)$$

У багатьох розчинених речовинах концентраційне розсіювання, загасання внаслідок взаємодії між молекулами Y, стає видимим при високих

[Y], таким чином $(q_{0y})_0$ зводиться до опису конкурентних процесів концентраційного розсіяння (параметр швидкості [Y]) і випромінювання чи внутрішнього загасання E_{1y}:

$$q_{0y} = \frac{k_{fy}}{k_{fy} + k_{iy} + k_{cy}[Y]} = \frac{(q_{0y})_0}{1 + \sigma_{cy}[Y]}, \qquad (1.31)$$

де $\sigma_{cy} = \dfrac{k_{cy}}{k_{fy} + k_{iy}}$.

Випромінювані фотони під час флуоресценції Y мають середню енергію E_{py}.

Загальна ефективність вторинних процесів в бінарних сцинтиляторах, що призводить до емісії Y, має вигляд

$$Q_y = \frac{E_{py}}{E_{ex}} f_{xy} q_{0y} = C \frac{E_{py}}{E_{1x}} f_{xy} q_{0y}. \qquad (1.32)$$

1.4.8. Перенесення енергії і флуоресценція в потрійних системах

Іноді флуоресцентне випромінювання первинного розчину Y відбувається в спектральній області, в якій чутливість фотопомножувача не є оптимальною. Альтернативно сцинтилятор може бути достатньо великим, що власне поглинання стає значним, тим самим знижуючи сцинтиляційну ефективність. У будь-якому з цих випадків звичайною практикою є додавати вторинну розчинену речовину Z, тобто "зміщувач" довжини хвиль. Z обирається як розчинена речовина, спектр поглинання якої перекривається зі спектром випромінювання Y ($E_{1z} < E_{1y}$) і яка ефективно флуоресціює на більшій довжині хвилі, ніж Y, тим самим відповідає спектральній характеристиці фотопомножувача та мінімізує власне поглинання.

Послідовність процесів, що конкурують при передачі енергії збудження E_{1x} з X, через енергію збудження E_{1xy} з Y, до стану S_{1z} з енергією збудження E_{1z} з Z, призводить до випромінювання фотонів з Z з середньою енергією E_{pz}, що показано схематично на рис. 1.10.

Конкурентні процеси в передачі енергії від Y до Z є аналогічні тим, що розглядались в розділі 1.4.7 в передачі енергії від X до Y. Оскільки $a_{yy} \sim 0$, рівняння 1.25 є застосовним для рівняння 1.31, якщо підставити Y для X, Z для Y. Таким чином, загальна квантова ефективність передачі енергії від Y до Z буде

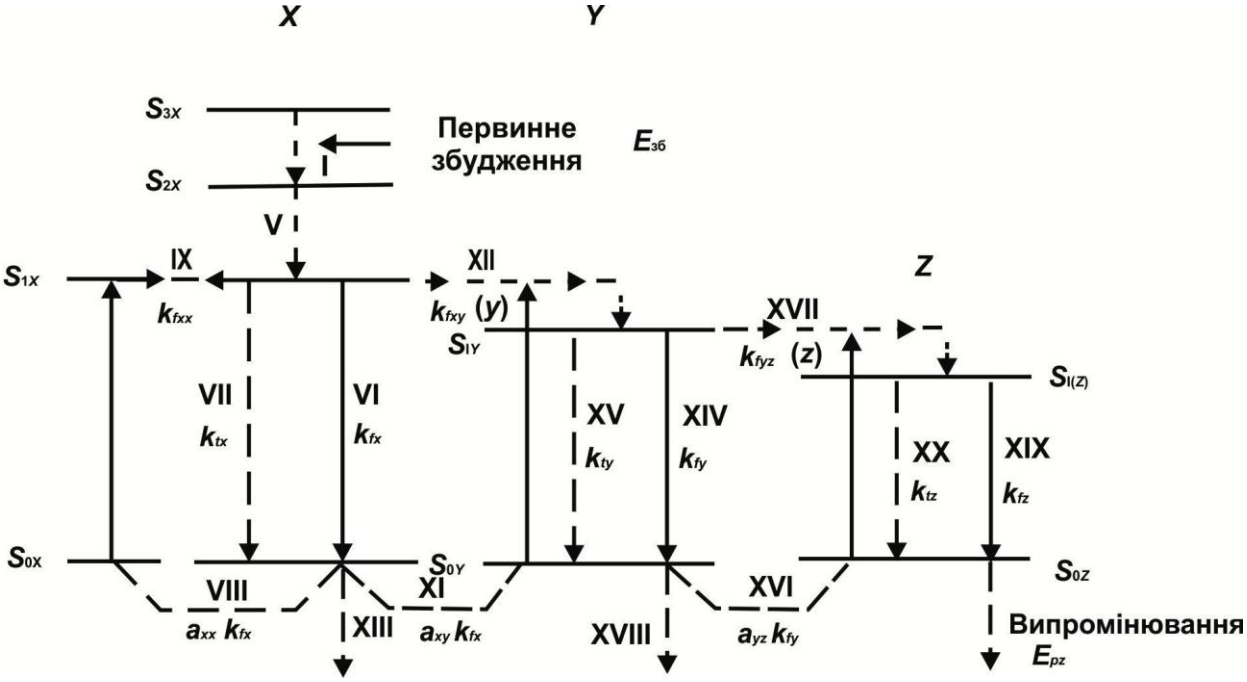


Рис. 1. 10. Сцинтиляційний процес у потрійному органічному сцинтиляторі (X — розчинник, Y — первинна розчинена речовина, Z — вторинна розчинена речовина).

$$f_{yz} = \frac{a_{yz}\left(q_{0y}\right)_0 + \sigma_{yz}\left[Z\right]}{1 + \sigma_{yz}\left[Z\right]}, \tag{1.33}$$

де $\sigma_{yz} = \dfrac{k_{tyz}}{k_{fy} + k_{iy}}$.

Відзначимо, що випромінювальна компонента передачі (перший член в чисельнику рівняння 1.33) є більш важливою у передачі Y—Z, ніж в передачі X—Y, тому що $(q_{oy})_0 > (q_{ox})_0$ і $[Z] < [Y]$.

Загальна ефективність вторинних процесів перетворення енергії первинного збудження E_{ex} з X в флуоресцентне випромінювання фотонів Z з середньою енергією E_{pz} визначається:

$$Q_z = C\frac{E_{pz}}{E_{1z}} f_{xy} f_{yz} q_{0z}, \tag{1.34}$$

де q_{0x} є квантова ефективність флуоресценції з Z, задається рівнянням, аналогічним до рівнянь 1.30 або 1.31.

1.4.9. Абсолютна сцинтиляційна ефективність

Тепер ми можемо зібрати воєдино вирази з попередніх розділів для абсолютної сцинтиляційної ефективності S унітарних, бінарних і потрійних органічних сцинтиляційних систем. З рівнянь 1.22 абсолютна ефективність сцинтиляційного випромінювання унітарного, чистого кристалу сцинтилятора X є

$$S_x = PC\frac{E_{px}}{E_{1x}} q_{px}. \tag{1.35}$$

З рівнянь 1.22 і 1.32 S для бінарного сцинтилятора, $X + Y$, є

$$S_y = PC\frac{E_{py}}{E_{1x}} f_{xy} q_{0y}. \tag{1.36}$$

З рівнянь 1.22 і 1.34 S для потрійного сцинтилятора, $X + Y + Z$, є

$$S_z = PC\frac{E_{pz}}{E_{1x}} f_{xy} f_{yz} q_{0z}. \tag{1.37}$$

У сцинтиляційному випромінюванні, де S є значно більшого порядку, використовують N, кількість фотонів флуоресценції з середньою енергією E_p, що утворені за допомогою електронів з енергією 1 МеВ. Для унітарної системи

$$N_x = \frac{PC}{E_{1x}} q_{px} \times 10^6. \tag{1.38}$$

Для бінарної системи

$$N_y = \frac{PC}{E_{1x}} f_{xy} q_{0y} \times 10^6. \tag{1.39}$$

Для потрійної системи

$$N_z = \frac{PC}{E_{1x}} f_{xy} f_{yz} q_{0z} \times 10^6, \tag{1.40}$$

де E_{1x} виражена в еВ.

Висновки до розділу 1

1. Розглянуто фізичний механізм сцинтиляційного процесу в неорганічних сцинтиляторах.
2. Проаналізовано основні етапи сцинтиляційного процесу в полімерах.
3. Розглянуто основні параметри сцинтиляційних матеріалів (світловихід, швидкодія, енергетичне розділення, тощо) та механізми перенесення енергії в діелектричних кристалах і полімерній матриці.
4. Показано, що за високоенергетичного збудження, коли довжина вільного пробігу електрона внаслідок електрон-електронної взаємодії перевищує розмір наночастинки, електрони вилітають за межі наночастинки і спричинюють люмінесценцію полістирольної матриці.

Розділ 2. Об’єкти дослідження та методика експерименту

2.1. Методика синтезу наночастинок

Наночастинки MeF_2 (Me = Ba, Sr) були синтезовані методом осадження за участю стабілізатора швидкості синтезу частинок, в ролі якого використовувався етиловий спирт. У 75% водний розчин спирту додавали NH_4F (2,0 моль). До отриманої суміші прикапували 75% водно-спиртовий розчин $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,2 моль) при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки. Після цього розчин прекурсорів витримували протягом 0,5 год. Відокремлення наночастинок проводили за допомогою центрифугування. Отримані таким чином наночастинки ще раз промивали в етиловому спирті, сепарували центрифугуванням і сушили у вакуумі. Для отримання наночастинок різного розміру їх піддавали температурному відпалу при температурах: 200, 400, 600, 800 та 900°C. Відпал наночастинок при температурах 600 ^{o}C і вище проводили у присутності вуглецевої тканини у закритих тиглях для запобігання входження у наночастинки атмосферного кисню.

Кристалічну структуру та розмір наночастинок визначали з допомогою рентгеноструктурних досліджень. Згідно рентгеноструктурних досліджень як щойно синтезовані, так і наночастинки, які відпалювались при різних температурах, володіють кубічною симетрією кристалічної гратки типу флюориту. Типові розміри наночастинок, утворених під час синтезу та відпалу при температурах 200, 400, 600, 800 та 900 ^{o}C, вказані в таблиці 2.1.

Наночастинки $LaPO_4:Pr^{3+}$ були синтезовані за допомогою методу гомогенної нуклеації з водних розчинів відповідних солей. З цією метою було підготовлено 9 мл водного розчину з $LaCl_3 \times 7H_2O$ і $LnCl_3 \times 6H_2O$. Водний розчин $LaCl_3$ і $LnCl_3$ повільно додавали до розчину NaH_2PO_4 зі швидкістю 1 крапля/с при кімнатній температурі при безперервному перемішуванні. В результаті отримували дрібнодисперсний білий осад. Осад відокремлювали центрифугуванням і багаторазовим промиванням

дистильованою водою до нейтрального значення pH і етиловим спиртом. Отримані наночастинки $LaPO_4:Pr^{3+}$ сушили у вакуумі до постійної ваги. Розміри отриманих наночастинок визначали методами рентгенівської дифракції, оцінюючи ширини дифракційних піків та використовуючи формулу Шерера [84]. Для збільшення розміру наночастинок, синтезовані частинки протягом 2 годин відпалювали при різних температурах (400, 600, 800, 900 і 1200 ^{0}C). Типові середні розміри наночастинок приведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Результати рентген-дифрактометричного дослідження.

Температурний відпал, ^{0}C	**Середній розмір частинок, нм**
BaF_2	
Невідпалений	20
200	32
300	45
400	58
500	65
600	78
700	100
800	113
900	120
1000	140
SrF_2	
Невідпалений	16
200	25
400	29
600	74
800	96
900	110
$LaPO_4$-Pr	
Невідпалений	8
400	16
600	35
800	40
900	50
1200	90

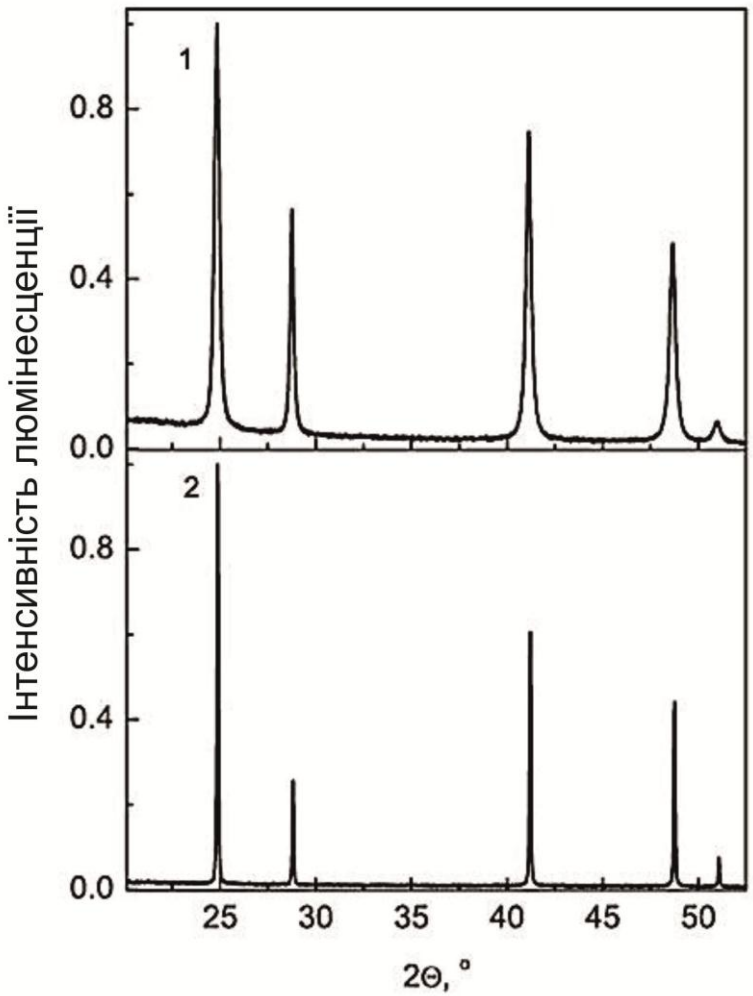


Рис. 2. 1. Дифрактограми щойно синтезованих (1) та відпалених при 900 ^{o}C (2) наночастинок BaF_2.

Визначення симетрії кристалічної гратки і середніх розмірів наночастинок проводилося методом рентгенівської дифракції з допомогою дифрактометра STOE STADI P. Відомо [39], що невідпалені наночастинки $LaPO_4$-Pr володіють гексагональною симетрією кристалічної гратки (просторова група $P6_222$), а відпалені при 900°C – граткою моноклінної симетрії (просторова група $P2_1/c$) як і мікрокристали $LaPO_4$. Оцінені за формою та величиною уширення рентгенівських рефлексів середні розміри наночастинок є наступними: невідпалені наночастинки – 8 нм, відпалені при 600 ^{o}C – 35 нм, 800 ^{o}C – 40 нм, 900 ^{o}C – 50 нм, 1200 ^{o}C – 90 нм.

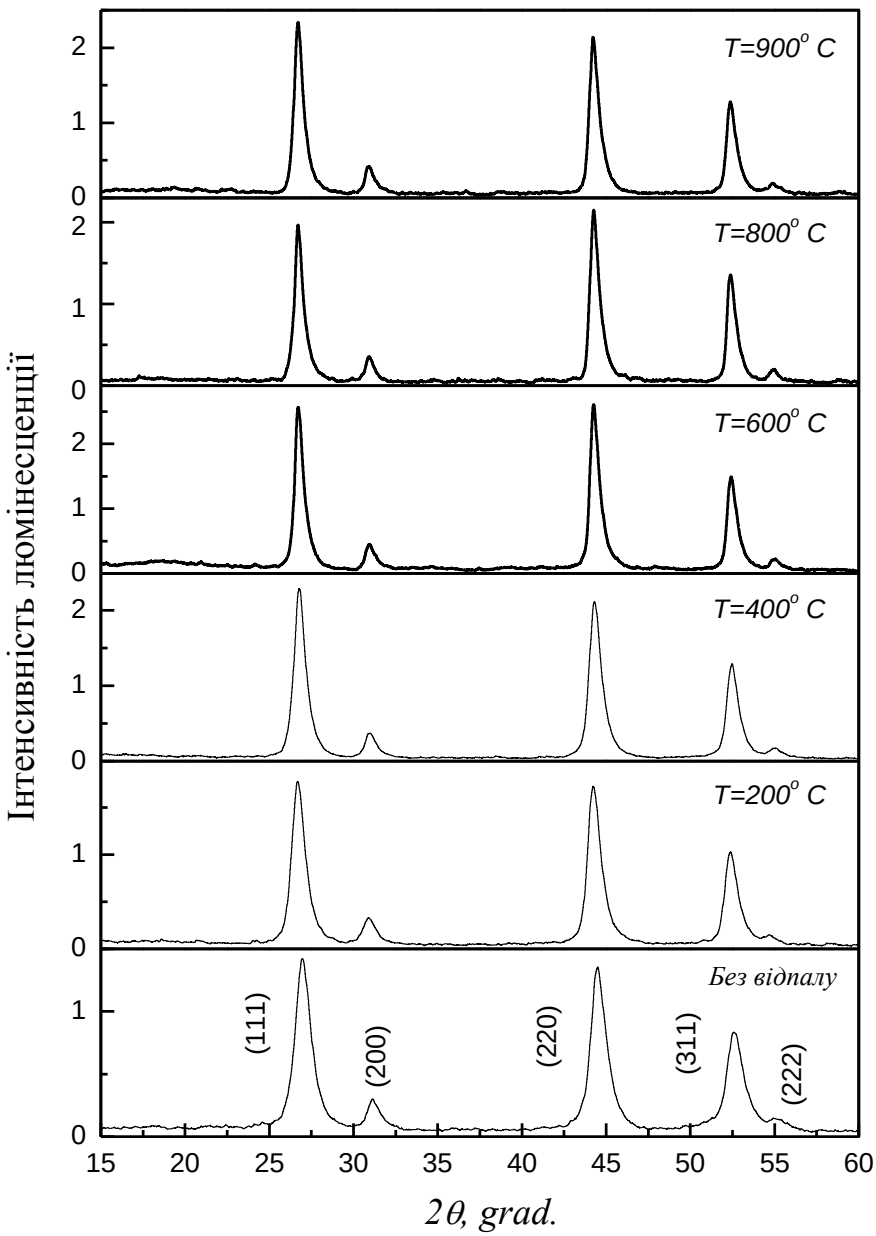


Рис. 2. 2. Дифрактограми щойно синтезованих наночастинок SrF_2 та відпалених при різних температурах.

На рис. 2.3 представлено порівняння дифрактограм наночастинок $LaPO_4$, відпалених при різних температурах. Таке порівняння показує явну зміну симетрії кристалічної гратки від гексагональної (для наночастинок розміром 8 та 16 нм) до моноклинної (наночастинки розміром більше > 35 нм).

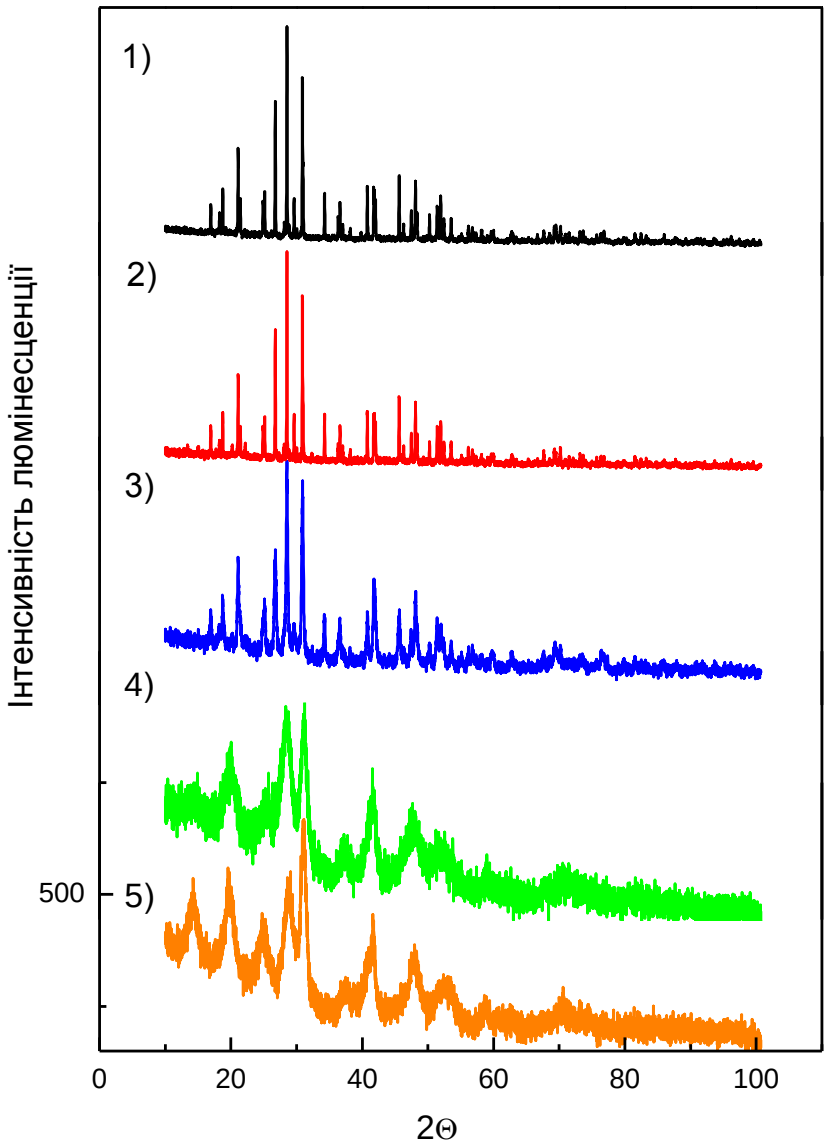


Рис. 2. 3. Порівняння дифрактограм наночастинок $LaPO_4$ різних розмірів: 1 – 50 нм; 2 – 40 нм; 3 – 35 нм; 4 – 16 нм; 5 – 8 нм.

Розміри неорганічних наночастинок BaF_2 та SrF_2 також визначались за допомогою скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A із рентгенівським мікроаналізатором фірми LINK-analytical. Невелика кількість наночастинок, розведених у бідистильованій воді, поміщались на підкладку. Після повного випаровування води зображення наночастинок (рис. 2.4, рис. 2.5 та рис. 2.6) отримували в режимі реєстрації вторинних електронів. Для аналізу отриманих даних використовувався метод співвідношення пік/фон [85].

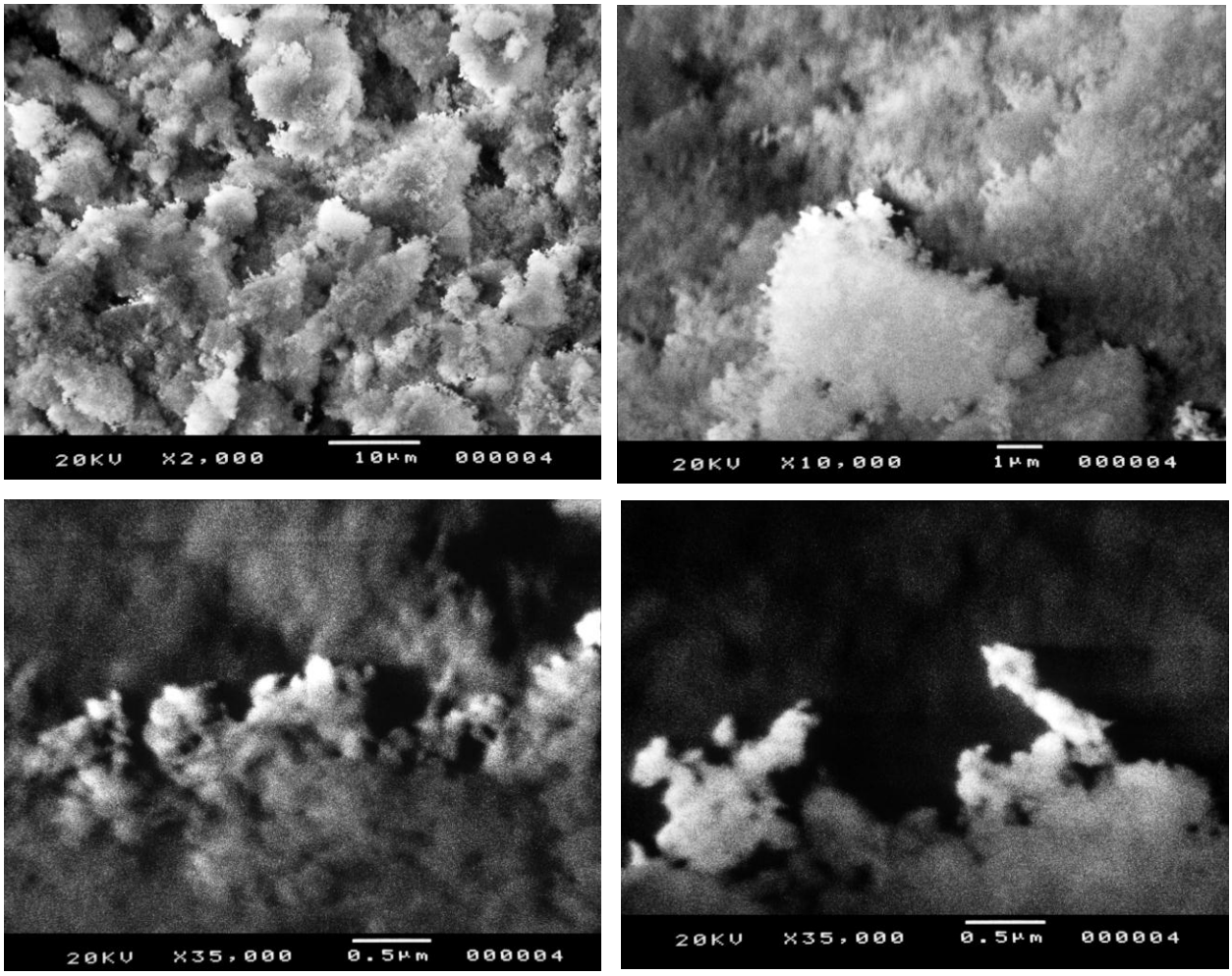


Рис. 2. 4. Мікрофотографії поверхні щойно синтезованих наночастинок BaF_2.

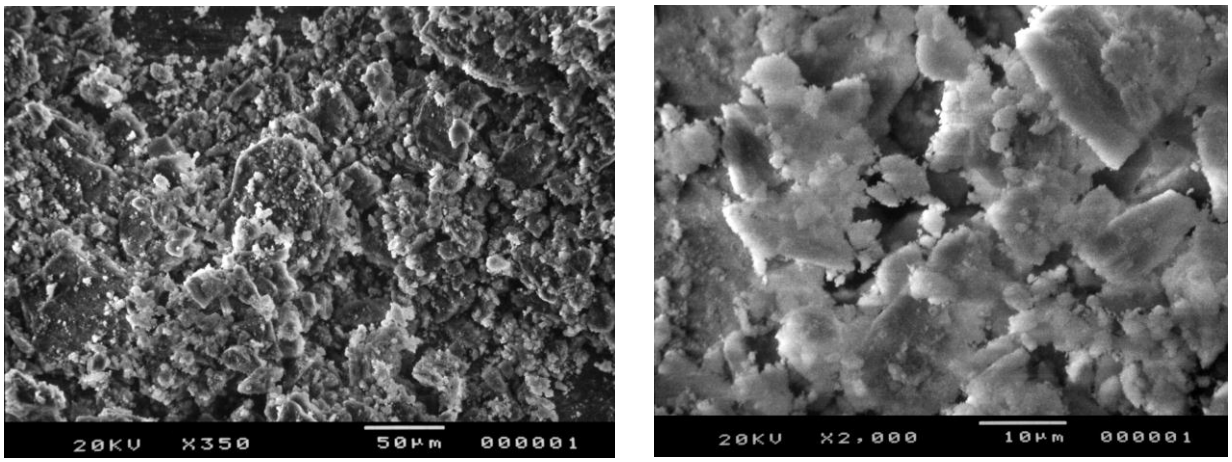
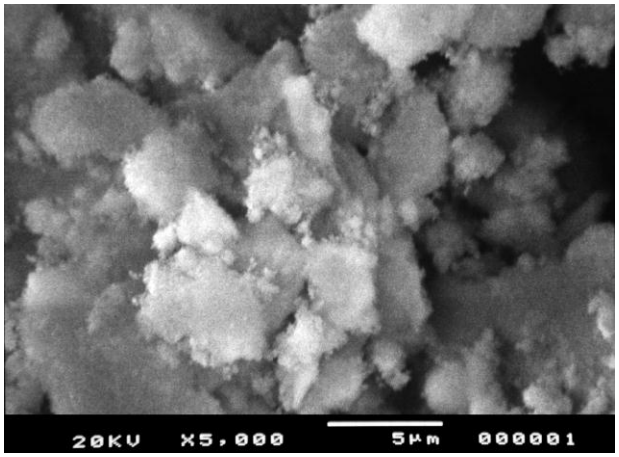


Рис. 2. 5, а. Мікрофотографії поверхні щойно синтезованих наночастинок SrF_2.



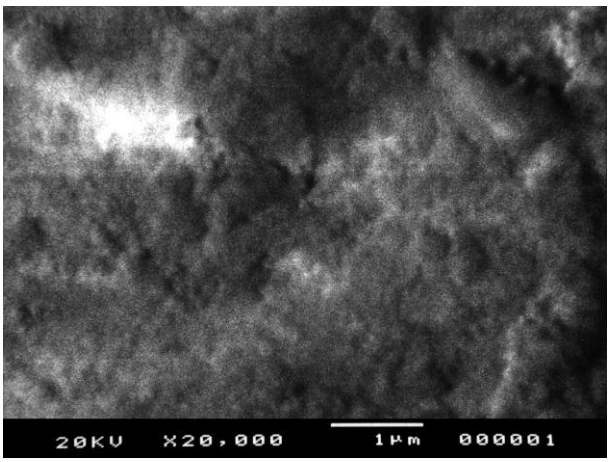
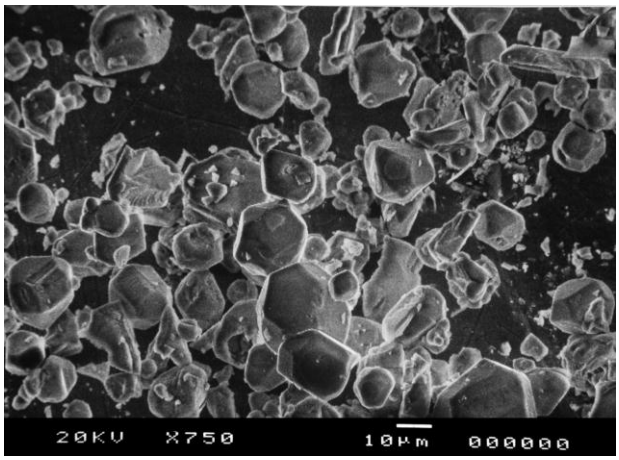
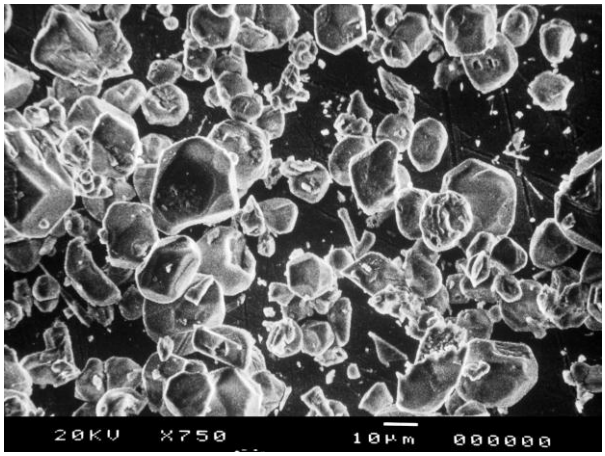
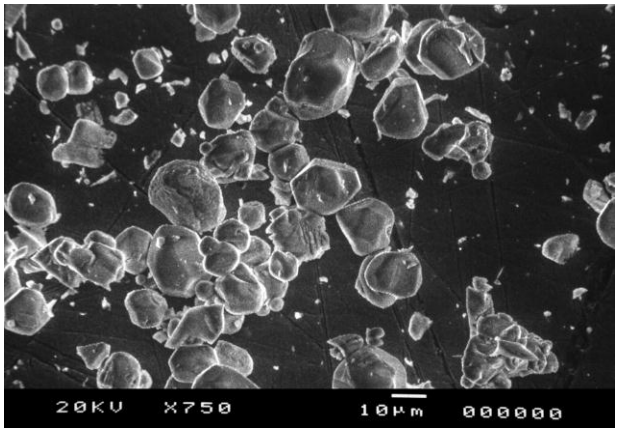


Рис. 2. 5, б. Мікрофотографії поверхні щойно синтезованих наночастинок SrF_2.







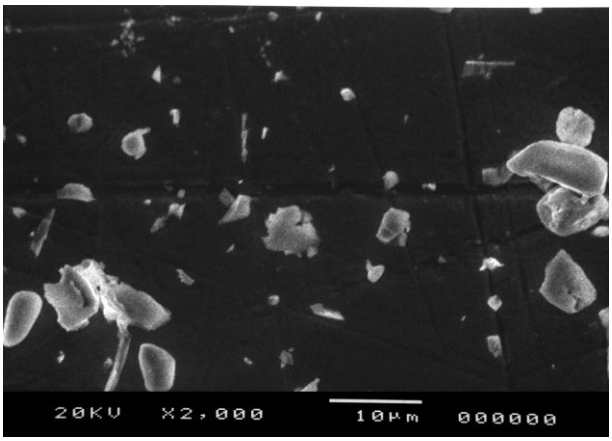


Рис. 2. 6. Мікрофотографії поверхні мікрочастинок BaF_2.

2.2. Методики препарування композитних плівок

2.2.1. Методика хімічної гомогенізації з використанням розчинника (азеотропної суміші) з наступним його випаровуванням

Для виготовлення композитних плівок використовувалась стружка полістирольного сцинтилятора виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Полістирольна стружка містить у собі органічні люмінесцентні домішки п-терфеніл (активатор) та POPOP (зміщувач спектру) у кількості 1% та 0,1%, відповідно. Полістирольний сцинтилятор додавали до азеотропної суміші $C_2H_4Cl_2$+CCl_4 (дихлоретан + тетрахлорметан). При цьому спостерігалось набрякання полістиролу.

Для введення неорганічних наночастинок у полімер до суміші додавали неорганічні наночастинки BaF_2, SrF_2 або $LaPO_4$-Pr. Наприклад, для отримання композиту з 40-ка відсотковим ваговим вмістом наночастинок BaF_2 наважки фториду барію (0,40 г) та сцинтиляційного полістиролу (0,60 г) додавали до 3 мл розчинника (азеотропної суміші $C_2H_4Cl_2$ + CCl_4). Отриману суспензію нагрівали протягом 20-ти хвилин в установці зі зворотнім холодильником, показаній на рис. 2.7. У такий спосіб досягали набрякання, а згодом і повного розчинення полістирольного сцинтилятора.

Отриману суспензію переливали в комірку з тепловідводом від стінок для ультразвукової обробки (рис. 2.8). Зазначимо, що порошки невідпалених та відпалених наночастинок є в агрегатизованому стані. Розміри агрегатів можуть сягати декількох мікрон. Для отримання прозорої суспензії із рівномірним розподілом наночастинок у розчині полістиролу необхідно розділити агрегати на окремі наночастинки. З цією метою використовували ультразвуковий диспергатор УЗДН-1. Подрібнення агрегатів потребує тривалої обробки ультразвуком значної потужності. Тому суспензію з агрегатами наночастинок охолоджували проточною водою під час обробки. Для цього виготовлялась спеціальна комірка-теплообмінник (рис. 2.8). Діаметр комірки практично співпадає із діаметром ультразвукового зонда для

ефективного розбивання агрегатів наночастинок. У результаті дії ультразвуку потужністю 150 Вт протягом 15 хв, отримували безбарвну повністю прозору суспензію наночастинок в полістирольному розчині.

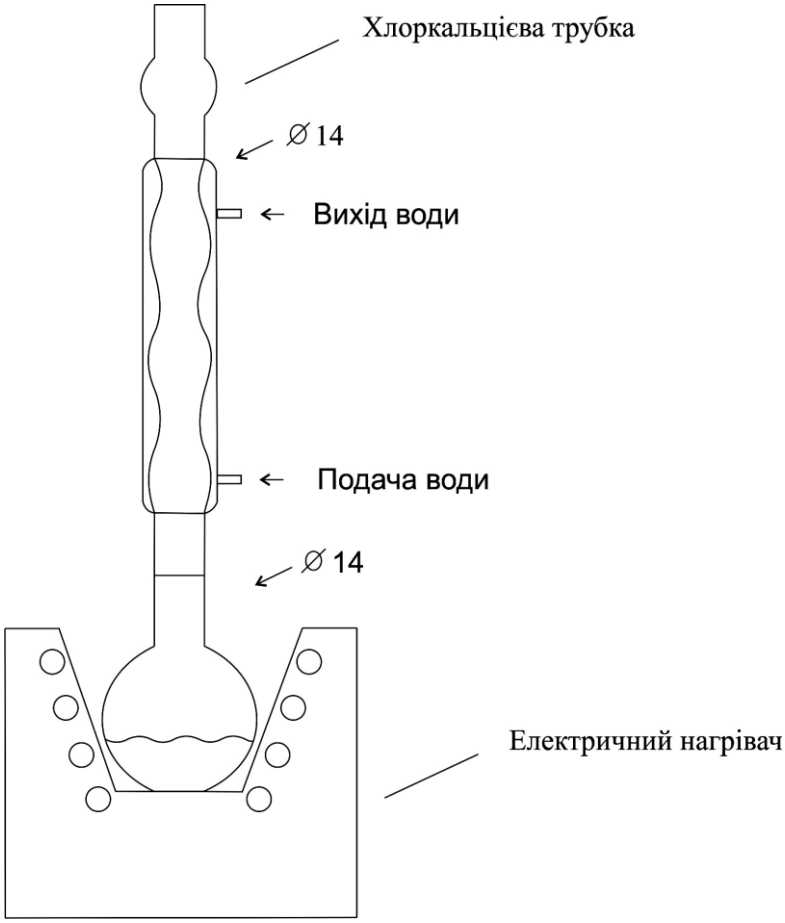


Рис. 2. 7. Установка для повного розчинення сцинтиляційного полістиролу.

Вміст розчиненого композиту розраховували за рівнянням:

$$\omega = \frac{m_{ПСС} + m_{BaF_2}}{V_{р-ну} \cdot \rho_{р-ну}}, \qquad (2.1)$$

де ω – масова частка композиту;

m_{BaF_2} – маса BaF_2;

$m_{ПСС}$ – маса полістиролу;

$V_{р-ну}$ – об’єм розчину;

$\rho_{р-ну}$ – густина розчинника.

Оптимальна форма та бездефектність плівок отримувались при $\omega \approx 0.30...0.40$. За вищих показників ω в'язкість не дозволяла формувати зразки однорідної товщини. За менших значень ω капілярний ефект порушував однорідність складу.

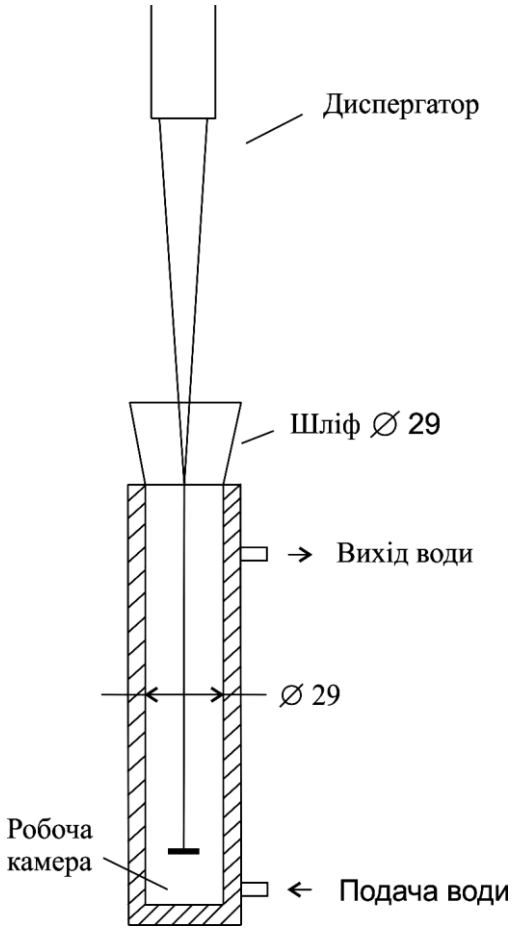


Рис. 2. 8. Комірка для ультразвукової обробки.

Для формування композитних плівок, отриману прозору суспензію наносили краплями на предметне скло. Формування плівок великої товщини проводилось пошарово. Для отримання плівок різної товщини підбирався відповідний об'єм крапель. Оскільки товщина плівки залежить від розміру області, на яку розтікається крапля при нанесенні на скло, то досліджувалась залежність вказаної області від об'єму крапель розчину. Залежність діаметру нанесеної краплини розчину від об'єму показано на рис. 2.9. Після нанесення

одного шару плівки на підкладку її витримували протягом 15-ти хвилин для часткового випаровування розчинника. Одношаровим нанесенням можна отримати плівки товщиною 0,01-0,17 мм. Відповідно для формування плівок товщиною 0,2-0,3 мм наносили два шари суспензії, а для отримання плівок 0,3-0,8 мм – 3-5 шарів. Після нанесення плівку витримували протягом доби для повного випаровування розчинника.

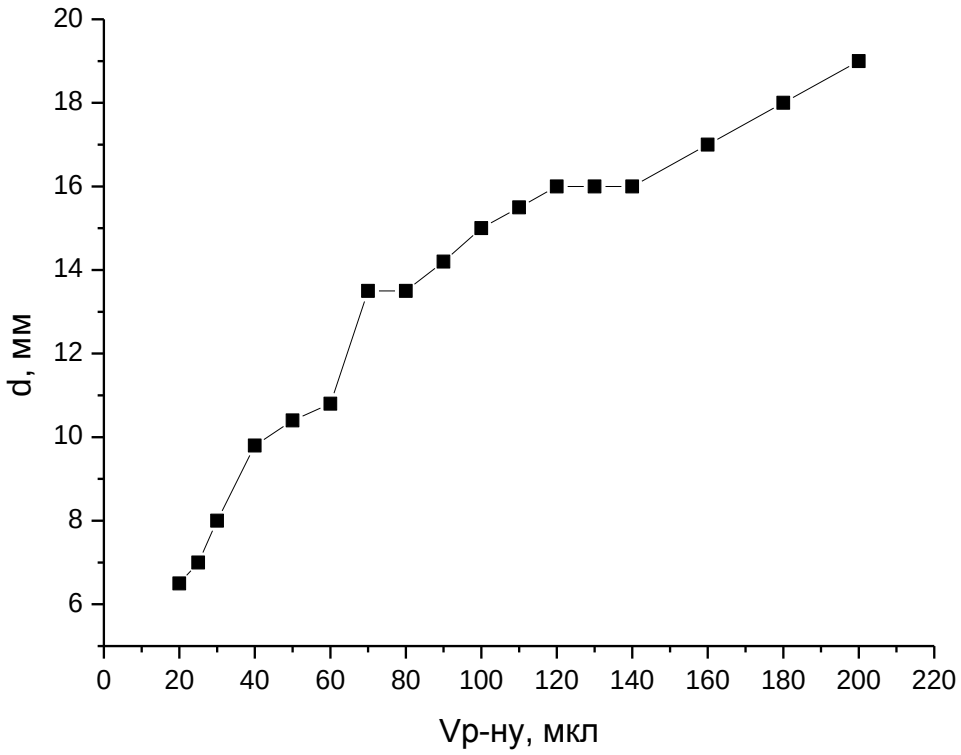


Рис. 2. 9. Залежність діаметру *d* краплини розчину, нанесеної на скло від об'єму $V_{р\text{-}ну}$.

Сформовані в такий спосіб плівкові композити володіли доброю прозорістю та однорідністю. Для порівняння інтенсивності люмінесценції отриманих плівкових композитів вирізали зразки однакового діаметру для забезпечення однакової площі. Для досягнення точних значень товщини плівок їх піддавали шліфуванню.

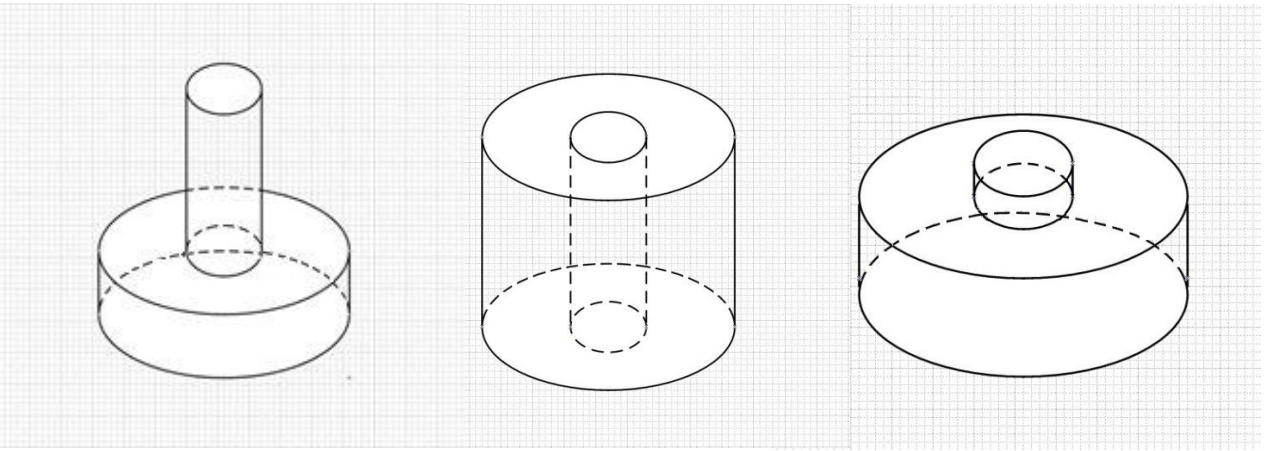
2.2.2. Метод виготовлення зразків полістирольних композитів за допомогою одновісного статичного тиску

За винятком полімеризації в масі існує високопродуктивна технологія виготовлення пластмасових сцинтиляторів з використанням прес-форм і напрямленого тиску. Даний метод дозволяє одержувати сцинтиляційні пластини різних форм і розмірів.

Зразки полістирольних композитів виготовлялись зі стружки полістирольного сцинтилятора виробництва Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків). Для введення у полімер неорганічних нано- чи мікрокристалів, що містять елементи з великим *Z*, поступали наступним чином.

Неорганічні наночастинки BaF_2 після синтезу розтирали в агатовій ступці до утворення порошкоподібної речовини і змішували в заданій пропорції з полістирольною стружкою до утворення однорідної суміші. Отриману суміш поміщали в прес-форму (рис. 2.10) для формування зразків полістирольних композитів. З середини прес-форму змащували силіконовою термостійкою змазкою Baysilone для шліфів. Прес-форму зі сумішшю поміщали в вакуумовану камеру і створювали зверху одновісний статичний тиск за допомогою кілограмової гирки. Камеру нагрівали до температури розм'якшення полістиролу 80-140^{0}C. Одночасно у камері за допомогою форвакуумного насоса створювали вакуум для усунення повітряних бульбашок в полістирольних зразках. Суміш витримували у камері протягом 3 годин.

Після цього витягали прес-форму та охолоджували при кімнатній температурі. У результаті отримувались полістирольні зразки задовільної прозорості та з добрими механічними характеристиками за концентрації диспергованих наночастинок BaF_2 до 20 ваг.%. Дана прес-форма дозволяє виготовляти сцинтиляційні пластини циліндричної форми діаметром 10 мм і товщиною 0,1 – 3 мм.



а) б) в)

Рис. 2. 10. Прес-форма для формування зразків полістирольних композитів: а) шток; б) основа; в) циліндр з отвором.

2.2.3. Комбінований метод виготовлення зразків полістирольних композитів.

Спроби збільшити концентрацію наночастинок до 40 ваг.% приводили до погіршення однорідності та прозорості зразків. Тому розроблено комбінований метод отримання полістирольних композитів у прес-формі під дією одновісного статичного тиску.

Спочатку отримувались методом хімічної гомогенізації тонкі одношарові плівки (товщиною 0,01-0,17 мм) полістирольного композиту з наночастинками. Тонкі композитні полістирольні плівки поміщались в прес-форму (рис. 2.10), для формування зразків полістирольних композитів. Для отримання композитних плівок товщиною 0,3 мм у прес-форму поміщали три плівки товщиною 0,17 мм, отримані методом хімічної гомогенізації.

Прес-форму нагрівали до температури розм’якшення полістиролу (80-140^{0}С) і витримували в печі протягом 2-х годин. Після цього прес-форму витягали для охолодження. Після охолодження отримувались полістирольні композитні плівки товщиною 0,3 мм, які володіли задовільною прозорістю та

механічними характеристиками за концентрації диспергованих наночастинок BaF_2 до 40 ваг.%.

Перевага даного методу полягає в тому, що за допомогою нього ми можемо отримати плівки з гладкими паралельними поверхнями (однакової товщини по всій площі зразка), яка не потребує додаткової обробки. Зазначимо, що методом хімічної гомогенізації отримуються плівки з краплеподібною поверхнею.

Наявність гладкої поверхні є особливо важливою для тонких сцинтиляційних пластин, в яких поглинання світла незначне і оптичні втрати визначаються винятково відбиттям і розсіюванням світла від обох поверхонь. До переваг цього методу додаються також висока швидкість процесу полімеризації, його економічність, висока продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальною витратою готового матеріалу. Особливо цікавою є можливість створенні контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні.

2.2.4. Методика виготовлення провідних полімерних матеріалів з наночастинками

Композитні матеріали виготовлялись з мономеру – стиролу, до якого додавали поліанілін (емеральдинову форму протонованого поліаніліну, допант – сірчана кислота) (20 %), як провідний матеріал та неорганічні наночастинки BaF_2 та SrF_2, що містять елементи з великим *Z*.

Для ефективної полімеризації до суміші додавали хімічний ініціатор. Вибір ініціатора обумовлений його розчинністю в мономері або розчиннику і температурою, за якої може бути досягнута певна швидкість отримання вільних радикалів. Ми використовували два типи ініціаторів: пероксид бензоілу (температура розпаду $t_{розпаду}$ 70 - 80˚C, ефективність ініціювання

f = 0,7 - 0,9) та динітрил азо-біс-ізомасляної кислоти ($t_{розпаду}$ = 60 - 75˚С, f = 0,5 - 0,7).

Для отримання суміші із рівномірним розподілом наночастинок у розчині стиролу її піддавали ультразвуковій обробці (потужність генератора 150 Вт). Після цього її заливали у форму (рис. 2.11) і затискали поршнями з двох сторін, щоб позбутись повітряних бульбашок в суміші.

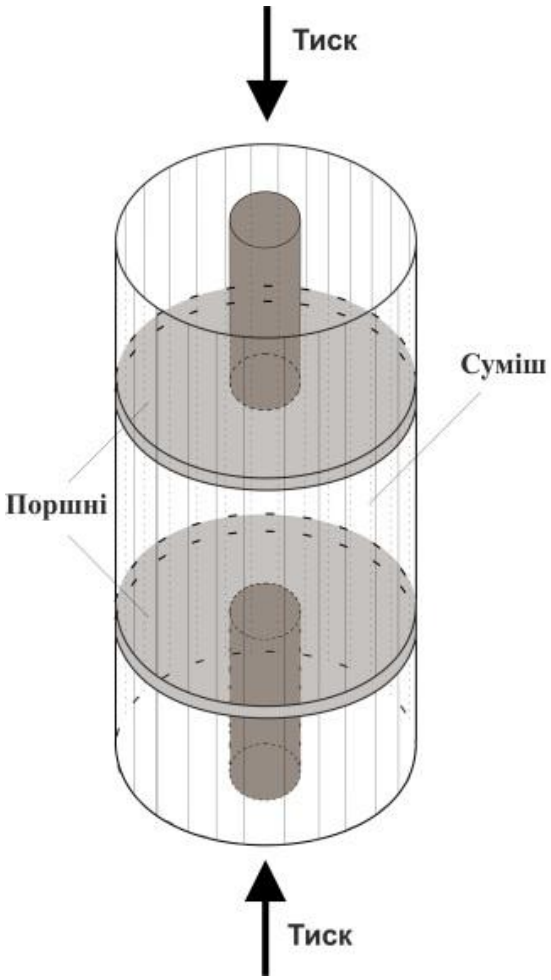


Рис. 2. 11. Форма для полімеризації.

Залита таким чином форма поміщалась у сушильну шафу при температурі 80-95°С за ініціювання полімеризації стиролу пероксидом бензоілу на 9-10 годин та при 50-75°С за ініціювання стиролу динітрилом азо-біс-ізомасляної кислоти на 4-5 годин. Після повної полімеризації

композити витискали поршнем із форми та піддавали шліфуванню для досягнення точних значень їх товщин. Таким чином отримували полістирольний композит (рис. 2.12) з задовільними механічними характеристиками та із якісною гладкою поверхнею, яка не потребує додаткової обробки. Для отримання багатошарового композита (рис. 2.13) кожен наступний шар наносився на попередній і полімеризувався окремо.

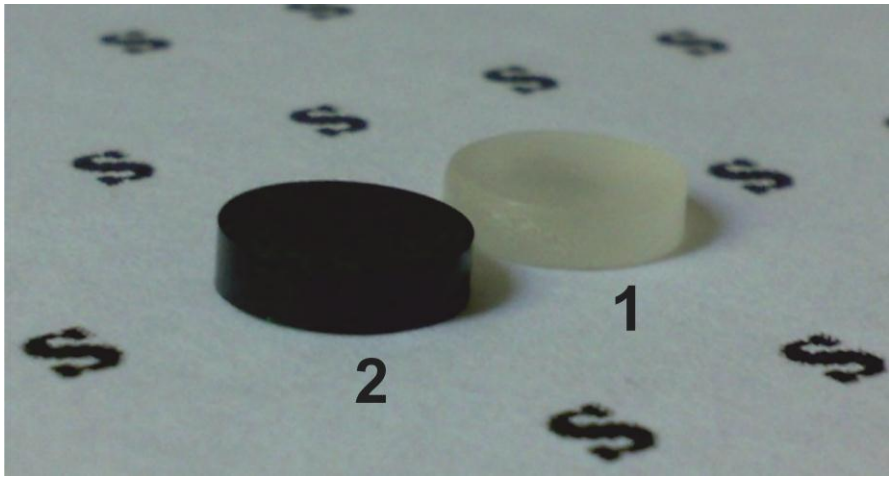


Рис. 2. 12. Фотографії зразків чистого полістиролу (1) та з вмістам 10 % полі аніліну (2).

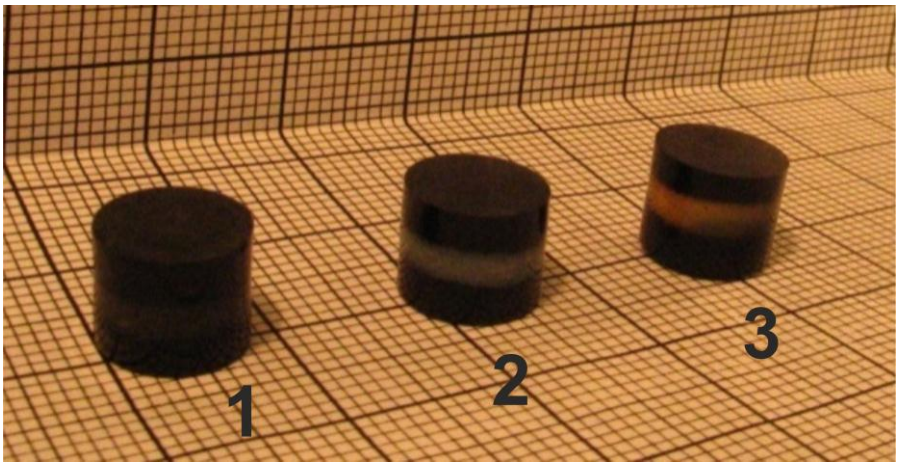


Рис. 2. 13. Фотографії комбінованих зразків чистого полістиролу (3), з вмістом наночастинок SrF_2 (25 ваг.%) (1) та з вмістом наночастинок стирол BaF_2 (25 ваг.%) (2).

2.3. Методика вимірювань

2.3.1. Спектрально-кінетичні дослідження при імпульсному рентгенівському збудженні

Вимірювання спектрів люмінесценції і кінетики загасання люмінесценції при імпульсному збудженні рентгенівськими квантами проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Дана установка дозволяла проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання у часовому інтервалі 10^{-9}-10^{-6} с та в спектральному діапазоні 200-800 нм. Схема установки приведена на рис. 2.14.

Імпульси рентгенівських квантів генерувались з допомогою рентгенівської трьохелектродної трубки РТИ-0,05. Дана рентгенівська трубка працює в режимі закороченої на катод сітки. Подача на катод пускових імпульсів амплітудою до 200 В забезпечувала генерацію імпульсів рентгенівських квантів. Тривалість рентгенівських імпульсів приймала значення 1,5-10 нс, частота повторення – до 100 кГц. На анод трубки подавалась висока напруга U=35-40 кВ, середній струм до 100 мкА. Використання такого імпульсного рентгенівського джерела дозволило вимірювати кінетику загасання люмінесценції, та спектри люмінесценції 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 час (D_t), 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 при вимірюваннях, часові параметри приймали значення: D_t=0,4 нс, тривалість фронту наростання сигналу t=1,5 нс.

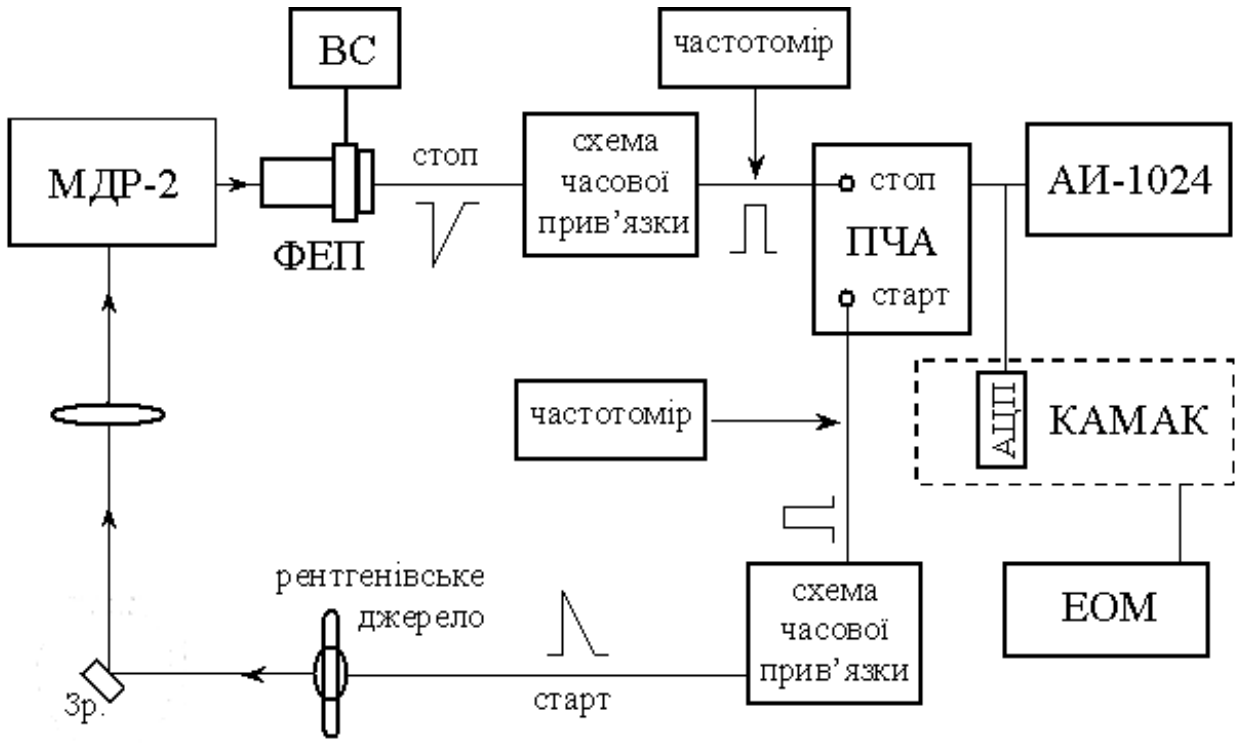


Рис. 2. 14. Схема установки для вимірювання кінетики загасання та спектрів рентгенолюмінесценції з часовим розділенням.

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 ПЧА і зупиняє процес наростання напруги. Напруга, яка виникла з допомогою АЦП аналізується амплітудним аналізатором АИ-1024. 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 зміщувати відносно ”Старт”-імпульсу, 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). Зареєстровані дані виводяться на екран ЕОМ.

2.3.2. Вимірювання електричних характеристик композитів

Сила струму через композитний матеріал та різниця потенціалів на його торцях вимірювались на установці (рис. 2.15), що містила джерело неперервного іонізуючого випромінювання (рентгенівської трубка 1), у якій максимальні анодний струм та напруга складали 10 мА та 40 кВ, відповідно (середня енергія рентгенівських квантів ~23 кеВ). На шляху рентгенівського променю поміщався зразок полістирольного композиту. Різниця потенціалів або струм вимірювався електрометром В7-30. Мінімально можливий вимірюваний струм становив $5 \cdot 10^{-12}$А. Для вимірювання величини електричного струму, що проходить через композитний зразок, використовувалось джерело живлення 5 з напругою 9-18 В та послідовно з ним з'єднаний резистор змінного опору 4.

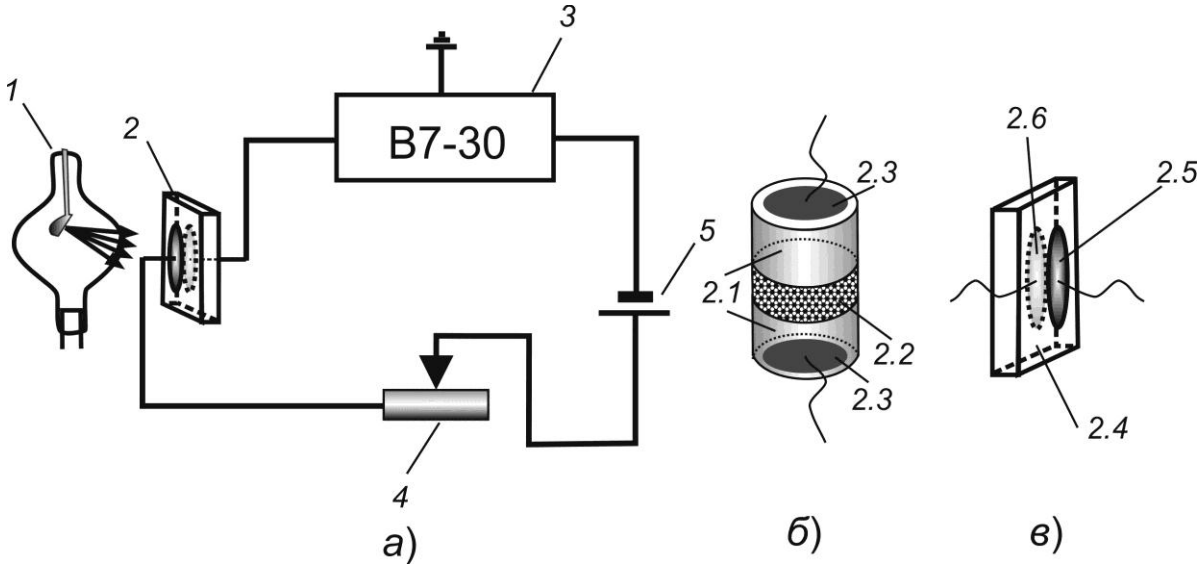


Рис. 2. 15. Схема установки: а) для вимірювання сили струму та різниці потенціалів: 1 – рентгенівська трубка, 2 – зразок, 3 - електрометр В7-30, 4 – резистор змінного опору, 5 – джерело живлення; *б)* – будова зразка (2) для вимірювання фотопровідності: 2.1– провідний полімер, 2.2 – непровідний полімер з наночастинками, 2.3 – контакти; *в)* – будова зразка (2) для реєстрації різниці потенціалів: 2.4 – тонка (1мм) плівка полістиролу, 2.5 – електрод з наночастинок BaF_2, скріплених срібною пастою, 2.6 – електрод із срібної пасти.

Висновки до розділу 2

1. Методом хімічного осадження було синтезовано наночастинки BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr із середнім розміром $a = 20$ нм. Збільшення розміру наночастинок досягали в результаті температурного відпалу за відповідних температур протягом двох годин. Максимальний розмір досліджуваних зразків, відпалених за температури 1000°C, становив a = 140нм.
2. Розроблена технологія отримання полістирольних плівкових композитів із вбудованими наночастинками на основі методики хімічної гомогенізації з використанням розчинника (азеотропної суміші) і наступним його випаровуванням та з використанням статичного тиску.
3. Вимірювання спектрів люмінесценції і кінетики загасання люмінесценції при імпульсному рентгенівському збудженні (U = 40 кВ, I = 0,8мА, частота імпульсів – 100 кГц, тривалість імпульсів 2 нс) проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Дана установка дозволяла проводити люмінесцентно-кінетичні вимірювання у часовому інтервалі 10^{-9}-10^{-6} с та в спектральному діапазоні 200-800 нм.
4. Вимірювання електричних характеристик проводились на рентгенівській установці, змонтованій на базі неперервного іонізуючого випромінювання (рентгенівської трубка), у якій максимальні анодний струм та напруга складали 10 мА та 40 кВ, відповідно (середня енергія рентгенівських квантів ~23 кеВ).

Розділ 3. Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2

3.1. Люмінесцентно-кінетичні характеристики наночастинок BaF_2 при рентгенівському збудженні

Однією із цілей дослідження композитних сцинтиляційних плівок є створення сцинтилятора, що володіє надкоротким (наносекундним) часом висвічування і високим світловим виходом. Основний вклад у поглинання полістирольного композита дає його неорганічна складова – наночастинка. В якості кандидатів на такий матеріал в роботі [9] розглядаються наночастинки BaF_2.

Монокристали BaF_2 є відомими сцинтиляційними матеріалами, які володіють остовно-валентною люмінесценцією (ОВЛ) із максимумом на 225 нм, яка виникає при рекомбінації електронів валентної зони $2pF^-$ з дірками $5p\mathrm{Ba}^{2+}$ остовної зони, що характеризується часом післясвічення менше 1 нс [86]. Разом з тим в монокристалах BaF_2 є присутня інтенсивна смуга випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ) із максимумом в області 300 нм, зумовлена рекомбінацією електрона з діркою у вигляді V_k-центру, яка володіє відносно тривалим післясвіченням – близько 0,6 мкс. Останнє обмежує використання кристалів BaF_2 як сцинтиляторів для реєстрації швидкозмінних процесів. Відомо багато робіт, де зусилля дослідників були спрямовані на погашення екситонного свічення кристалів BaF_2. Основним методом погашення свічення АЛЕ є введення в кристали BaF_2 домішок іонів рідкісноземельних елементів та лужно-земельних металів, які слугують у якості гасників люмінесценції. Дослідження показали, що при такому підході вдається суттєво подавити випромінювання АЛЕ, однак при цьому суттєво зменшується інтенсивність і ОВЛ, яка відповідає швидкій компоненті випромінювання кристала [87-90], що є небажаним з точки зору практичного використання.

Також істотним недоліком сцинтиляторів на основі BaF_2 є відносно низький світловий вихід ОВЛ – близько 2000 фот/МеВ [91].

Зменшення розмірів наночастинок зумовлює зменшення інтенсивності люмінесценції АЛЕ та ОВЛ. Однак темп падіння інтенсивності АЛЕ та ОВЛ є різним. При зміні розмірів наночастинок від 115 до 20 нм інтенсивність АЛЕ зменшується приблизно у 8 разів, а інтенсивність ОВЛ тільки у 2 рази. Ці різні залежності для інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок зумовлені різною природою механізмів свічення АЛЕ та ОВЛ.

Тому для аналізу механізму формування сцинтиляційних імпульсів розглянемо у першу чергу люмінесцентні та сцинтиляційні властивості наночастинок BaF_2 різного розміру [9].

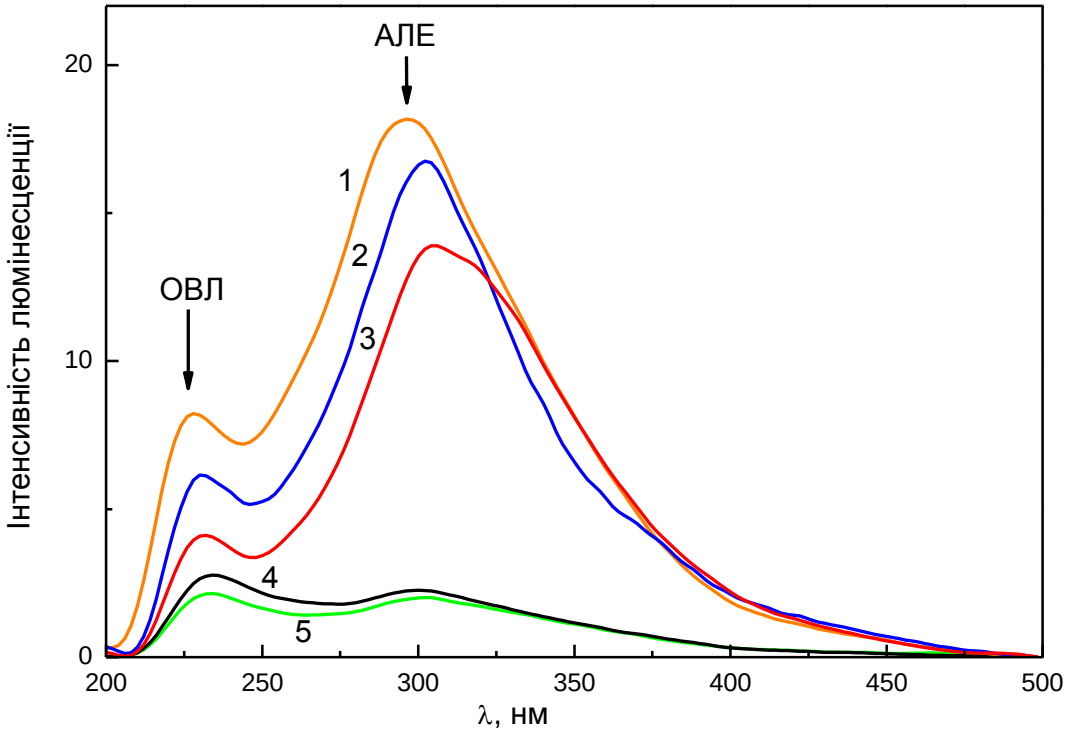


Рис. 3. 1. Спектр рентгенолюмінесценції мікрокристалів BaF_2 (10 мкм) (1) та наночастинок різного розміру: 115нм (2); 88 нм (3); 32 нм (4); 20 нм (5).

У випадку високоенергетичного збудження $h\nu > E_g$ виникнення свічення АЛЕ передбачає рекомбінацію електрона зони провідності із автолокалізованою діркою - V_k центром. Зменшення розмірів наночастинок накладає просторове обмеження на імовірність рекомбінації електрона з V_k

центром, оскільки характеристичні просторові розміри для пробігу електронів можуть виявитись більшими за розміри наночастинки. До характеристичних просторових розмірів пробігу електронів належать довжина вільного пробігу первинного високоенергетичного електрона $l_{e,e}$, який виникає при поглинанні кванта рентгенівського випромінювання за механізмом фотоефекту (надалі фотоелектрон), та довжина термалізації вторинних електронів, які утворюються у результаті розміну енергії первинного фотоелектрона, і володіють кінетичною енергією E_0, недостатньою для подальшого помноження електронних збуджень ($E_0 < 2E_g$). Довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ високоенергетичного фотоелектрона з кінетичною енергією E_0, більшою ніж $2E_g$, визначається розсіюванням фотоелектронів на валентних електронах і може бути знайдена, аналізуючи універсальну криву електрон-електронного розсіювання. Для фотоелектронів з енергією E_0 = 40 кеВ довжина вільного пробігу електрона складає ~ 30-40 нм [38]. Співвідношення між довжиною вільного пробігу фотоелектрона і розміром наночастинки визначає імовірність створення вторинних збуджень у межах наночастинки.

Електрони з енергією $E_0<2E_g$ релаксують внаслідок розсіювання на фононах гратки. Параметром процесу є довжина термалізації – середня відстань, яку долають електрони в процесі релаксації енергії. Найбільш імовірна довжина термалізації таких електронів складає біля 100 нм (100, 38). Співвідношення між довжиною термалізації електронів та розміром наночастинки визначатиме імовірність рекомбінації електронів із дірковою компонентою в об’ємі наночастинки.

Серед двох учасників рекомбінаційного процесу електрона із континууму валентних електронів та остовної дірки, саме через величину дифузії дірки l_{ch} в остовій зоні може відбуватися вплив на залежність інтенсивності ОВЛ від розміру наночастинок. За різними оцінками довжина дифузії остовної дірки може складати менше 10 нм [42,92], що є менше ніж розмір досліджуваних наночастинок. Отже, розмір наночастинки не є таким

критичним для інтенсивності ОВЛ у порівнянні із залежністю інтенсивності випромінювання АЛЕ від розміру наночастинок.

З огляду на вищесказане, саме різними пробігами електронів та довжиною дифузії дірок можна пояснити різні залежності свічення АЛЕ та ОВЛ від розміру наночастинок BaF_2. За умови, що довжина вільного пробігу фотоелектрона, довжина дифузії дірок чи довжина термалізації електронів перевищує розміри наночастинки ($l_{e,e} > a$, $l_{e,ph} > a$, $l_{ch} > a$) носії заряду будуть захоплюватись дефектами поверхні або вилітати за межі наночастинки. При такому співвідношенні між параметрами пробігу електрона (дірки) та розмірами наночастинок, останні будуть ефективними випромінювачами електронів при високоенергетичному збудженні, а інтенсивність люмінесценції буде значно меншою у порівнянні із об’ємними зразками.

У випадку гасіння люмінесценції внаслідок перенесення енергії зі збуджених станів випромінювальних центрів до поверхневих дефектів по механізму мультипольної взаємодії кінетика післясвічення зазнає суттєвого скорочення. У цьому випадку динаміка зменшення інтенсивності люмінесценції та константи загасання люмінесценції корелюють. Протилежна ситуація очікується, коли гасіння люмінесценції є зумовлене зменшенням кількості електрон-діркових рекомбінацій, як це є у випадку виходу електронів за межі наночастинки. Такий вид гасіння супроводжується суттєвим зменшенням інтенсивності люмінесценції, однак часові константи загасання змінюються незначно. Саме така закономірність для параметрів люмінесценції залежно від розмірів наночастинок спостерігається для люмінесценції наночастинок BaF_2 (рис. 3.1 і рис. 3.2).

При зміні розмірів наночастинок від 115 нм до 20 нм інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується у 8 разів, а константа кінетики загасання АЛЕ змінюється незначно – від 620 до 520 нс. Спостережувана залежність підтверджує запропонований механізм гасіння люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок, зумовлений виходом електронів за межі наночастинки. У випадку ОВЛ інтенсивність свічення при зміні розмірів

зменшується на 17% а константа загасання ОВЛ зменшується від 1,00 нс до 0,95 нс. (рис. 3.3). Такі незначні зміни параметрів ОВЛ узгоджуються із малою довжиною дифузії остової дірки, яка може бути оцінена як $l_{ch} < 20$ нм .

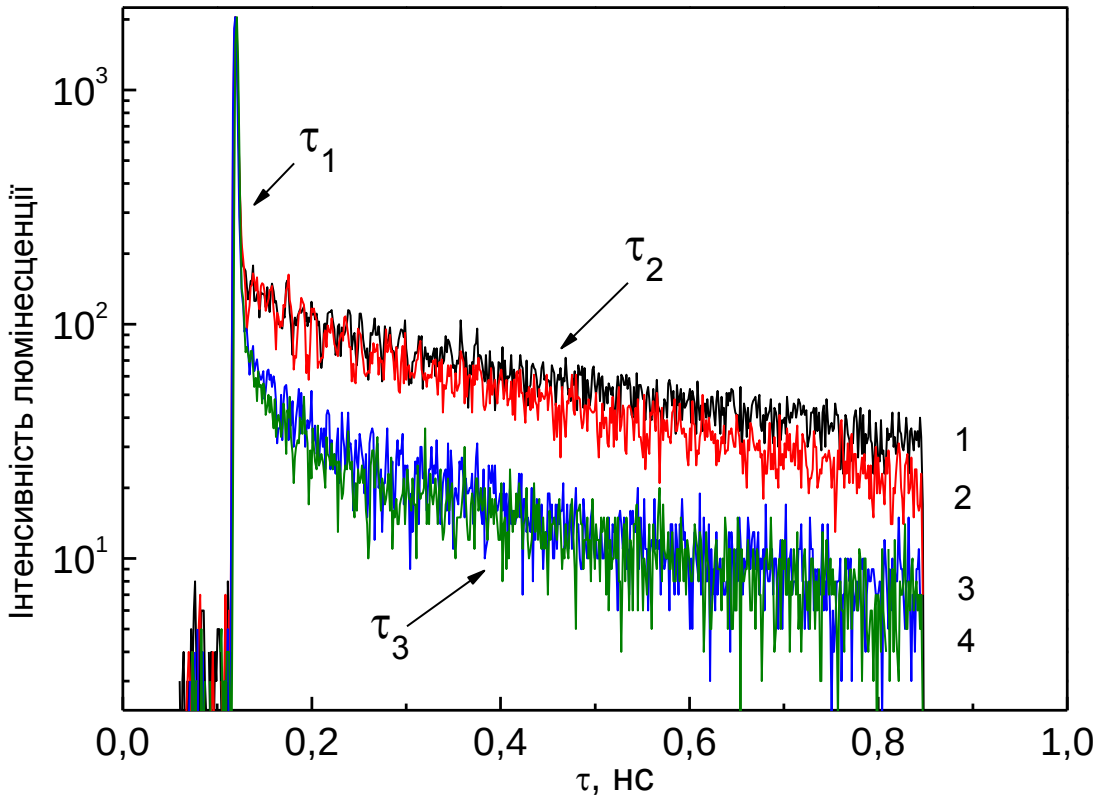


Рис. 3. 2. Криві кінетики загасання інтегральної ренгенолюмінесценції монокристалу BaF_2 (1) та наночастинок BaF_2 різного розміру 2 – 115 нм, 3 – 32 нм, 4 – 20 нм. Часові константи для ОВЛ: τ_1<2 ns та АЛЕ: малих наночастинок τ_2 =520 ns, великих наночастинок τ_3 = 620 ns [9].

Таким чином, можна стверджувати, що основною і найбільш значущою причиною гасіння люмінесценції буде саме вилітання електронів за межі наночастинки внаслідок перевищення довжини термалізації електрона розміру наночастинки. Підтвердити цей факт, а також візуалізувати електрони, які вилітають з наночастинки, можна, помістивши наночастинки у середовище, яке певним чином чутливе до появи електронів. Таким середовищем можуть бути пластмасові сцинтилятори, люмінесценція яких інтенсивно збуджується електронами [46-48]. Помістивши наночастинки у полістирольній матриці можна не лише візуалізувати емісію електронів з

наночастинок, але також використати те, що здавалося б є недоліком малих наночастинок, для покращення світлового виходу пластмасових сцинтиляторів у випадку реєстрації низькоенергетичних рентґенівських променів та гамма-квантів. Такі композитні матеріали можуть бути об'єктами подальшого вивчення з точки зору перспективних сцинтиляційних матеріалів.

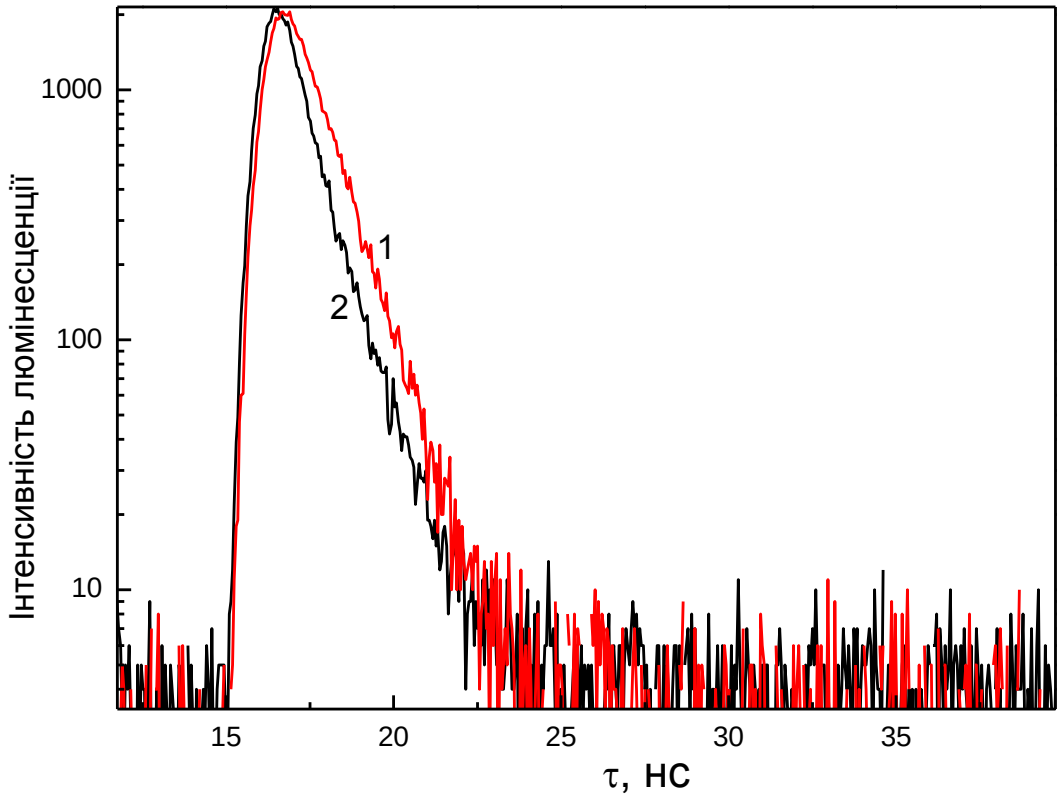


Рис. 3. 3. Криві кінетики загасання ОВЛ монокристалу BaF_2 (1) та наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм (2) при збудженні квантами синхротронного випромінювання в області $5p Ba^{2+}$-остові ($h\nu = 32$ еВ, λ = 230нм) [9].

Для ефективної передачі енергії збудження від диспергованих наночастинок до полістирольної сцинтиляційної матриці випромінювальним шляхом або внаслідок мультипольної взаємодії необхідно, щоб спектр випромінювання наночастинок узгоджувався зі спектром поглинання полістирольної матриці. Як видно з рис. 3.4 лише смуга ОВЛ наночастинок BaF_2 добре узгоджується зі спектром поглинання полістиролу. Смуга випромінювання АЛЕ лише частково перекривається з областю поглинання

полістиролу, однак добре співпадає із областю поглинання п-терфенілу та POPOP. Таким чином в композиті на основі полістирольного сцинтилятора із диспергованими наночастинками BaF_2 слід очікувати, що енергія збудження повністю передаватиметься від наночастинок до органічної складової.

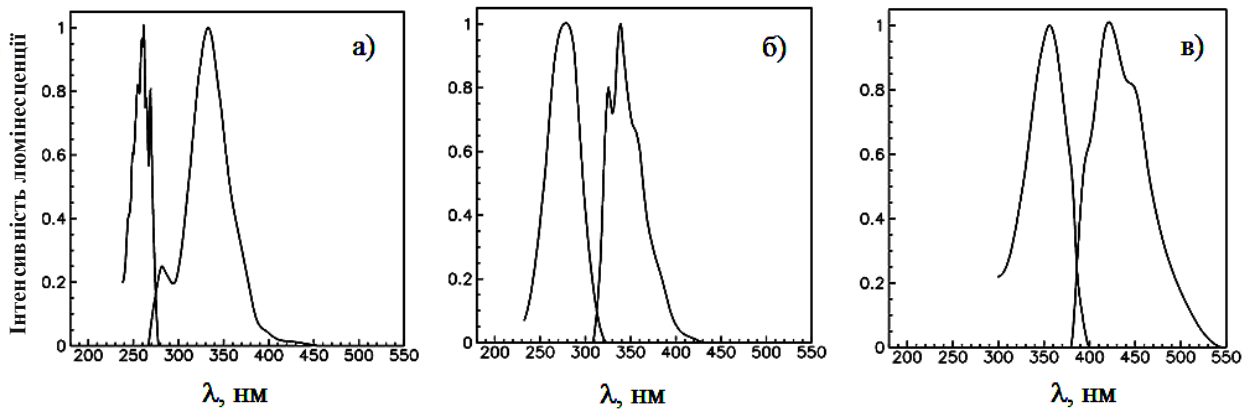


Рис. 3. 4. Спектри поглинання та люмінесценції полістиролу (а), активатора п-терфеніл (б) та зміщувача спектру POPOP (в) [49].

На рис. 3.5 приведено фотографію композитної плівки на основі полістирольного сцинтилятора (полістирол, активований домішками п-терфеніл та POPOP) із диспергованими у ньому наночастинками BaF_2 середнього розміру 20 нм. Як видно із фотографій, плівки володіють непоганою прозорістю при масовій концентрації наночастинок 40 %. При великих концентраціях диспергованих наночастинок прозорість композиту може погіршувались за рахунок їх агрегатування у полістирольній суспензії. Для зразків із однаковим вмістом наночастинок прозорість може погіршуватись при збільшенні розмірів наночастинок. Це може бути зумовлено тим, що наночастинки більших розмірів отримували у процесі температурного відпалу. За таких умов вони частково можуть спікатись у стійкі агрегати окремих наночастинок, які не піддаються розділенню при диспергуванні ультразвуком.

З метою дослідження оптимальних параметрів плівкових композитів, які містять наночастинки BaF_2 було виготовлено плівки різної товщини, різного вмісту наночастинок та різного розміру наночастинок наповнення, опис яких наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3. 1. Опис зразків полістирольних композитних плівок із диспергованими наночастинками BaF_2

Зразок №	Тип наночастинок	Розмір Наночастинок, нм	Концентрація наночастинок, С %	Товщина композитної плівки, мм	Опис зразка	Інтенсивність відносно полістиролу
1	BaF_2 Невідпалені	20	40	0,1	Плівковий композит	5,2
2	BaF_2 Невідпалені	20	40	0,2	Плівковий композит	11,7
3	BaF_2 Невідпалені	20	40	0,3	Плівковий композит	15
4	BaF_2 Невідпалені	20	40	0,4	Плівковий композит	24,9
5	BaF_2 Невідпалені	20	5	0,3	Плівковий композит	3,5
6	BaF_2 Невідпалені	20	10	0,3	Плівковий композит	7, 4
7	BaF_2 Невідпалені	20	20	0,3	Плівковий композит	11,1
8	BaF_2 Відпалені при 300 ^oC	45	40	0,3	Плівковий композит	16,1
9	BaF_2 Відпалені при 500 ^oC	65	40	0,3	Плівковий композит	15,3
10	BaF_2 Відпалені при 700 ^oC	100	40	0,3	Плівковий композит	13,2
11	BaF_2 Відпалені при 1000 ^oC	140	40	0,3	Плівковий композит	15,9
12	-	-	-	0,3	Плівка полістирольного сцинтилятора без вкраплення наночастинок)	1

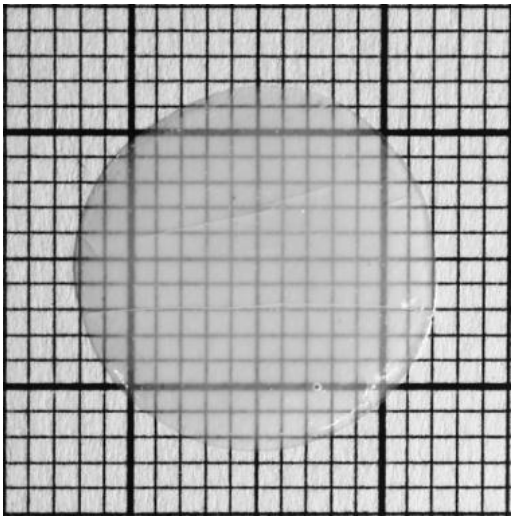


Рис. 3. 5. Фотографія зразка плівкового композита з диспергованими наночастинками BaF_2 середнього розміру 20 нм концентрацією 40 ваг.%, товщина композита 0,3 мм.

3.2. Люмінесцентно-кінетичні властивості полістирольних композитів на основі наночастинок BaF_2.

Для реєстрації електронів, емітованих із наночастинок при рентгенівському опроміненні, наночастинки можна диспергувати в органічній сцинтиляційній матриці. У ролі матриці зручно використати стандартний полімерний сцинтилятор на основі полістиролу, активованого співактиваторами паратерфенілом та POPOP. У випадку збудження високоенергетичними частинками, зокрема електронами, такий сцинтилятор випромінює із спектром, характерним для POPOP в області 400-450 нм та часом загасання в околі 2-3 нс.

На рис. 3.6 представлено спектри люмінесценції плівок полістирольного сцинтилятора (крива 1) та композитних плівок на основі матриці із сцинтиляційного полістиролу із вкрапленими наночастинками BaF_2 різного розміру (криві 2, 3). Композитні плівки із диспергованими наночастинками виявляють інтегральну інтенсивність люмінесценції більш

ніж на порядок вищу у порівнянні із полістирольною плівкою без неорганічних додатків. При цьому інтегральна інтенсивність люмінесценції композитних плівок, наповнених наночастинками різних розмірів (20 нм та 140 нм), суттєво не відрізняються (рис. 3.6). Суттєве зростання інтенсивності люмінесценції полістирольних сцинтиляторів також виявлено у випадку їх наповнення неорганічними мікрокристалами фторидів та оксидів при збудженні рентгенівськими променями із енергією 150 кеВ [93].

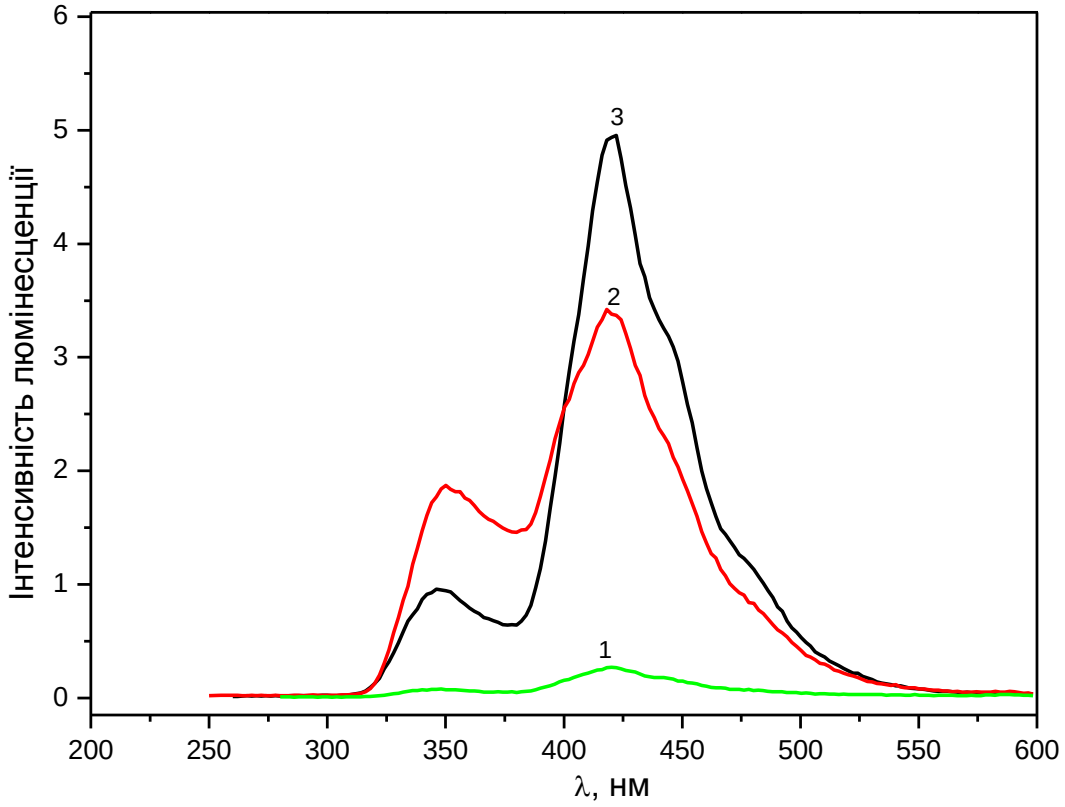


Рис. 3. 6. Порівняльні спектри рентгенолюмінесценції полімерного сцинтилятора (1), композиту з наночастинками BaF_2, a=20 нм (2) та a=140 нм (3). Вагова концентрація наночастинок BaF_2 в композитах – c=40%.

Незалежність інтенсивності випромінювання нанокомпозитів від розмірів вкраплених наночастинок різко не узгоджується із залежністю інтенсивності випромінювання самих наночастинок від розміру при рентгенівському збудженні, адже для наночастинок спостерігається суттєве падіння інтенсивності рентгенолюмінесценції, коли розміри наночастинки досягають характерного параметру електрон-фононної взаємодії $l_{e,ph}$ ~ 100 нм

і особливо електрон-електронної взаємодії - $l_{e,e}$=30-40 нм. Це в першу чергу характерно для інтенсивності люмінесценції АЛЕ (смуга з максимумом при 300 нм), інтенсивнісь якої падає у 8 разів Це в меншій мірі стосується інтенсивності ОВЛ, для якої розмір наночастинки не такий критичний і її інтенсивність зменшується тільки в 1,3 рази.

Оскільки ОВЛ не повністю гаситься, то здавалось би, що для наночастинок з а=20 нм можна очікувати безвипромінювальної або випромінювальної передачі енергії від збуджених станів остовно-валентної люмінесценції до матриці полістиролу. Однак, в такому випадку інтенсивність люмінесценції нанокомпозиту мала би зменшуватись із зменшенням розміру вкраплених наночастинок.

Певні особливості функціювання полістирольного композиту стають зрозумілі із аналізу кривих загасання рентгенолюмінесценції (рис. 3.7). Крива загасання люмінесценції мікрокристалів виявляє характерні для об’ємних кристалів часові константи – швидку з τ_{fast}=0,9 нс та повільну з τ_{slow}=600 нс (крива 1). Ці ж параметри властиві певною мірою і для кінетики загасання самих наночастинок (крива 2). Однак у випадку наночастинок інтенсивність повільної компоненти є значно меншою, ніж у випадку мікрокристалів. Для полістирольного композиту із вкрапленими мікрокристалами BaF_2 крива загасання (крива 3) практично повторює параметри загасання довгої компоненти люмінесценції із часом загасання τ_{slow}=600 нс, притаманним для мікрокристалів, в той час як швидка збігається із часом загасання полістирольного сцинтилятора і складає τ~2 нс. Така поведінка вказує на наявність, частково, випромінювального механізму перенесення енергії від мікрокристала до полістиролу у випадку його наповнення мікрочастинками BaF_2.

У випадку полістиролу із вкрапленими наночастинками BaF_2 (рис. 3.7, крива 4) крива загасання виявляє тільки константу загасання τ~2 нс, характерну для полістирольного сцинтилятора. Відсутність довгої компоненти післясвічення у люмінесценції полістирольних композитів

вказує на непридатність застосування безвипромінювальних чи випромінювальних механізмів перенесення енергії від збуджених станів АЛЕ чи остовно-валентної люмінесценції до полістиролу матриці у випадку нанокомпозитів із вкрапленими наночастинками. А тому реальним є пояснення виникнення люмінесценції полістиролу із вкрапленими наночастинками як результат збудження електронами, що покидають наночастинки за умови, коли $a < l_{e,ph} \sim 100$ нм і особливо, коли $a < l_{e,e}$=30-40 нм. Саме за таких умов можна пояснити значне зростання інтенсивності полістирольного сцинтилятора (у ~15 разів у порівнянні з ненаповненим полістирольним сцинтилятором) і одночасну відсутність довгих часових компонент у сцинтиляційному імпульсі. Отже, спостережуване підсилення люмінесценції полістиролу при додаванні наночастинок BaF_2 зумовлене збудженням полістиролу за рахунок електронів, що генеруються наночастинками при взаємодії з високоенергетичними квантами. Цей факт підтверджує механізм гасіння люмінесценції наночастинок при зменшенні їх розмірів, як результат вильоту електронів за межі наночастинки.

Цікаво порівняти часові параметри полістирольного композита із вкрапленими наночастинками BaF_2 з кристалом BaF_2. Часи загасання для кристала BaF_2 – 0,95 та 600 нс, тоді як для полістирольного нанокомпозита спостерігається тільки швидка компонента - з часом 2 нс. Отримані параметри вказують на перспективу отримання на основі полістирольних нанокомпозитів із вкрапленими наночастинками швидких сцинтиляторів, які за своїми параметрами можуть створювати конкуренцію існуючим швидким сцинтиляторам, особливо при реєстрації низькоенергетичних рентгенівських та гамма-квантів.

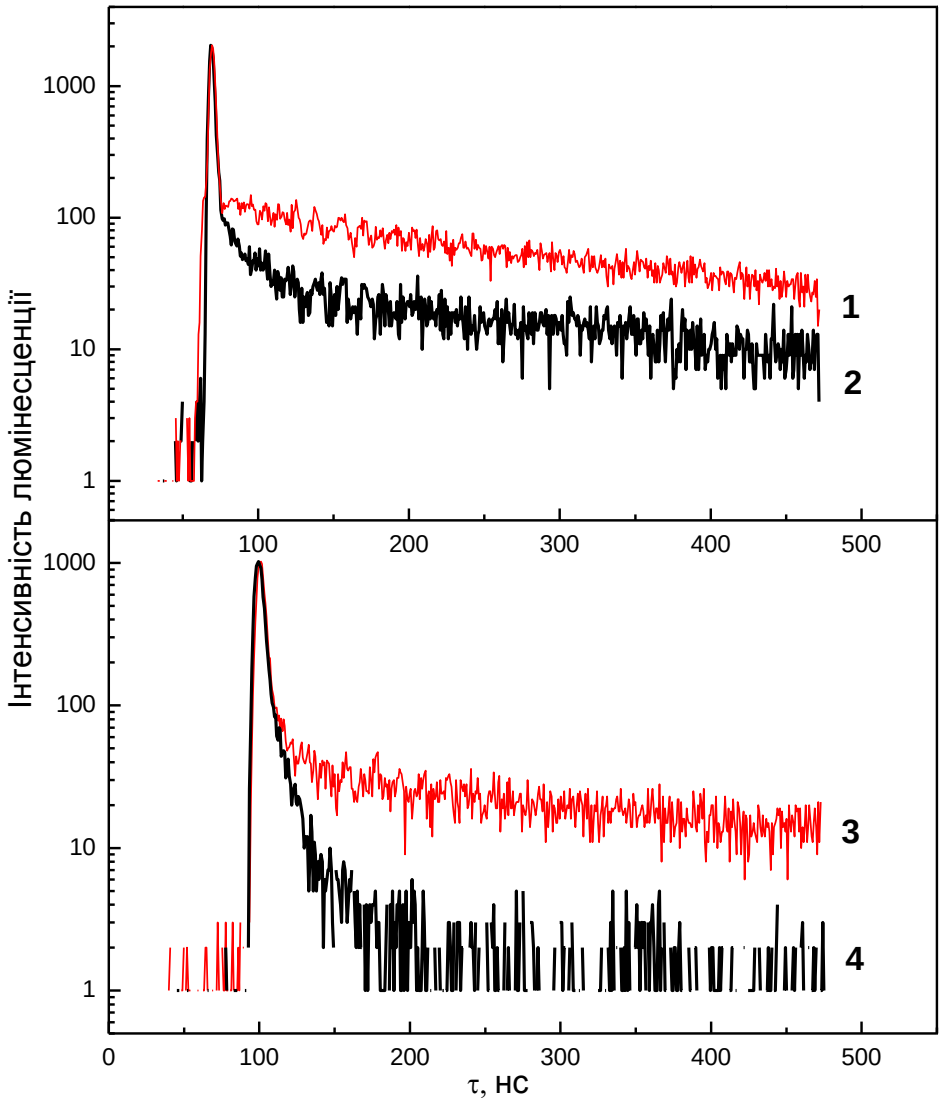


Рис. 3. 7. Криві загасання рентгенолюмінесценції мікрокристала BaF_2 (1) нанокристала BaF_2 (2), композита з мікрокристалами (3), композита з наночастинками BaF_2 , a=20 нм (4).

Спектри випромінювання плівкових композитів, наповнених наночастинками із середнім розміром 20±5 нм представлено на рис. 3.8. Композити отримувались методом хімічної гомогенізації [10], вміст наночастинок у композитах складає 40 ваг.%. В спектрах спостерігаються дві смуги випромінювання із максимумами при 350 та 420 нм. Дані смуги відповідають випромінюванню люмінесцентних домішок полістиролу: п-терфеніл та POPOP, відповідно.

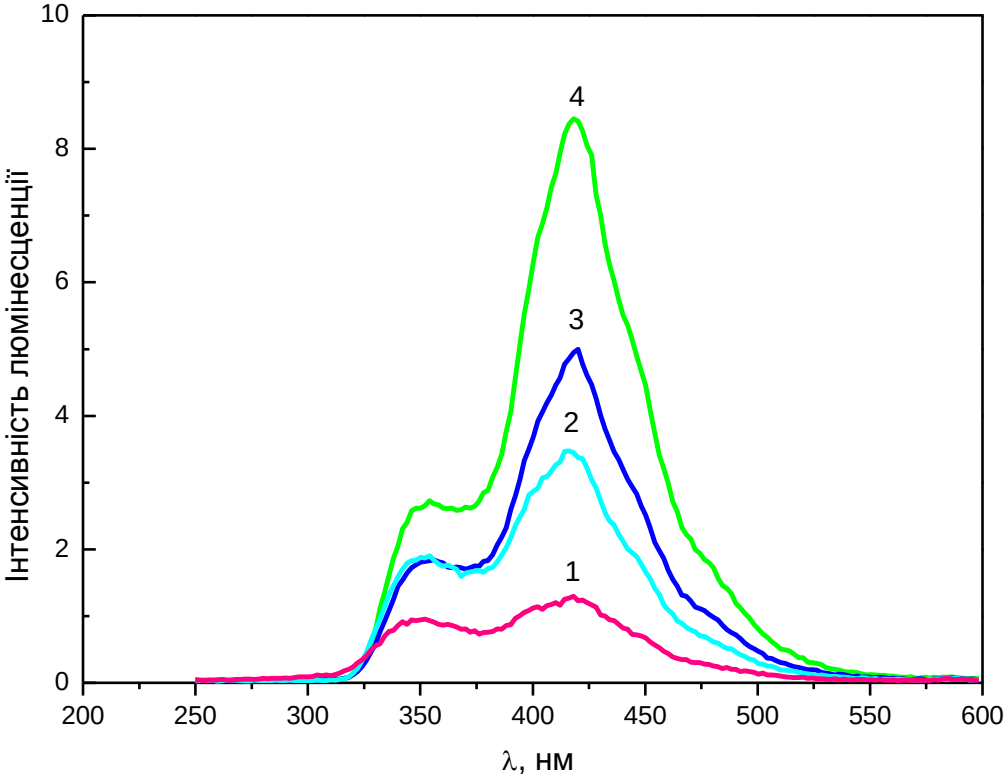


Рис. 3. 8. Спектри люмінесценції плівкових композитів різної товщини із вмістом 40 ваг.% наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм під час збудження рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – товщина плівки 0,1 мм, 2 – 0,2 мм; 3 – 0,3 мм; 4 – 0,4 мм.

Як видно з рис. 3.8, зі збільшення товщини плівок від 0,1 до 0,4 мм зростає інтегральна інтенсивність випромінювання плівки та інтенсивність смуги 420 нм відносно інтенсивності смуги 350 нм. Слід зазначити, що в чистому (без додавання наночастинок) об’ємному полістирольному сцинтиляторі за оптимальних концентрацій активатора та зміщувача спектру випромінювання в області 350 нм не спостерігається. Тому, можна констатувати, що в отриманих плівкових композитах порушуються оптимальні концентрації органічних домішок. Збільшення інтенсивності смуги зміщувача спектру POPOP зі зростанням товщини плівок зумовлено тим, що в тонких плівках свічення смуги 350 нм повністю POPOP не поглинається. Тому зі збільшення товщини зразка інтенсивність смуги на 350 нм зменшується, а на 420 нм зростає. Тому для формування плівкових

композитів різної товщини слід підбирати свої оптимальні концентрації п-терфенілу та POPOP. Це може бути шляхом подальшого збільшення інтенсивності випромінювання плівкових полістирольних композитів.

На рис. 3.9 представлено залежність спектрів люмінесценції плівкових композитів від вмісту наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм.

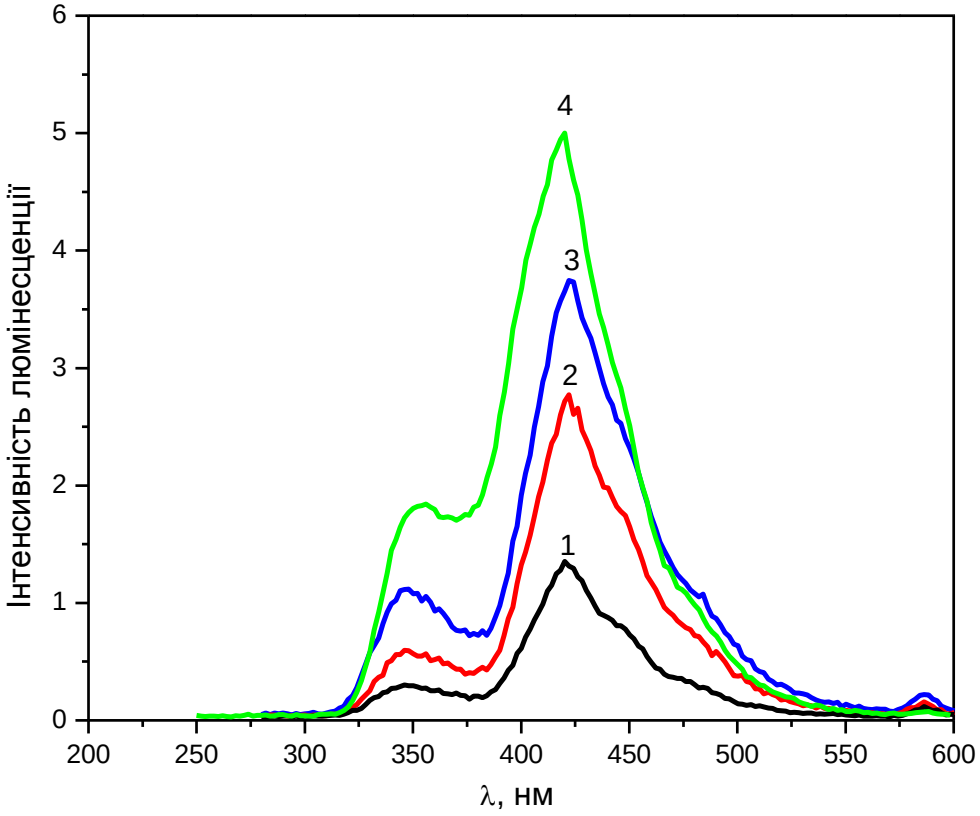


Рис. 3. 9. Спектри люмінесценції за умов збудження рентгенівським випромінюванням плівкових композитів із різним вмістом наночастинок BaF_2 із середнім розміром 20 нм. Криві: 1 – вагова концентрація 5 %, 2 – 10 %; 3 – 20 %; 4 – 40 %. Товщина плівок 0,3 мм.

При зростанні концентрації наночастинок від 5 до 40 ваг.% спостерігається практично лінійне збільшення інтенсивності випромінювання. Це вказує на те, що зменшення прозорості композитних плівок товщиною 0,3 мм зі зростанням вмісту наночастинок слабо впливає на величину світловиходу.

Для порошкових зразків наночастинок BaF_2 зі зменшенням їх розмірів до 20 нм спостерігається різке зменшення інтенсивності люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням [42,9]. Для полістирольних композитних плівок такої залежності не виявлено. На рис. 3.10 представлено спектри люмінесценції плівкових композитів, наповнених наночастинками різного розміру від 20 до 100 нм. Інтенсивності люмінесценції даних зразків є співмірними. Це важливий результат для розуміння механізму перетворення енергії у композитах.

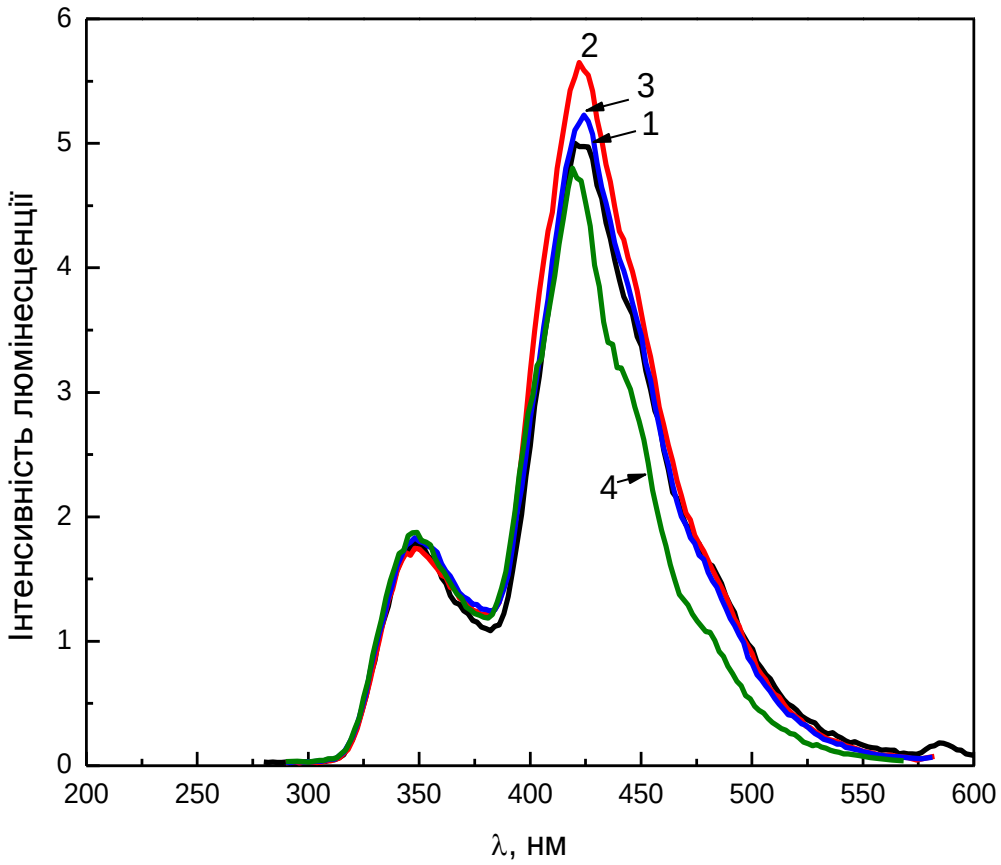


Рис. 3. 10. Спектри люмінесценції при збудженні рентгенівським випромінюванням плівкових композитів із диспергованими наночастинками BaF_2 різного розміру. Криві: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм, 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм. Товщина плівок 0,3 мм.

3.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками BaF_2

Тенденція збільшення інтенсивності люмінесценції полістиролу залежно від заповнення наночастинками BaF_2 та товщини полістирольних нанокомпозитів (рис. 3.8 і рис. 3.9) є очікуваною. Адже в обох цих випадках зростає частка поглинутої енергії полістирольним нанокомпозитом, що і приводить до зростання його ефективності. Однак спеціальної уваги вимагає аналіз результатів щодо залежності ефективності полістирольного нанокомпозиту від розмірів наповнених наночастинок (рис. 3.10). З цією метою необхідно проаналізувати можливі шляхи (механізми) перенесення енергії, поглинутої наночастинками, до полістирольної матриці.

З огляду на попередні дослідження механізмів перенесення енергії від наночастинок BaF_2 до полістиролу [9] вказувалось на два можливі канали передачі енергії до полістиролу: 1) реабсорбція власного випромінювання наночастинок та 2) збудження полістиролу за рахунок емітованих з наночастинок BaF_2 фотоелектронів (фотоефекту). BaF_2 володіє екситонною люмінесценцією з максимумом при 300 нм та ОВЛ з максимумом при 225 нм. На люмінесценцію автолокалізованих екситонів (АЛЕ) припадає 80% світловиходу і відповідно 20% на ОВЛ. Ці смуги власної люмінесценції виявляють різні залежності інтенсивностей люмінесценції від розмірів наночастинок. За зменшення розмірів наночастинок інтенсивність ОВЛ падає на 50%, тоді як інтенсивність АЛЕ практично гаситься. Інтенсивність люмінесценції нанокомпозитів залежно від розмірів наночастинок (рис. 3.10) є відображенням конкуренції цих двох механізмів передачі енергії від наночастинок до полістиролу залежно від розмірів наночастинок.

Інтенсивність люмінесценції нанокомпозитів, наповнених наночастинками з розміром ~20 нм (випадок, коли інтенсивність АЛЕ погашена), практично співмірна з інтенсивністю люмінесценції нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками розміром 100 нм (рис. 3.10, крива 1). Цей результат з огляду на залежність інтенсивності люмінесценції

від розміру наночастинок під час збудження рентгенівським випромінюванням є доказом того, що частина поглинутої енергії передається від наночастинок малого розміру до полістирольного оточення без участі люмінесцентних центрів. У такому випадку кінетика післясвічення полістирольного композиту не має залежати від часових параметрів люмінесценції наночастинок. Зокрема, тоді у кінетиці післясвічення полістирольних плівок, наповнених найменшими наночастинками BaF_2, не повинна спостерігатися довга компонента (~600 нс), характерна для люмінесценції АЛЕ у наночастинках BaF_2, оскільки люмінесценція АЛЕ при збудженні рентгенівськими квантами для малих наночастинок відсутня. Натомість, спектральні та кінетичні параметри нанокомпозита повинні відтворювати параметри характерні для полістирольного сцинтилятора.

На рис. 3.11 представлено криві загасання люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками різного розміру, при збудженні рентгенівськими квантами. Як видно з рис. 3.11, кінетика люмінесценції композиту, наповненого наночастинками BaF_2 середнього розміру 20 нм (крива 1), не містить довгої компоненти загасання, притаманної люмінесценції АЛЕ, а тільки складову з часом загасання активатора полістиролу п-терфеніл та POPOP ($\tau \sim 2$ нс).

Термічний відпал приводить до збільшення розміру наночастинок. Тому для відпалених наночастинок з’являється повільна компонента з часовою константою в околі ~ 600 нс (рис. 3.11), і її вклад зростає зі збільшенням розміру наночастинок. Для композиту, наповненого наночастинками розміром 100 нм (крива 4), крива загасання повільної компоненти чітко спостерігається. Вона співпадає за формою із кінетикою післясвічення АЛЕ кристала BaF_2 (криві 4 і 5). Отже від наночастинок BaF_2 великого розміру (100 нм) до полістирольного оточення енергія збудження передається частково випромінювальним шляхом.

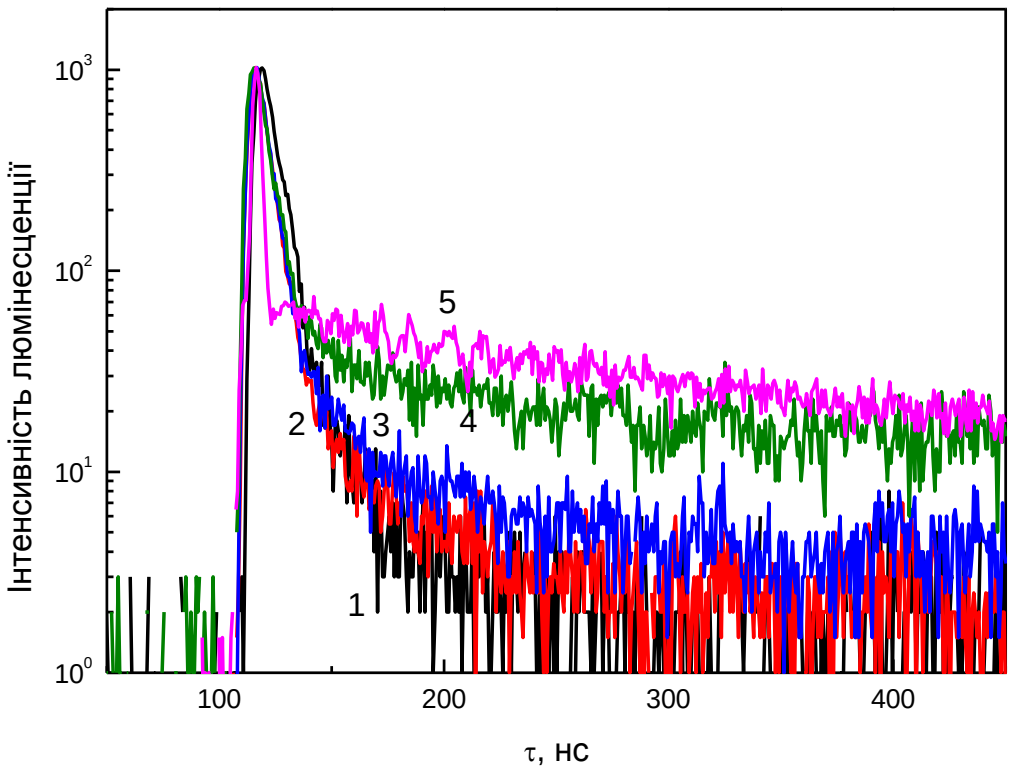


Рис. 3. 11. Кінетика загасання люмінесценції полістирольних композитів, наповнених частинками BaF_2 різного розміру: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм; 2 – 45 нм; 3 – 65 нм; 4 – 100 нм; 5 – мікрокристали BaF_2 - 10 мкм.

На рис. 3.12 представлено залежності інтенсивності для повільної (τ ~ 600 нс, крива 2) та швидкої (τ ~ 2 нс, крива 1) компонент загасання люмінесценції полістирольного нанокомпозита. Крива 2 чітко демонструє зменшення вкладу повільної складової люмінесценції із зменшенням розміру наночастинок. Ця крива відтворює зміну інтенсивності люмінесценції АЛЕ (смуга 300 нм) для BaF_2 залежно від розмірів наночастинок [9]. Крива 1 індукує наростання інтенсивності швидкої компоненти сцинтиляційного імпульсу та переважаючий вклад в люмінесценцію нанокомпозита швидкої компоненти для наночастинок з розміром 20 нм. Перерозподіл інтенсивностей швидкої та повільної компонент зі зміною розміру наночастинок BaF_2 відбувається при майже незмінній сумарній інтенсивності нанокомпозита (крива 4).

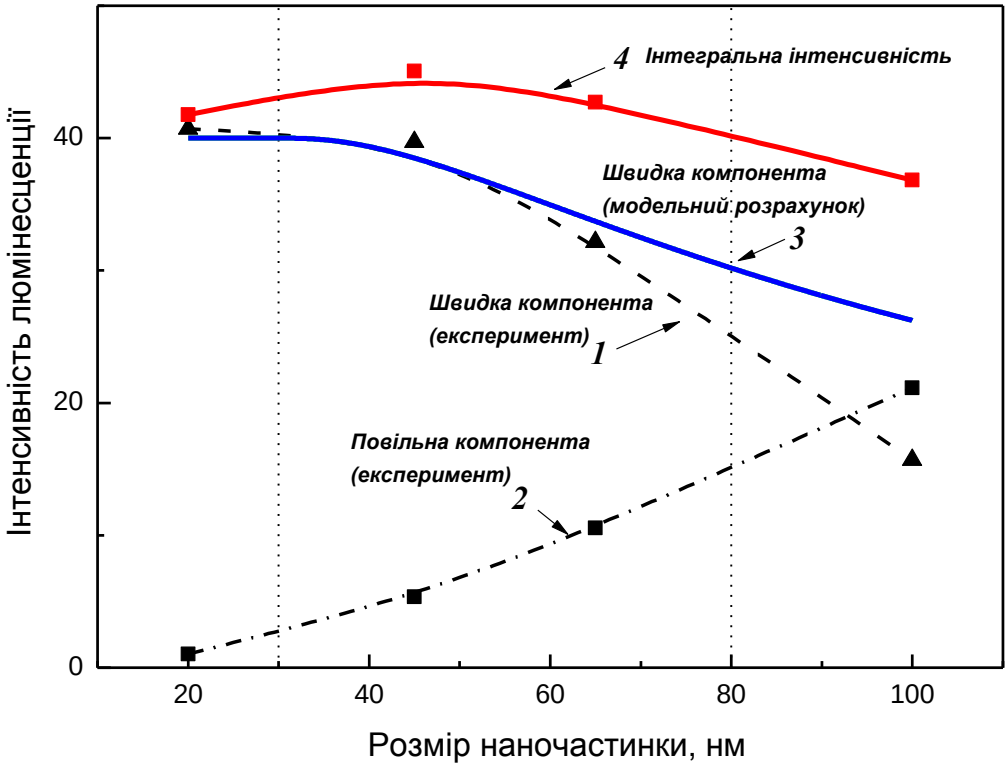


Рис. 3. 12. Залежність інтенсивності випромінювання полістирольної плівки із диспергованими наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) за рентгенівського збудження від розмірів наночастинок: 1 – швидка компонента; 2 – повільна компонента; 3 – теоретично розрахована швидка компонента; 4 – сумарна інтенсивність.

На рис. 3.13 порівнюються інтенсивності люмінесценції полістирольного сцинтилятора, полістирольного композита та мікрокристалів BaF_2. Видно, що інтенсивність випромінювання плівки із диспергованими наночастинками перевищує інтенсивність для чистого полістирольного сцинтилятора приблизно в 15 разів (крива 1 та 2). Оцінку ефективності отриманих композитів дає також порівняння інтенсивності їхнього випромінювання із інтенсивністю випромінювання мікрокристалів BaF_2 (рис. 3.12, крива 3). Інтенсивність випромінювання нанокомпозиту складає приблизно 0,3 інтенсивності порошку мікрокристалів BaF_2. Оскільки світловихід монокристалів BaF_2 для смуги випромінювання АЛЕ становить 10 000 фотонів/МеВ [94], то можна оцінити світловихід композитної плівки в

3 000 фотонів/МеВ. З урахуванням довжини загасання BaF_2 (0,12мм) і полістиролу (21мм) за рентгенівського збудження з енергією квантів 23 кеВ, а також інтенсивності люмінесценції для полістиролу та полістирольного композита ми підрахували, що довжина загасання для полістирольного композита, наповненого наночастинками BaF_2 (40 ваг.%), дорівнює 1,2 мм. Такі композити представляють інтерес для розвитку швидких сцинтиляторів, так як нанокомпозити, наповнені наночастинками малого розміру (20 нм), містять тільки одну швидку компоненту з $\tau \sim 2$ нс, властиву полістирольному сцинтилятору.

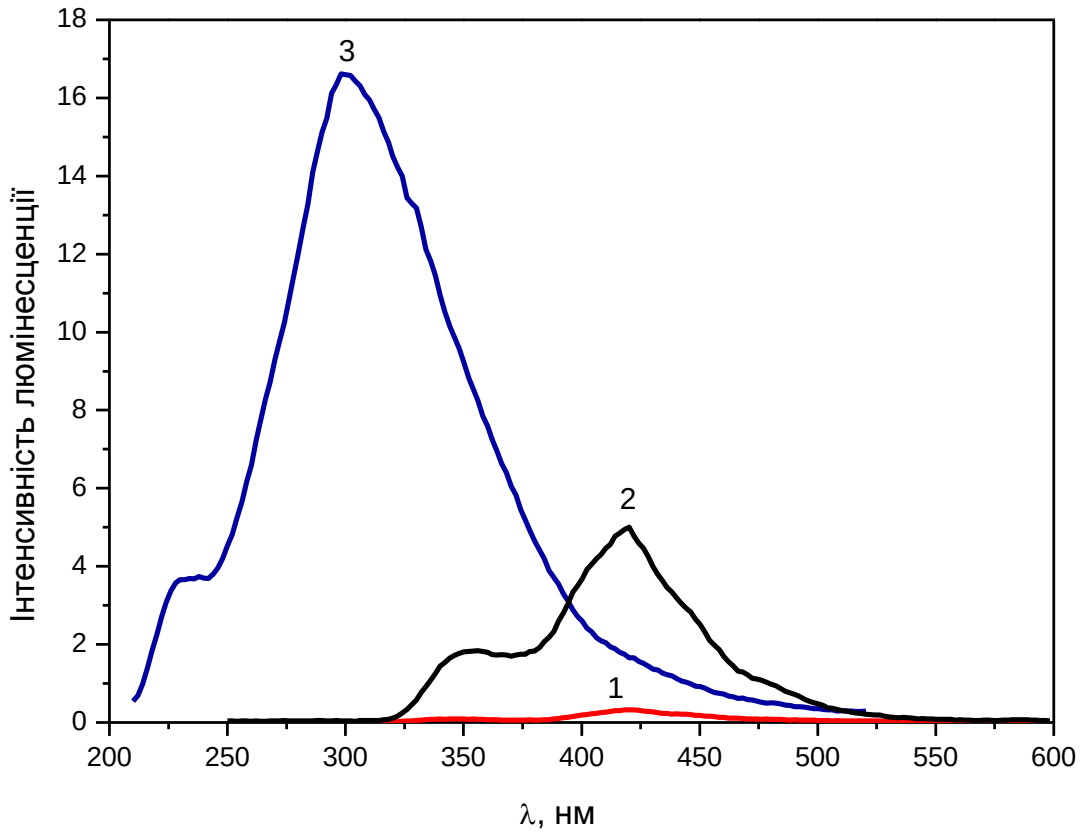


Рис. 3. 13. Інтенсивності випромінювання за рентгенівського збудження за однакових умов спостереження: 1 – полістирольної плівки без наночастинок; 2 – полістирольної плівки із диспергованими наночастинками BaF_2; 3 – мікрокристалічного порошку BaF_2.

З огляду на малу поглинальну здатність полістиролом високоенергетичних рентгенівських квантів світловихід полістирольних

сцинтиляторів за таких умов збудження є низьким. Тому, є зрозумілим що у випадку наповнення полістирольних сцинтиляторів неорганічними наночастинками їх інтенсивність люмінесценції зростає майже в 15 разів і в окремих випадках складає 0,3 від виходу об'ємних зразків BaF_2. При цьому сцинтиляційний імпульс містить переважно тільки швидку складову загасання з τ~2 нс, притаманну полістирольному сцинтилятору. Отож полістирольні композити, наповнені неорганічними частинками, претендують на новий клас високоінтенсивних швидких сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських квантів. Так, BaF_2 має у сцинтиляційному імпульсі швидку компоненту з τ=0,9 нс з виходом ~0,2 відносно виходу його повільної компоненти (τ=600 нс, λ_{em}=300мн). Однак недоліком цього швидкого сцинтилятора є те, що область випромінювання (λ_{em}=225 нм) є поза межами максимуму чутливості фотокатодів ФЕП та присутність повільної компоненти в сцинтиляційному імпульсі. Решта швидких сцинтиляторів (ZnO-Ga, CuI, PbI_2, $CsPbCl_3$) виявляють значно менші світловиходи [95], ніж BaF_2.

3.4. Сцинтиляційні процеси в полімерних нанокомпозитах із вкрапленими неорганічними наночастинками BaF_2

Дослідження залежності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок BaF_2 показали, що спад інтенсивності люмінесценції наночастинок відбувається за умови, коли характеристичні просторові параметри розсіювання електронів перевищують розміри наночастинки [9]. З аналізу універсальної кривої електрон-електронного розсіювання [96] довжина вільного пробігу фотоелектрона складає $l_{e,e}$=30-40 нм для фотоелектронів із енергією 40 кеВ, а довжина термалізації для BaF_2 оцінена як $l_{e,ph}$~80 нм [9]. Спад інтенсивності люмінесценції спостерігається, коли довжина термалізації електронів або довжина вільного пробігу

фотоелектрона більша за розміри наночастинки. Для обох випадків передбачається, що електрони виходять за межі наночастинки. Для фторидів лужно-земельних металів енергії фотоелектронів є достатні, щоб збудити молекули полістиролу (енергія збудження для молекул стиролу 4,3 еВ). Отже, фотоелектрони та термалізовані електрони, які вилітають із наночастинок можуть збуджувати молекули полістиролу, зумовлюючи тим самим люмінесценцію полістирольного сцинтилятора.

Для виходу фотоелектрона із частинки необхідно, щоб високоенергетичний фотоелектрон з'явився на відстані від поверхні частинки, яка би була менша за довжину пробігу фотоелектрона ($l_{e,e}$ ~ 40 нм) чи довжину термалізації електрона ($l_{e,ph}$ ~80 нм). За рентгенівського збудження наночастинок розміром біля 80 нм фотоелектрони з однаковою імовірністю будуть виникати по всьому об'єму наночастинки і тільки певна частина з них зможе вийти за межі наночастинки. Тому для наночастинок розміром 80 нм і більше в сцинтиляційному імпульсі будуть переважати часові складові, властиві матеріалу вкрапленої наночастинки (рис. 3.12, крива 2 ($\tau \sim 600$нс)). При зменшенні розмірів частинки менше ~ 80 нм частково термалізовані електрони з усього об'єму наночастинки (з енергією дещо більшою за роботу виходу з наночастинки) можуть взяти участь у збудженні люмінесценції полістиролу. За подальшого зменшення розмірів наночастинок до $a \sim 40$ нм не тільки термалізовані, але і високоенергетичні фотоелектрони виходять за межі наночастинки, оскільки довжина пробігу фотоелектрона $l_{e,e}$ складає близько 30-40 нм у випадку збудження наночастинки квантами з енергією 40 кеВ, як згадувалось вище. Тому частка швидкої компоненти в інтенсивності люмінесценції полістиролу (рис. 3.12, крива 1), що збуджується електронами, які випромінюються з поверхні наночастинок великого розміру чи мікрочастинок, буде менша, ніж для наночастинок малого розміру. Зменшення розмірів частинки до розмірів довжини пробігу фотоелектрона буде оптимальним щодо отримання в

сцинтиляційному імпульсі тільки швидкої компоненти з часом загасання полістирольного сцинтилятора (рис. 3.12, крива 1).

Щоб проаналізувати залежність фотоефекту від розмірів наночастинок проведено розрахунок інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції полістирольної плівки із диспергованими наночастинками BaF_2 залежно від розміру наночастинок BaF_2 у рамках наступних модельних уявлень. Вважалось, що інтенсивність швидкої люмінесценції композиту пропорційна до частини об'єму наночастинок BaF_2, з якого можуть випромінювати електрони у полімер. Товщина поверхневого шару наночастинок, з якого електрони можуть вилітати, дорівнює довжині вільного пробігу електрона. Середня енергія падаючого на композит рентгенівського випромінювання становила 23 кеВ, довжина вільного пробігу електрона у наночастинках BaF_2 – 30 нм. Маса наночастинок BaF_2 у композиті вважалась однаковою для всіх розмірів наночастинок.

Результати розрахунку швидкої компоненти люмінесценції представлені на рис. 3.12, крива 3. Інтенсивність розрахованої швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту зменшується зі збільшенням розмірів наночастинок BaF_2. Такий хід добре узгоджується з експериментальною кривою 1, і свідчить, що швидка компонента зумовлена саме вильотом електронів з наночастинок BaF_2 у полістирол під дією рентгенівського випромінювання.

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

Спектри випромінювання плівкових полістирольних композитів товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинками BaF_2 розміром 20 нм різної вагової концентрації (криві 2-4), чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1) представлено на рис. 3.14. Спостерігаються дві смуги з

максимумами при 350 нм та 420 нм, які відповідають випромінюванню люмінесцентних домішок полістиролу п-терфінілу та POPOP, відповідно.

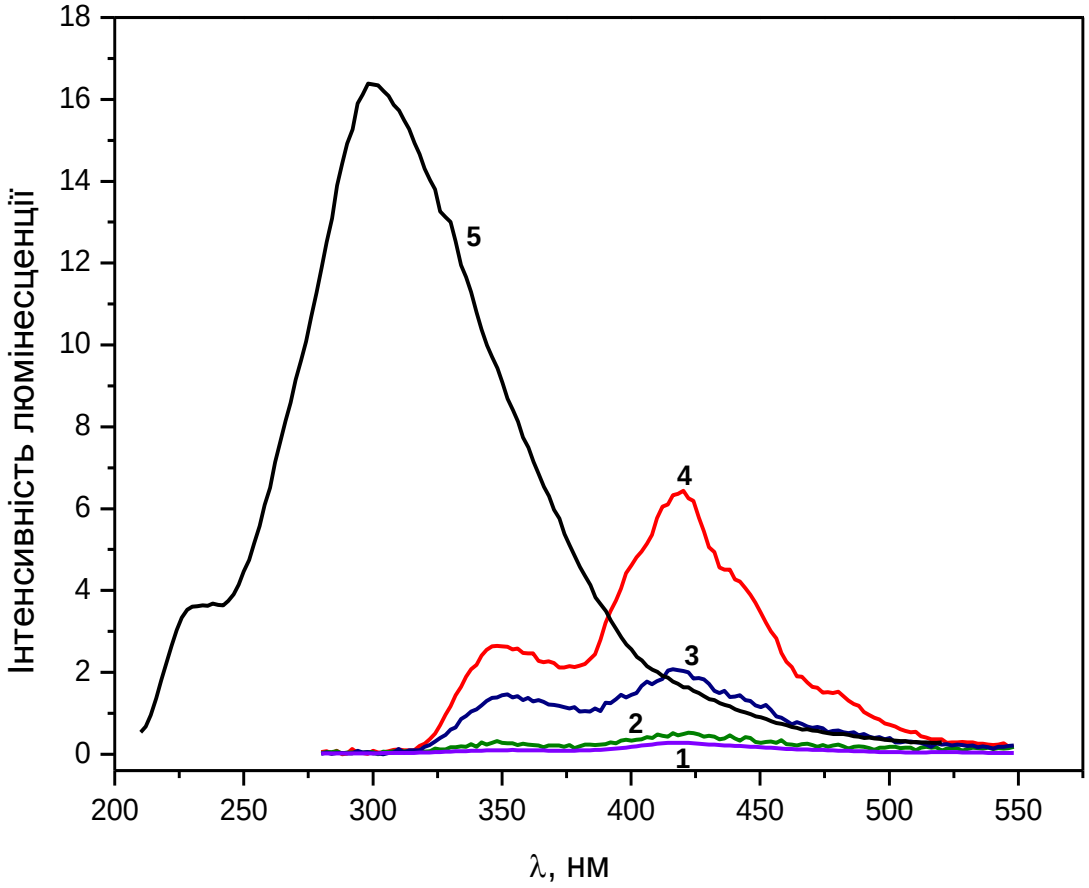


Рис. 3. 14. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір ~20 нм) різної концентрації та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням з середньою енергією $E = 23$ кеВ. Криві: 1 – чистий полістирольний сцинтилятор, 2 – вагова концентрація наночастинок BaF_2 10 %; 3 – 20 %; 4 – 40 %; 5 – таблетка мікрокристалічного порошку BaF_2 товщиною 0,3 мм. Товщина плівок 0,3 мм.

Зі збільшенням концентрації наночастинок BaF_2 від 0 до 40 ваг.% зростає інтегральна інтенсивність люмінесценції полістирольного композиту (таблиця 3.2, рис. 3.14) та інтенсивність смуги 420 нм відносно інтенсивності смуги 350 нм. При 40 ваг. % BaF_2 інтегральна інтенсивність люмінесценції композиту зростає в 20 разів порівняно з чистим полістиролом.

Таблиця 3.2. Інтегральна інтенсивність люмінесценції плівкових полістирольних композитів, товщиною 0,3 мм, наповнених наночастинками BaF_2 різної концентрації та плівки полістиролу при збудженні рентгенівським випромінюванням з середньою енергією E = 23кеВ.

Зразок №	Розмір наночастинок, *нм*	Концентрація наночастинок, ваг. *%*	Площа під кривою люмінесценції	Інтенсивність відносно полістиролу
1	–	0%	27192,39	1
2	20 нм	10%	58863,49	2
3	20 нм	20%	217576,31	8
4	20 нм	40%	463839,75	20
5	10 мкм	100%	1700086,8	63

На рис. 3.14, крива 5 наведено спектр люмінесценції мікрокристалічного порошку BaF_2, спресованого в таблетку товщиною 0,3 мм. Інтенсивність люмінесценції полістирольного плівкового нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) складає 0,3 інтенсивності дрібнодисперсного BaF_2 тієї ж товщини і вказує на високу ефективність процесів перенесення енергії від наночастинок BaF_2, які поглинають кванти γ-випромінювання, до люмінесцентної домішки (зміщувача спектру) POPOP у полістиролі.

При збільшенні концентрації наночастинок BaF_2 у полістиролі до 50 ваг.% спостерігається значне зростання інтенсивності смуги люмінесценції на 350 нм (п-терфініл) та зменшення інтенсивності смуги на 420 нм (POPOP), внаслідок порушення однорідності. Загальна інтегральна інтенсивність свічення люмінесценції (таблиця 3.3) при концентрації наночастинок BaF_2 більше 40 ваг. % у полістирольному композиті зменшується. Це призводить до перерозподілу за інтенсивністю люмінесцентних піків

(рис. 3.15) і зумовлено зменшенням прозорості композитних зразків. Останнє призводить до погіршення умов для перепоглинання від п-терфенілу до POPOP.

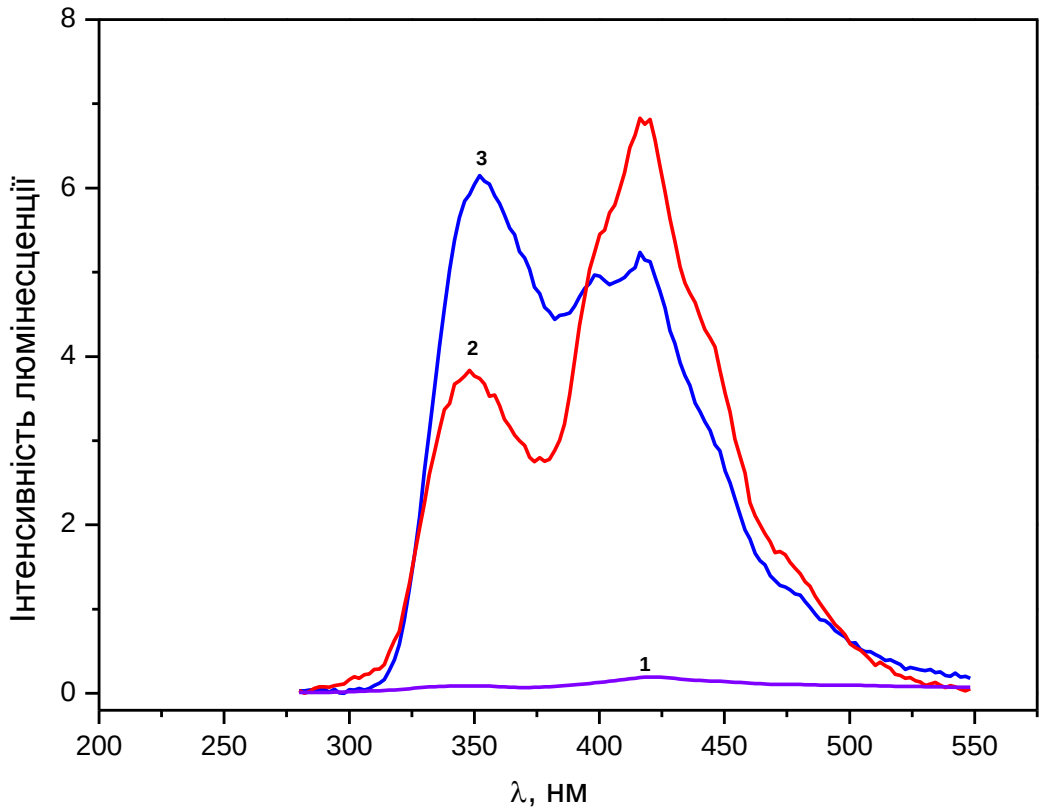


Рис. 3. 15. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір 113 нм) різної концентрації, та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – чистий полістирольний сцинтилятор (ПС), 2 – вагова концентрація наночастинок BaF_2 40 %; 3 – 50 %. Товщина плівок 0,2 мм.

Порівняємо люмінесценцію полістирольних композитів наночастинками BaF_2, отриманих за методикою хімічної гомогенізації [10] та технологією з використанням статичного тиску [16]. На рис. 3.16 представлено спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 розміру 20 нм концентрацією 40 ваг. % при збудженні рентгенівським випромінюванням товщиною 0,3 мм, отриманих за відомою

технологією [10] (крива 2) та технологією з використанням статичного тиску (крива 3).

Таблиця 3.3. Інтегральна інтенсивність люмінесценції плівкових полістирольних композитів товщиною 0,2 мм, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір ~113 нм) різної концентрації та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням.

Зразок №	Концентрація наночастинок, ваг. %	Площа під кривою люмінесценції	Інтенсивність відносно полістиролу
1	0	25364,74	1
2	40	636309,98	25,1
3	50	668581,43	26,4

Видно, що за однакової концентрації, товщини та площі поперечного перерізу зразків інтенсивність люмінесценції зразка, отриманого з використанням статичного тиску [16], дещо вища. Розрахунок світловиходу за площею під кривими показав, що світловихід люмінесценції зразка за розробленою нами методикою більший у 1,2 рази порівняно зі світловиходом зразка у [10] за рахунок однорідніщого розподілу наночастинок в об’ємі зразка та його плоских паралельних поверхонь.

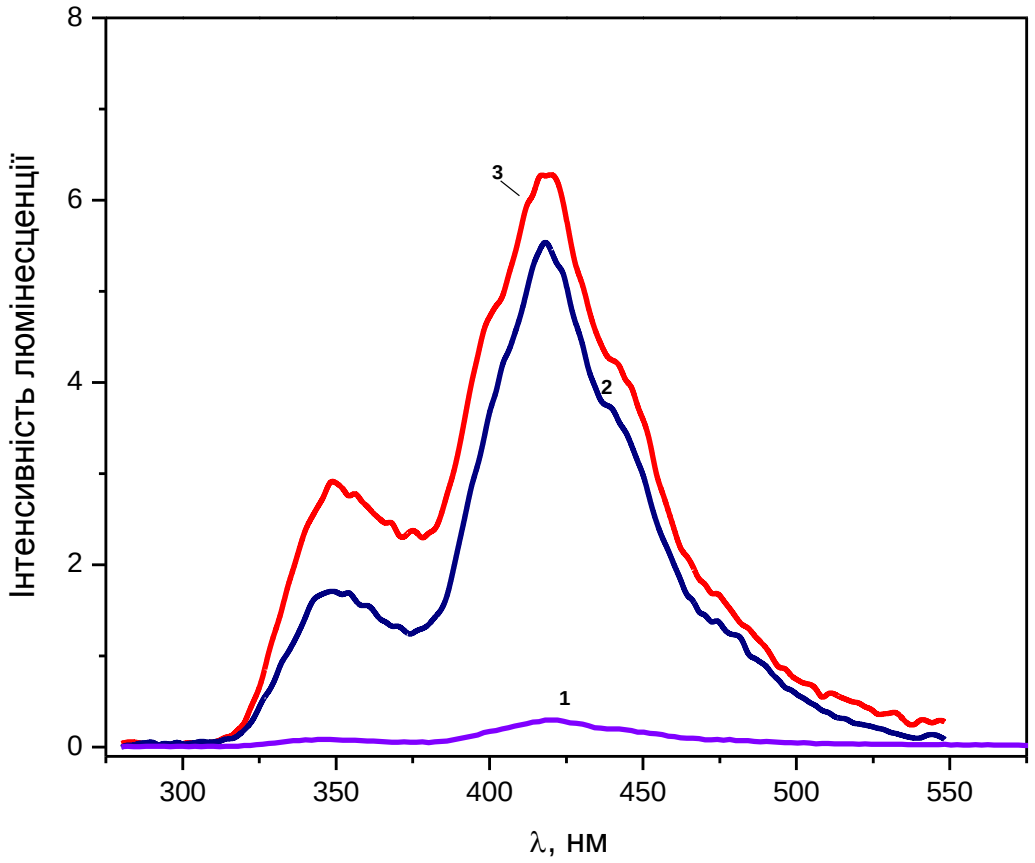


Рис. 3. 16. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 (розмір 20 нм) концентрацією 40 ваг. % при збудженні рентгенівським випромінюванням товщиною 0,3 мм. Криві: 1 – чистий ПС; 2 – композитний ПС, отриманий за методикою [10]; 3 – композитний ПС, отриманий з використанням статичного стиску [16].

3.6. Провідність композитів з вкрапленими наночастинками BaF_2

На рис. 3.17 представлено залежність провідності композитних зразків та чистого полістиролу від потужності рентгенівського пучка. Загальною є тенденція до зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгенівського пучка.

Для зразків з чистого полістиролу (рис. 3.17, крива 1) провідність є найменшою і складає 0,4 10^{-9} (Ом м)$^{-1}$ для P = 0,4 Вт. Суттєво більше значення провідності спостерігається у зразках полістиролу з неорганічними наночастинками BaF_2 середнього розміру 20 нм.

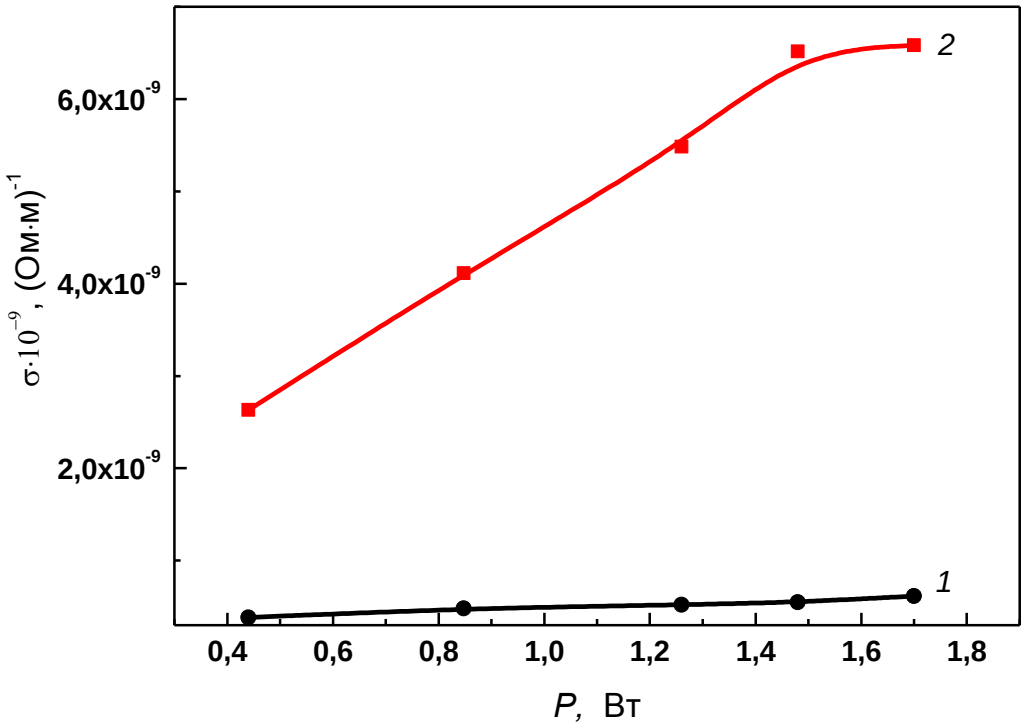


Рис. 3. 17. Залежність провідності полімерних композитних зразків від потужності рентгенівського випромінювання: 1 – чистий полістирол; 2 – полістирол з вмістом 25 ваг.% наночастинок BaF_2 середнього розміру 20 нм.

Відомо, що ймовірність τ поглинання матеріалом γ-квантів сильно залежить від атомного номера *Z* хімічного елемента [27].

Залежність (1.1) пояснює слабке поглинання йонізуючого випромінювання органічними матеріалами, зокрема полістиролом, для яких *Z* ~ 6. Ймовірність поглинання γ-квантів неорганічним матеріалом значно зростає (Z дорівнює 56 для Ba). Зростання числа поглинутих γ-квантів приводить до збільшення кількості фотоелектронів, що покидають наночастинки, приводячи до зростання кількості вільних електронів у полістиролі.

Виходячи з вильоту електронів за межі наночастинки внаслідок зовнішнього фотоефекту можна пояснити експериментально зареєстровані значення провідності композитних зразків під дією рентгенівського випромінювання. Так, провідність композитних зразків (рис. 2.15, *б*), які містять неорганічні наночастинки BaF_2, була більшою у 10 разів за

провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

Різниця потенціалів

На рис. 3.18 наведено залежності різниці потенціалів між електродами елементу (рис. 2.15, в), яка виникає під дією рентгенівського випромінювання різної потужності. За співвідношенням 1.1 емісія електронів з електроду, що містить 70 ваг. % наночастинок BaF_2 середного розміру 20 нм, скріплених срібною пастою за однакових умов опромінення через тонкий непровідний шар полімеру (полістиролу) повинна бути більшою за емісію електронів з електрода на основі срібної пасти (рис. 2.15, в), і приводити до виникнення різниці потенціалів між електродами, які знаходяться на поверхнях тонкого непровідного полімеру. На рис. 3.18, крива 1 спостерігається монотонне зростання напруги на елементі зі збільшенням потужності рентгенівського випромінювання. Максимальна зміна різниця потенціалів становила ~30 мВ при зміні потужності неперервного рентгенівського випромінювання на 1 Вт. Батарея з послідовно з'єднаних двох елементів демонструє збільшення напруги в 1,2-1,5 рази (рис. 3.18, крива 2).

Очевидно, що основний вклад у зміну провідності та виникнення різниці потенціалів композитних матеріалів вносять фотоелектрони, які емітують наночастинки BaF_2 завдяки зовнішньому фотоефекту. Це підтверджують результати роботи [10]. У ній показано, що швидка компонента люмінесценції полістирольного композиту з наночастинками BaF_2 зумовлена емісією електронів з наночастинок у полімерну матрицю. Однак у матеріалах для люмінесцентних детекторів збільшення концентрації неорганічної домішки у полімерній матриці приводить до втрати ними прозорості. Натомість у матеріалах для струмових детекторів йонізуючого випромінювання такого обмеження немає. Саме це робить композитні

полімерні матеріали з вкрапленими неорганічними наночастинками перспективними матеріалами для детекторів рентгенівського випромінювання у струмовому режимі.

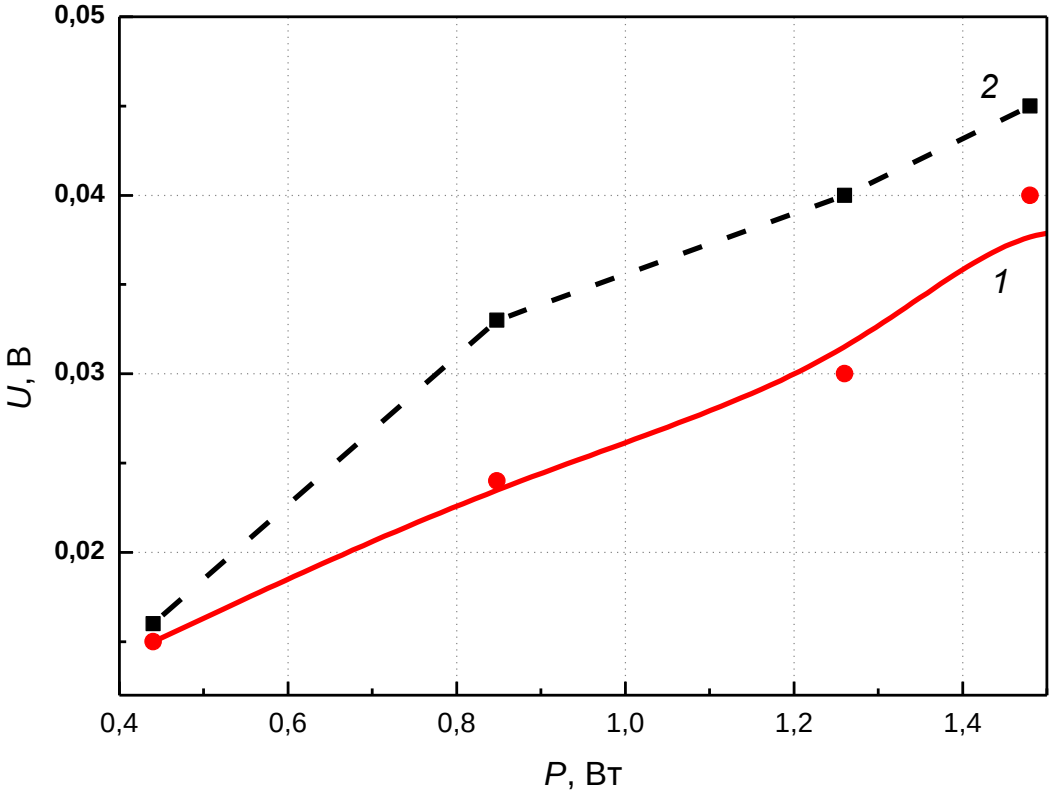


Рис. 3. 18. Залежність напруги елементів від потужності рентгенівського випромінювання: *1* – 1 елемент; *2* – 2 послідовно з’єднані елементи.

Висновки до розділу 3

1. Полістирольні композити із вкрапленими мікро- чи наночастинками, отримані методом хімічної гомогенізації, демонструють суттєво більшу інтенсивність рентгенолюмінесценції у порівнянні із випромінюванням полістирольного сцинтилятора без наповнення.
2. Збудження полістирольної матриці частково відбувається за рахунок випромінювального чи безвипромінювального перенесення енергії від наночастинок великого розміру до полістирольної матриці.
3. У випадку полістирольних композитів наповнених наночастинками малого розміру свічення полістирольного сцинтилятора відбувається за рахунок збудження електронами, що емітують наночастинки внаслідок фотоефекту.
4. Процеси емісії електронів з наночастинки особливо ефективні, якщо розміри наночастинки є менші за довжину термалізації фотоелектрона чи довжину вільного пробігу фотоелектрона.
5. У випадку наповнення полістирольних сцинтиляторів неорганічними частинками їх світловихід зростає в 15 разів.
6. Сцинтиляційний імпульс містить швидку компоненту загасання із часовою константою τ=2 нс, а інтенсивність майже на порядок перевершує інтенсивність об’ємних зразків BaF_2 за швидкою компонентою.
7. Отримані параметри люмінесценції вказують на перспективу отримання на основі полістирольних нанокомпозитів із вкрапленими наночастинками швидких сцинтиляторів для реєстрації низькоенергетичних рентгенівських квантів, які за своїми параметрами будуть створювати конкуренцію існуючим швидким сцинтиляторам.
8. Методом статичного тиску отримано плівкові полістирольні композити з вбудованими наночастинками BaF_2 концентрацією до 40 ваг. %

задовільної прозорості. Поверхні полістирольних композитів паралельні та не потребують додаткової обробки.

9. Додатковою перевагою розробленої технології є можливість створення контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні композиту, та отримання зразків з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами, тощо).
10. Інтегральна інтенсивність люмінесценції полістирольних композитів з вбудованими наночастинками BaF_2 концентраціями 20 та 40 ваг. % перевищує інтегральну інтенсивність полістирольної плівки у 8 та 20 разів відповідно, що вказує на високу ефективність процесів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці і перспективність використання композитів як матеріалу для швидкісних детекторів високоенергетичного (гамма та рентгенівського) випромінювання.
11. Розрахунок світловиходу за площею під кривими показав, що світловихід люмінесценції зразка за розробленою методикою статичного тиску більший у 1,2 рази порівняно зі світловиходом зразка, отриманого за методом хімічної гомогенізації, за рахунок однорідніщого розподілу наночастинок в об’ємі зразка та його плоских паралельних поверхонь.
12. Виявлена зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол) з наночастинками BaF_2 та структур провідний полімер - непровідний полімер з наночастинками - провідний полімер зумовлена виходом електронів за межі наночастинок у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання.
13. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на перспективність використання композитних матеріалів типу полімер - неорганічні частинки для струмових детекторів рентгенівського випромінювання.

Розділ 4. Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками SrF_2

4.1. Люмінесцентно-кінетичні характеристики люмінесценції наночастинок SrF_2 при рентгенівському збудженні

Отримані результати для композитів, які містять наночастинки BaF_2, стимулювали дослідження композитів із вмістом інших наночастинок фторидів. Таке порівняння є необхідним для розуміння механізму передачі енергії збудження від наночастинок до полістирольної матриці. Для композитів, наповнених наночастинками BaF_2, виявлено, що при введенні наночастинок розміром 20 нм композит володіє лише швидкою компонентою післясвічення. Висловлене припущення про те, що енергія збудження передається від наночастинок шляхом інжектування гарячих електронів у полістирольне оточення потребує перевірки, оскільки наночастинки BaF_2 володіють швидкою ОВЛ і передача енергії збудження може відбуватись шляхом перепоглинання ОВЛ полістиролом. Тому для перевірки гіпотези про інжектування електронів було обрано наночастинки SrF_2, які не володіють ОВЛ [97].

Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів (рис. 4.1) у випадку збудження високоенергетичними квантами з енергією $h\nu > E_g$ є подібними між собою і відтворюють структуру спектрів, характерну для об’ємних кристалів SrF_2 [98, 99]. Це – асиметрична смуга люмінесценції з максимумом в області $\lambda_{люм} = 305$ нм. Спостережувана люмінесценція зумовлена випромінювальною анігіляцією автолокалізованих екситонів із структурою автолокалізованого екситона у вигляді V_k+e.

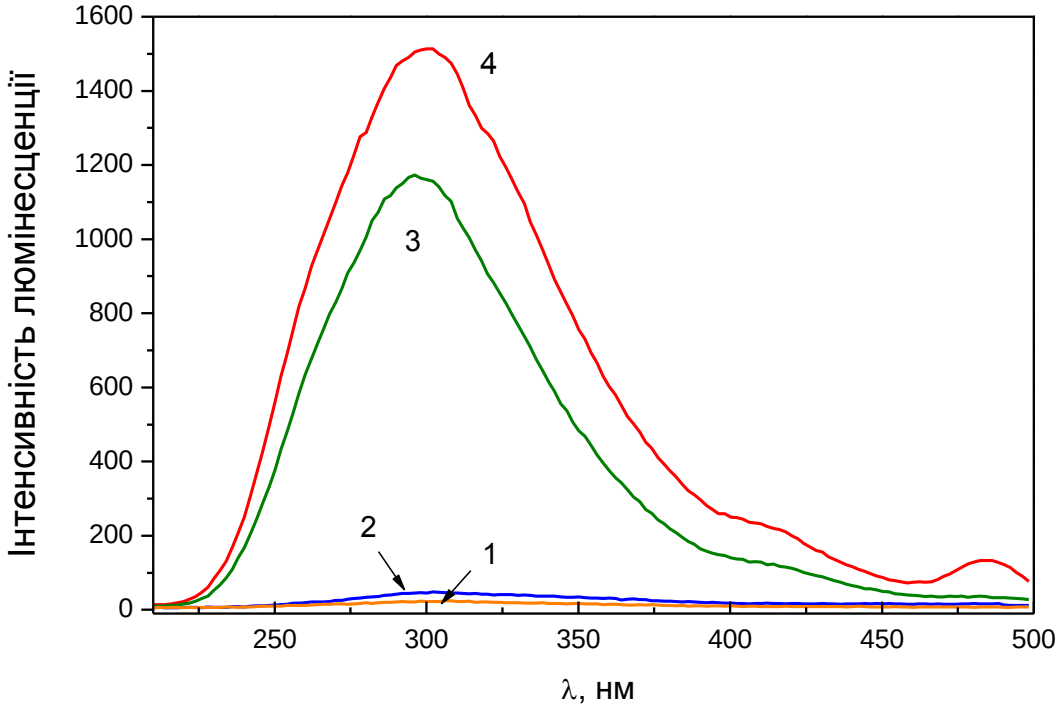


Рис. 4. 1. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру. Криві: 1 – середній розмір наночастинок 20 нм, 2 – 45 нм; 3 – 85 нм; 4 – 110 нм. Товщина плівок 0.3 мм.

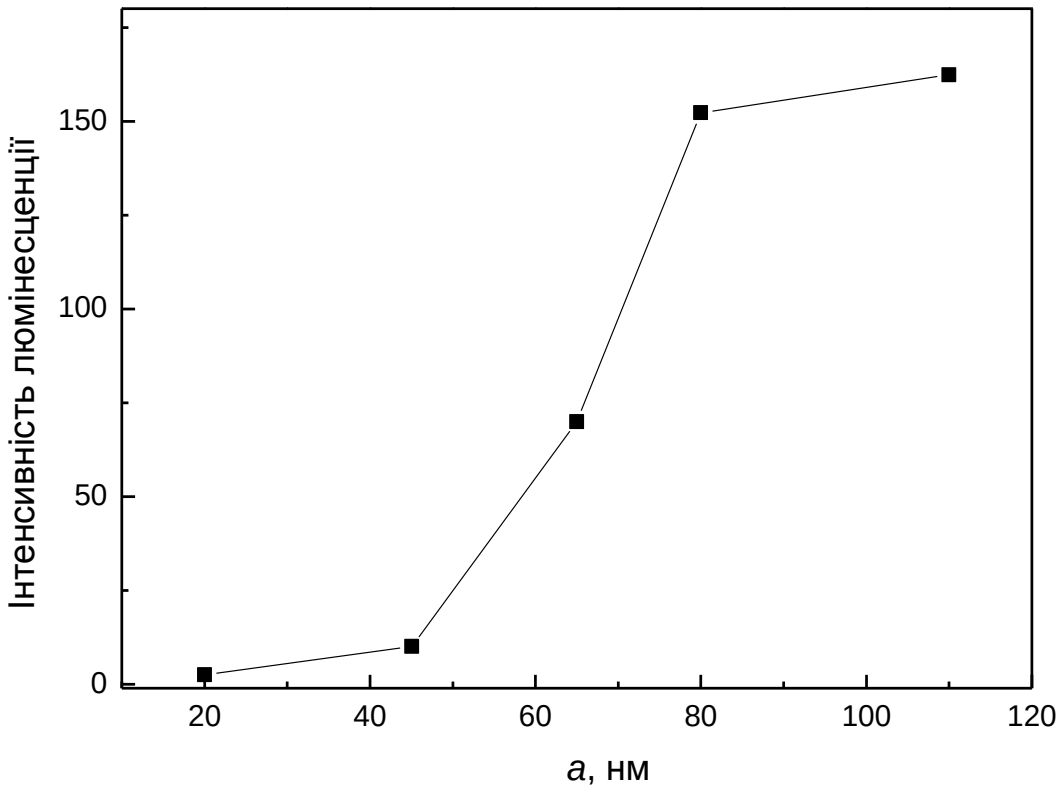


Рис. 4. 2. Залежність інтенсивності АЛЕ від розміру наночастинок SrF_2.

З кривих залежності інтенсивності АЛЕ від розміру наночастинок SrF_2 (рис. 4.2) видно, що наночастинки розміром понад 80 нм зберігають властиву великим частинкам інтенсивність люмінесценції АЛЕ. Для наночастинок розміром 20-45 нм інтенсивність рентгенолюмінесценції є малою (у 15 разів меншою за свічення наночастинок розміром 85 нм) і слабо залежить від розмірів.

Важливу інформацію про механізм збудження рекомбінаційної люмінесценції у наночастинках SrF_2 дає аналіз кривих загасання люмінесценції АЛЕ (рис. 4.3). Люмінесценція АЛЕ для мікрокристалічних зразків загасає із часовими константами – 75 та 780 нс. Основний вклад в люмінесценцію дає повільна складова – 88% для мікрокристалів, час загасання якої типовий для інших представниках ряду MeF_2. Для наночастинок розміром близько 20 нм відповідні часи загасання становлять 26 та 511 нс.

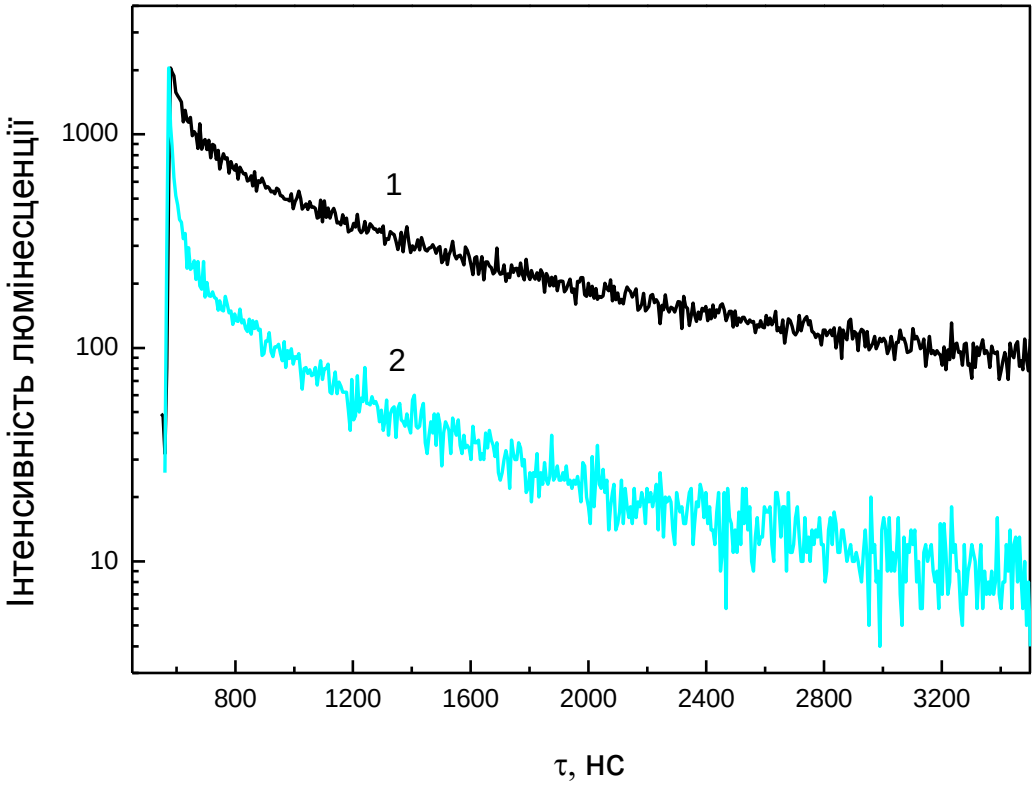


Рис. 4. 3. Криві кінетики загасання люмінесценції при рентгенівському збудженні мікро- (1) і наночастинок SrF_2 (2) із розміром 20 нм.

З огляду на можливості, які надають наночастинки для створення нових матеріалів, привабливою виглядає їх застосування у галузі сцинтиляційного матеріалознавства. Однак, досі немає повідомлення про створення сцинтилятора на основі наночастинок, який би перевершував за своїми параметрами об’ємні аналоги.

Складність отримання наносцинтиляторів, які б конкурували з об’ємними аналогами, стає зрозумілою після детального аналізу механізму рекомбінаційної люмінесценції з урахуванням просторового обмеження. Виявилось, що інтенсивність люмінесценції наночастинок суттєво визначається співвідношенням середнього розміру наночастинок і середніми довжинами вільного пробігу та термалізації електронів. Дослідження особливостей інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF_2 [42], CaF_2 [100], $LaPO_4$:Pr, $LaPO_4$:Eu [44], $LuPO_4$:Ce [45], збуджених високоенергетичними квантами синхротронного чи рентгенівського випромінювання, виявили обмеження інтенсивності їх люмінесценції, пов’язані зі зміною розмірів наночастинок. Зокрема, інтенсивність люмінесценції наночастинок BaF_2 суттєво зменшується, коли довжина термалізації чи довжина вільного пробігу електронів співмірні або перевищують розміри наночастинок [42]. Електрони виходять за межі наночастинок і не беруть участі у рекомбінаційній люмінесценції. За цієї умови зовнішній фотоефект, який зумовлений іонізуючим випромінюванням, переважає над внутрішнім. Якщо ж довжина термалізації чи довжина вільного пробігу електронів менша за розміри наночастинок, переважає внутрішній фотоефект. Фотоелектрони, які утворилися унаслідок внутрішнього фотоефекту, забезпечують рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок BaF_2.

Ця обставина – наявність зовнішнього фотоефекту може бути використана для створення нового покоління нанокомпозитних сцинтиляторів на основі люмінесцентних полімерів з вкрапленими наночастинками. У цьому випадку електрони, які емітують наночастинки,

будуть приводити до люмінесценції у ланцюжку полістирол-активатор-співактиватор. Такі композити за рахунок великого порядкового номера *Z* наночастинок значно підвищать поглинальну здатність полістиролу, зберігаючи його швидкодію.

В таблиці 4.1 приведено опис композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора (полістирол активований домішками п-терфеніл та POPOP) із диспергованими у ньому наночастинками SrF_2 різного розміру.

Таблиця 4.1 Опис зразків полістирольний композитних плівок із диспергованими наночастинками SrF_2

Зразок №	Тип наночастинок	Розмір наночастинок, *нм*	Концентрація Наночастинок, *C %*	Товщина композитної плівки, *мм*	Опис зразка	Інтенсивність відносно полістиролу
1	SrF_2 Невідпалені	16	40	0,3	Плівковий композит	10,1
2	SrF_2 Відпалені при 400 ^oC	29	40	0,3	Плівковий композит	14,25
3	SrF_2 Відпалені при 600 ^oC	74	40	0,3	Плівковий композит	26,7
4	SrF_2 Відпалені при 800 ^oC	96	40	0,3	Плівковий композит	41
5	SrF_2 Відпалені при 900 ^oC	110	40	0,3	Плівковий композит	46
6	-	-	-	0,3	Плівка полістирольного сцинтилятора без вкраплення наночастинок	1

Дослідження залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок проведено на полістирольних сцинтиляційних матрицях із вкрапленими наночастинками SrF_2. Товщина полістирольних композитів становила 0,3 мм, вагова концентрація наночастинок SrF_2 у композиті – 40%. Про якість таких композитних сцинтиляційних плівок можна судити зі рис. 4.4.

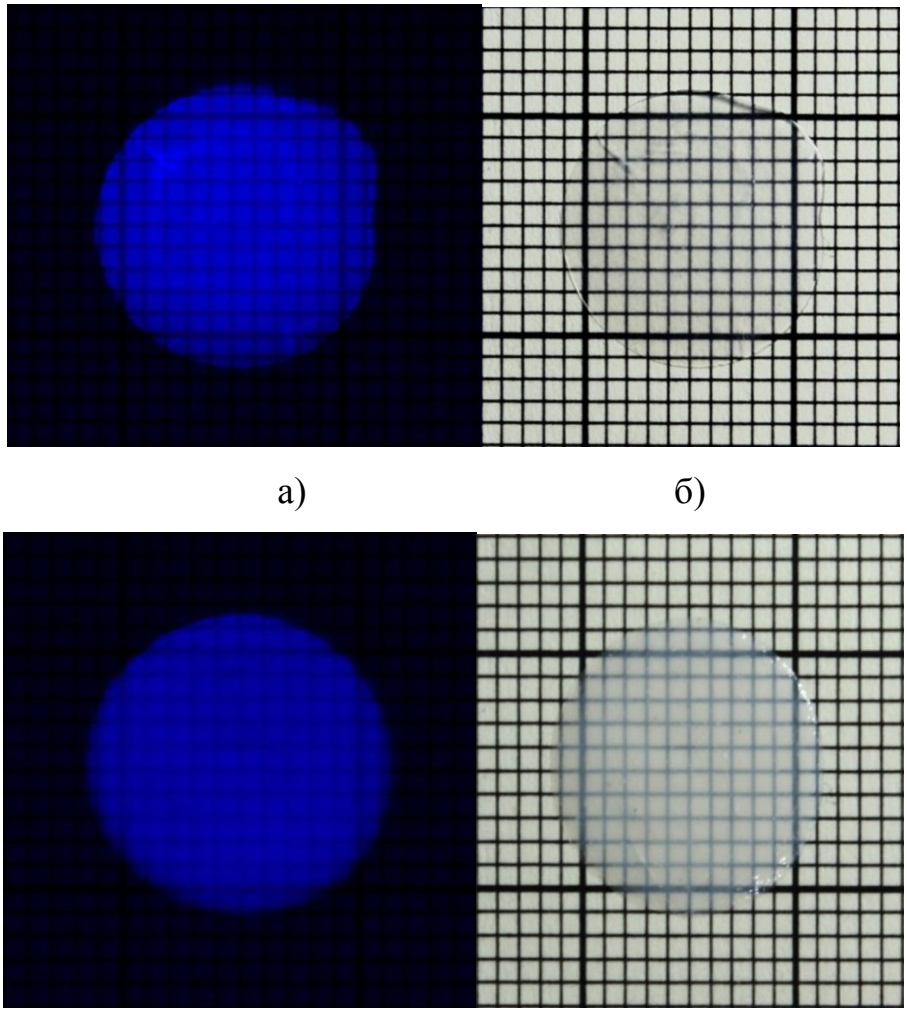


Рис. 4. 4. Фотографії зразків полістирольних плівкових сцинтиляторів з диспергованими наночастинками SrF_2 у видимому світлі (*б*, *г*) та при збудженні УФ-випромінюванням (*а*, *в*); *а*, *б* – 5 ваг.% SrF_2, *в*, *г* – 40 ваг.% SrF_2. Товщина плівок – 0,3 мм.

На рис. 4.4 приведено фотографії композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора (полістирол активований домішками п-терфеніл та POPOP) із диспергованими у ньому наночастинками SrF_2. Плівкові композити володіли доброю прозорістю та однорідністю. Товщина полістирольних композитів становила 0,3 мм, вагова концентрація наночастинок SrF_2 у композиті – 40 %.

4.2. Рентгенолюмінесценція полістирольного нанокомпозиту із вкрапленими частинками SrF_2

Спектри люмінесценції сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з вбудованих наночастинками SrF_2 за рентгенівського збудження з середньою енергією 23 кеВ представлено на рис. 4.5. Спостерігаються дві смуги свічення з максимумами при 350 та 420 нм. Ці смуги відповідають свіченню п-терфеніл та POPOP, відповідно.

Інтенсивність свічення полістирольної плівки без наночастинок (крива 1) є прогнозовано низька через низьку поглинаючу здатність полістиролу ($Z \sim 6$). Введення у полістирольну плівку 40 ваг.% неорганічних наночастинок SrF_2 ($Z \sim 38$) суттєво збільшує інтенсивність її люмінесценції. Так, інтенсивність свічення полістирольних композитів із вмістом наночастинок SrF_2 40 ваг.% з середнім розміром 16 нм зростає у 10 разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок. Збільшення середнього розміру наночастинок до 110 нм приводить до зростання інтенсивності люмінесценції приблизно у 46 разів. Інтенсивність люмінесценції полістирольних плівок товщиною 0,3 мм з наночастинками SrF_2 розміру 110 нм становить 36 % інтенсивності свічення таблетки товщиною 0,3 мм, спресованої з мікрокристалічного порошку SrF_2 з максимумом на 305 нм [98].

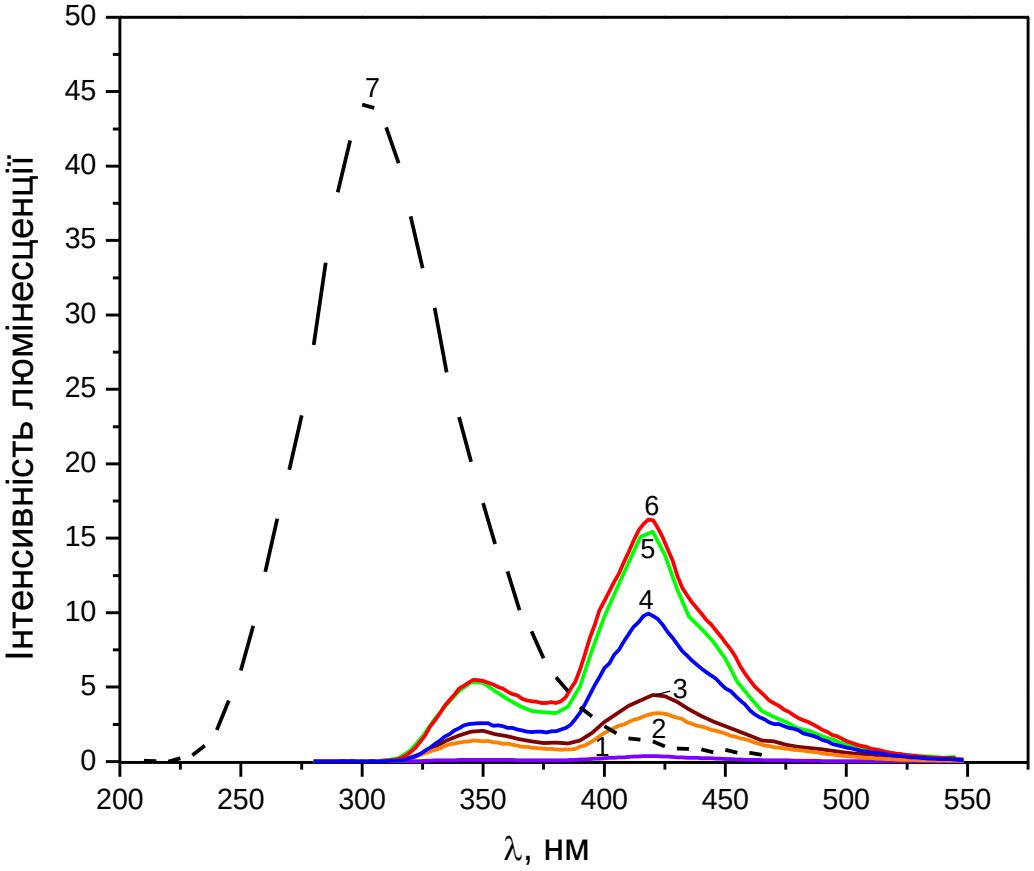


Рис. 4. 5. Залежність інтенсивності сцинтиляційних композитних полістирольних плівок з наночастинками SrF_2 за рентгенівського збудження з середньою енергією E = 23 кеВ від розмірів наночастинок: 2 – 16 нм, 3 – 29 нм, 4 – 74 нм, 5 – 96 нм, 6 – 110 нм. 1 – полістирольна плівка без наночастинок, 7 – таблетка мікрокристалічного порошку SrF_2 товщиною 0,3 мм. Товщина плівок 0,3 мм, концентрація наночастинок – 40 ваг. %.

Часові параметри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з різним наповненням приведені на рис. 4.6. Беручи до уваги схожість часових констант для п-терфенілу і POPOP у випадку оптичного збудження, 1,0 і 1,3 нс, відповідно, тривалість збудження рентгенівського імпульсу ~ 2 нс, визначення часових параметрів люмінесценції нанокомпозиту були проведені в інтегрованому режимі. Для крупних наночастинок розміром 110 нм у сцинтиляційному імпульсі присутні швидка та повільна компоненти загасання із часовими константами ~2 нс та ~700 нс (крива 5). Швидка компонента загасання (~2 нс) збігається з константою загасання

полістирольного сцинтилятора, а повільна (700 нс) відповідає часу випромінювальної анігіляції АЛЕ [98 - 99]. Константи загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 з середнім розміром 110 нм та монокристала SrF_2 збігаються (криві 6 та 7).

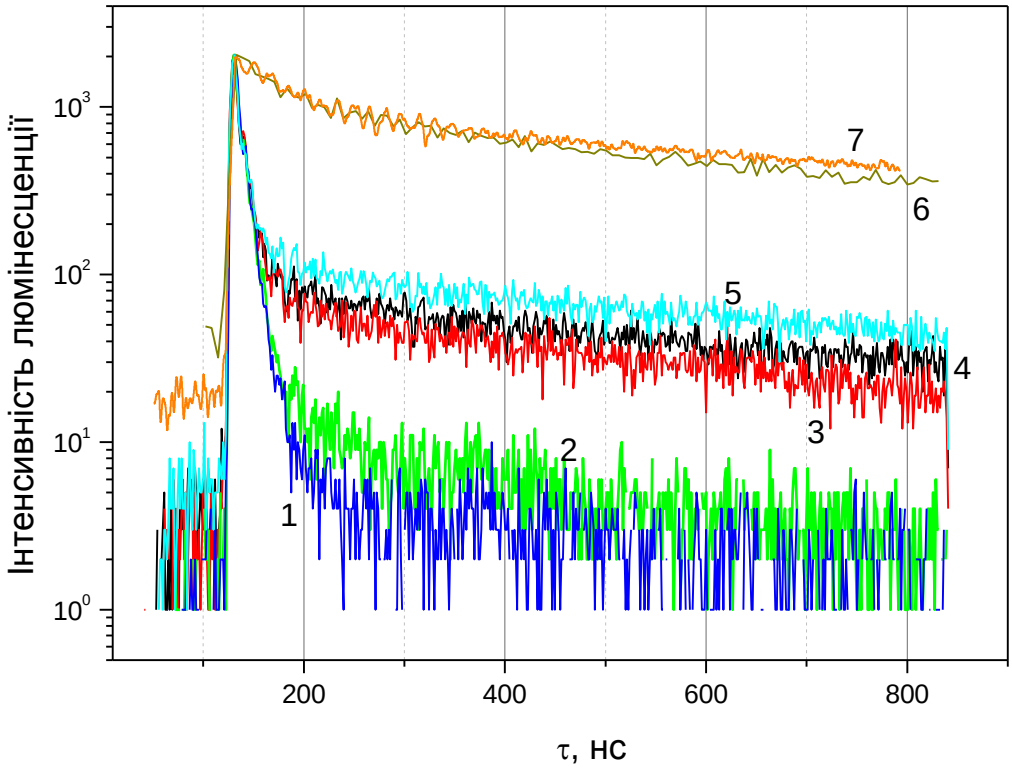


Рис. 4. 6. Залежність кінетики загасання люмінесценції полістирольних композитів від розмірів диспергованих наночастинок SrF_2: 1 – 16 нм, 2 – 29 нм, 3 – 74 нм, 4 – 96 нм, 5 – 110 нм, 6 – кінетика загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 розміром 110 нм. 7 – кінетика загасання люмінесценції монокристала SrF_2.

Наявність різних параметрів загасання може свідчити про декілька механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Повільна компонента вказує на випромінювальний характер передачі енергії за рахунок перепоглинання свічення АЛЕ, смуга випромінювання якого узгоджується із смугою поглинання активатора полістиролу – п-терфенілу. Швидка компонента, яка відтворює параметри кінетики полістиролу, може відповідати збудженню полістиролу за рахунок високоенергетичних

електронів, емітованих із наночастинки. У випадку композиту з наночастками розміром 16 нм крива кінетики загасання люмінесценції (крива 1) точно відтворює криву кінетики загасання чистого полістирольного сцинтилятора з часом загасання ~ 2 нс.

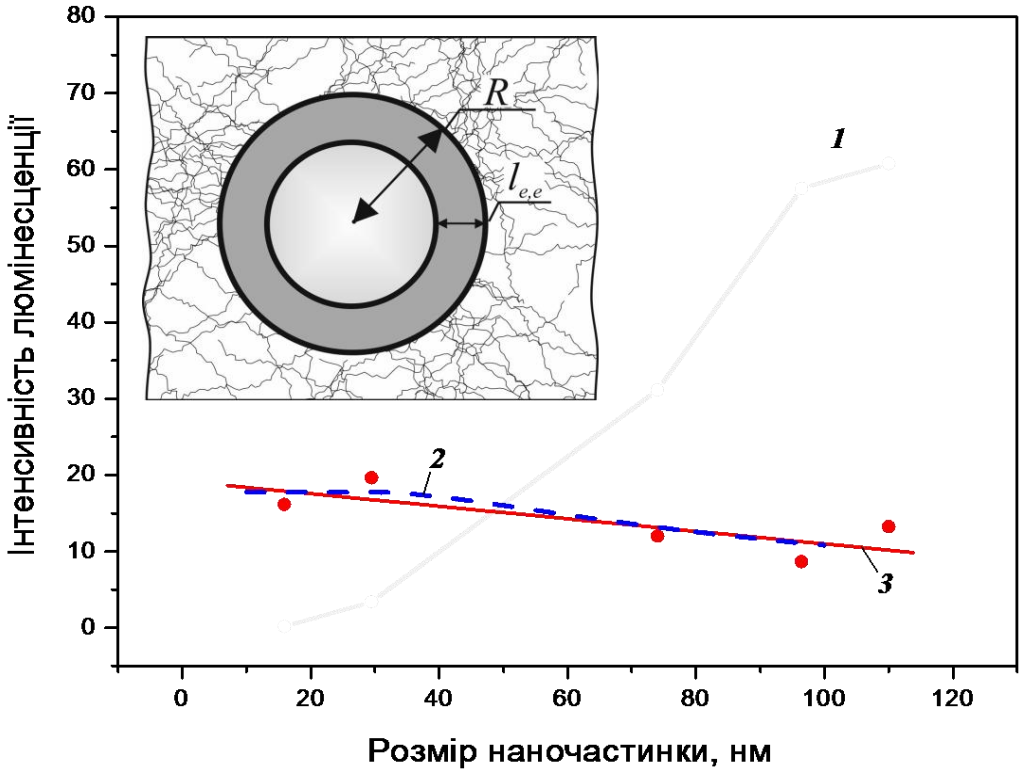


Рис. 4. 7. Залежність інтенсивності люмінесценції полістирольних плівок, наповнених наночастинками SrF_2, від розміру наночастинок при збудженні імпульсним рентгенівським випромінюванням: 1 – повільна компонента; 2 – швидка компонента; 3 – теоретично розрахована швидка компонента.

На рис. 4.7 представлені залежності інтенсивності швидкої та повільної компонент загасання люмінесценції наповнених наночастинками SrF_2 полістирольних плівок від розмірів наночастинок. Інтенсивність повільної компоненти суттєво зменшується при зменшенні розмірів наночастинок, а швидка компонента виявляє тенденцію до незначного зростання.

4.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками SrF_2

Спостережувані спектрально-кінетичні параметри люмінесценції нанокомпозитів та залежності їх інтенсивності від розмірів наночастинок

можуть бути пояснені на основі співвідношення між довжиною вільного пробігу електронів, довжиною термалізації електронів та розмірами наночастинок. Такий підхід був використаний для пояснення люмінесцентних параметрів полістирольних композитів з BaF_2 наночастинками [10].

Вже на першому етапі релаксації високоенергетичних електронних збуджень на валентних електронах довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$, який виникає при поглинанні кванта рентгенівського випромінювання за механізмом фотопоглинання (надалі фотоелектрон), може перевищувати розміри наночастинки. Довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ високоенергетичного фотоелектрона, що визначається розсіюванням фотоелектронів на валентних електронах, може бути знайдена з універсальної кривої електрон-електронного розсіювання. Для фотоелектронів з енергією E_0 = 23 кеВ довжина вільного пробігу електрона складає ~ 30-40 нм [101]. Отже, довжина вільного пробігу є важливим параметром для люмінесценції полістирольних нанокомпозитів, оскільки фотоелектрони, що виходять за межі наночастинки, будуть спричинювати люмінесценцію полістирольної матриці. Саме тому наявність швидкої компоненти (рис. 4.6, рис. 4.7), яка відтворює параметри кінетики полістиролу, відповідає збудженню полістиролу електронами, емітованими з наночастинки за механізмом фотоефекту.

Електрон з енергією $E_0 < 2E_g$ не має достатньо енергії для подальшого помноження електронних збуджень і втрачає енергію внаслідок розсіювання на фононах аж до того моменту, доки його кінетична енергія не буде дорівнювати тепловій енергії гратки. Шлях, який при цьому проходить електрон, визначає довжина термалізації електрона l_{ph} (середня відстань, яку долають електрони під час релаксації енергії на фононах). Так для BaF_2 середня довжина термалізації електронів є в околі 80 нм [9]. Можна припустити, що довжина термалізації електрона у SrF_2 є співмірна з довжиною термалізації електрона у BaF_2. Співвідношення між довжиною термалізації електронів та розміром наночастинки визначатиме імовірність

рекомбінації електронів із дірковою компонентою в об’ємі наночастинки та інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції АЛЕ наночастинок. Із-за перевищення довжини термалізації розмірів наночастинок люмінесценція АЛЕ мала б зменшуватись. Саме такий хід залежності демонструє інтенсивність повільної компоненти люмінесценції композита (рис. 4.7, крива 1). Найбільше зменшення інтенсивності повільної складової відбувається для композитів з наночастинками розміром 75 нм. Ця величина може відповідати середній довжині термалізації електрона в SrF_2.

Припущення про особливості збудження люмінесценції можуть пояснити механізм гасіння люмінесценції наночастинки за рахунок вильоту фотоелектронів за межі наночастинок малого розміру. Про механізм збудження та гасіння люмінесценції наповнених наночастинками полістирольних сцинтиляторів можна судити із аналізу кінетики загасання рентгенолюмінесценції таких композитів (рис. 4.6).

Додатковим підтвердженням можливості виходу термалізованих електронів за межі наночастинки є незначна залежність часової константи повільної компоненти від розмірів наночастинок (рис. 4.6). Так для наночастинок з розміром 110 нм $\tau \approx 700$ нс, для наночастинок розміром 74 нм $\tau \approx 620$ нс. Незначна зміна часової константи повільної компоненти не узгоджується з зменшенням інтенсивності люмінесценції на порядок. У випадку гасіння люмінесценції внаслідок перенесення енергії зі збуджених станів випромінювальних центрів до поверхневих дефектів по механізму мультипольної взаємодії кінетика післясвічення мала би зазнавати суттєвого скорочення. У цьому випадку динаміка зменшення інтенсивності люмінесценції та константи загасання люмінесценції корелюють. Протилежна ситуація очікується, коли гасіння люмінесценції зумовлене зменшенням кількості електрон-діркових рекомбінацій, як це є у випадку виходу електронів за межі наночастинки. Такий вид гасіння супроводжується суттєвим зменшенням інтенсивності люмінесценції, однак часові константи загасання змінюються незначно. Саме така закономірність для параметрів

люмінесценції залежно від розмірів наночастинок спостерігається для люмінесценції наночастинок SrF_2.

В той же час інтенсивність швидкої компоненти свічення зростає, оскільки вихід фотоелектронів та термалізованих електронів за межі наночастинки мав би збільшувати інтенсивність свічення полістиролу (швидкої компоненти). Однак, оскільки енергія термалізованих електронів, здатних викликати люмінесценцію полістиролу, є в межах 4 – 10 еВ, то більш імовірно, що люмінесценція полістиролу буде зумовлена не частково термалізованими електронами, а високоенергетичними фотоелектронами з енергією значно більшою ніж E_g=10 еВ. Передумовою для цього є довжина вільного пробігу електрона, яка складає біля 30 нм для квантів збудження з середньою енергією 23 кеВ. При зменшенні розмірів наночастинки умови для виходу фотоелектронів будуть покращуватися. Поверхневий шар розміром в 30 нм можна розглядати як оптимальний для зовнішнього фотоефекту.

Збільшення інтенсивності люмінесценції нанокомпозита завдяки додатковому поглинанню рентгенівських променів за допомогою наночастинок розумно оцінити для нанокомпозиту, наповненого наночастинками розміром 16 нм. У цьому випадку підвищення ефективності реєстрації внаслідок радіаційного каналу передачі енергії від наночастинок до полістиролу було б виключено, так як люмінесценція АЛЕ практично відсутня в наночастинках розміру 16 нм. Отже, підвищення ефективності було б пов'язано зі збільшенням спроможності рентгенівського поглинання наночастинок в порівнянні з поглинальною здатністю полістиролу. Відношення здатності поглинання полістиролу з наночастинками і чистого полістиролу можуть бути оцінені на основі відомих значень довжин загасання для SrF_2 і полістиролу, наведених у [102 (рис. 4.8)], а також густини SrF_2 й полістиролу. У випадку концентрації наночастинок SrF_2 40 ваг.% це відношення близьке до 10. Аналогічні співвідношення для інтенсивностей були отримані на основі аналізу інтенсивності люмінесценці наночастинок SrF_2 і полістиролу за рентгенівського збудження. Збіг

експериментально спостережуваних і розрахованих коефіцієнтів може бути свідченням того, що світлові виходи композиту і полістиролу схожі. Не у всіх випадках, світловий вихід композитного матеріалу відповідає світловіддачі матриці. Наприклад, для полістиролу, що містить 10 ваг.% наночастинок $Hf_xSi_{1-x}O_2$ збільшення світлового потоку спостерігається в 20 раз [5]. Інша ситуація спостерігається, коли полістирол наповнений метал-органічними сполуками гадолінію. У полістирольному композиті з 10 ваг.% наночастинок GdF_3 потужність світлового потоку зменшується в 25 раз порівняно з полістиролом без наночастинок [61].

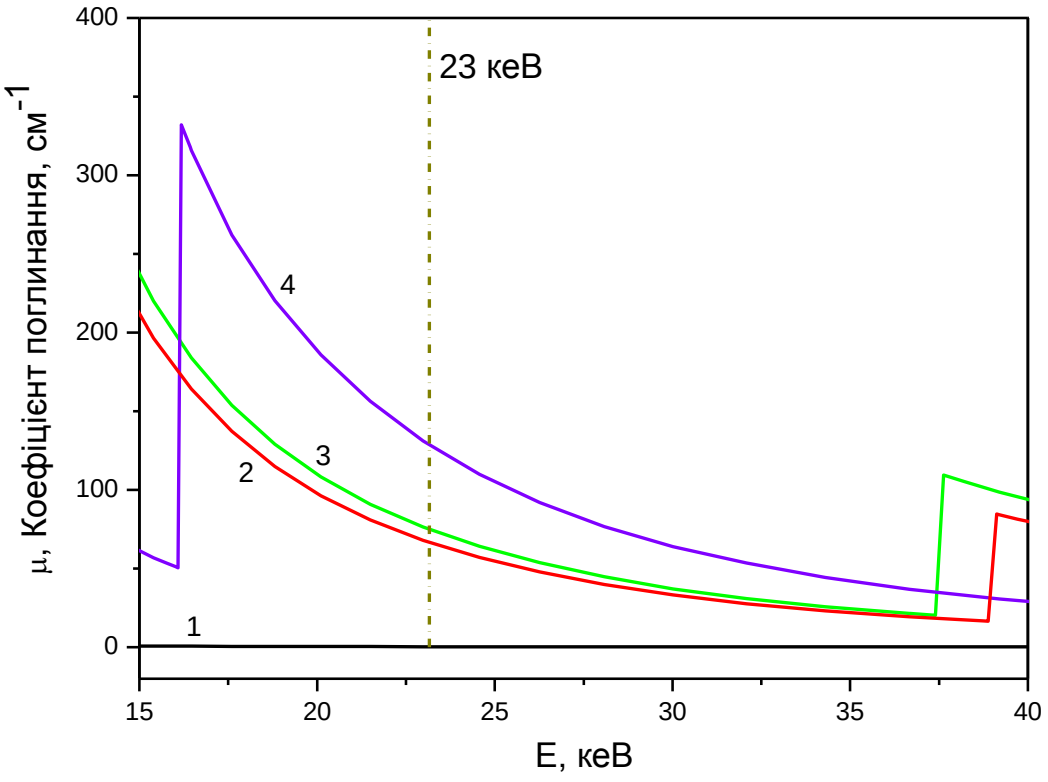


Рис. 4. 8. Коефіцієнти поглинання полістиролу (1) та неорганічних матеріалів $LaPO_4$-Pr (2), BaF_2 (3), SrF_2 (4) залежно від енергії збудження.

4.4. Моделювання швидкої компоненти нанокомпозиту

Оскільки наявність швидкої компоненти люмінесценції визначається вильотом фотоелектронів за межі наночастинки за рахунок фотоефекту, то

інтенсивність люмінесценції швидкої компоненти композиту має бути пропорційна частині об'єму V_0 наночастинки SrF_2, з якої електрони можуть виходити у полімер. Це припущення лягло в основу моделі для розрахунку залежності інтенсивності швидкої компоненти свічення композитного полістирольного матеріалу з вкрапленими наночастинками SrF_2 від розмірів R наночастинок (див. вставку до рис. 4.7). Товщина поверхневого шару наночастинки, з якої електрони можуть вилітати за її межі, визначається довжиною вільного пробігу електрона $l_{e,e}$. Як вже зазначалось, в наночастинках SrF_2 при середній енергії рентгенівського випромінювання 23 кеВ довжина вільного пробігу фотоелектрона $l_{e,e}$ дорівнює ~30 нм. Інтенсивність люмінесценції розраховувалась для полістирольного сцинтилятора з концентрацією 40 ваг. % наночастинок SrF_2. Зауважимо, що за умови однакового об'єму нанокомпозиту маса наночастинок SrF_2 m була однаковою у зразках композитних полістирольних сцинтиляторів, наповнених наночастинками різних розмірів. При зменшенні розміру наночастинок R для забезпечення постійності маси наночастинок їх кількість $N = \frac{3m}{4\pi\rho R^3}$ у полістирольному сцинтиляторі зростає. Для випадку $R > l_{e,e}$ об'єм V, з якого електрони можуть виходити у полімер, визначався з виразу $V = NV_0 = \frac{4}{3}N\pi\left(R^3 - \left(R - l_{e,e}\right)^3\right)$. За умови $l_{e,e} \le R$ об'єм $V = m/\rho$.

Результати розрахунку залежності інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції у полістирольних композитах від розміру наночастинок SrF_2 представлені на рис. 4.7, крива 3. Інтенсивність розрахованої швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту зростає зі зменшенням розміру R наночастинок SrF_2, доки розмір наночастинки R є більший за довжину вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ $(R > l_{e,e})$. За такої умови частина фотоелектронів утворюється всередині наночастинки, не може вийти з неї і не дає вкладу у швидку компоненту. Коли розмір наночастинки R є рівний або менший за довжину вільного пробігу електрона $(R \le l_{e,e})$ електрони

можуть виходити у полімер зі всього об'єму наночастинок SrF_2 і дають вклад у швидку компоненту. Для наночастинок таких розмірів інтенсивність люмінесценції є максимальною і перестає залежати від розміру наночастинки *R* (крива 3). Теоретично розрахована крива 3 добре узгоджується з експериментальною кривою 1. Такий результат є додатковим аргументом на користь того, що швидка компонента люмінесценції нанокомпозиту зумовлена виходом електронів з наночастинок SrF_2 в полістирол унаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання.

4.5. Провідність композитних зразків з наночастинками SrF_2

На рис. 4.9 представлено залежність провідності композитних зразків та чистого полістиролу від потужності рентгенівського пучка. Загальною є тенденція до зростання провідності всіх зразків зі збільшенням потужності рентгенівського пучка.

Для зразків з чистого полістиролу (рис. 4.9, крива 1) провідність є найменшою і складає 0,4 10^{-9} $(Ом \cdot м)^{-1}$ для P = 0,4 Вт. Суттєво більше значення провідності спостерігається у зразках полістиролу з неорганічними наночастинками SrF_2 середнього розміру 16 нм (крива 2). Причому для композитного матеріалу з наночастинками BaF_2 провідність була найбільша.

Залежність (1.1) пояснює слабке поглинання йонізуючого випромінювання органічними матеріалами, зокрема полістиролом, для яких $Z \sim 6$. Ймовірність поглинання γ-квантів неорганічним матеріалом значно зростає (Z = 38 для Sr). Зростання числа поглинутих γ-квантів приводить до збільшення кількості фотоелектронів, що покидають наночастинки, приводячи до зростання кількості числа вільних електронів у полістиролі.

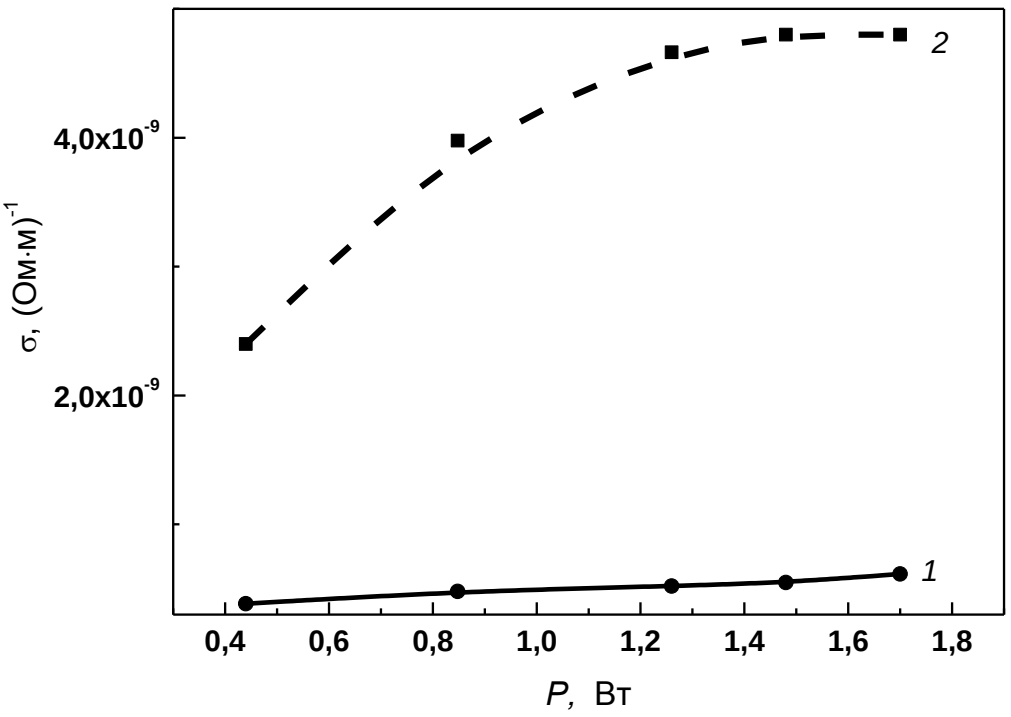


Рис. 4. 9. Залежність провідності полімерних зразків від потужності рентгенівського випромінювання: 1- чистий полістирол; 2 – полістирол з вмістом 25 ваг.% наночастинок SrF_2 середнього розміру 16 нм .

Виходячи з вильоту електронів за межі наночастинки внаслідок зовнішнього фотоефекту можна пояснити експериментально зареєстровані значення провідності композитних зразків під дією рентгенівського випромінювання. Так, провідність композитних зразків (рис. 2.15, *б*), які містять неорганічні наночастинки SrF_2, була більшою у 7 разів за провідність чистого полістиролу без наповнення неорганічними наночастинками.

Висновки до розділу 4

1. Люмінесценція нанокомпозитної плівки на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками SrF_2, виявляє смугу з максимумами при 350 і 420 нм, які характерні для випромінювання активаторів полістиролу п-терфенілу і POPOP.
2. Інтенсивність люмінесценції полістирольного матеріалу суттєво зростає при його наповненні неорганічними наночастинками SrF_2. Так, інтенсивність свічення полістирольної композитної плівки товщиною 0,3 мм із вмістом наночастинок SrF_2 40 ваг.% зростає у 10 разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок тієї ж товщини.
3. Люмінесценція нанокомпозитної плівки на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками SrF_2 містить повільну (~700 нс) і швидку (~2,8 нс) компоненти.
4. Внесок швидкої компоненти збільшується зі зменшенням розміру наночастинок і стає визначальним за розміру 16 нм. Повільна компонента зумовлена перепоглинанням свічення АЛЕ наночастинок SrF_2.
5. Швидка компонента полістирольного нанокомпозиту зумовлена збудженням полістиролу високоенергетичними електронами, які вийшли за межі наночастинки SrF_2 унаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання. Інтенсивність цієї компоненти відображає залежність ефективності зовнішнього фотоефекту від розмірів наночастинок.
6. При зміні розмірів наночастинок від 110 до 16 нм інтенсивність фотоемісії зростає приблизно на 20% за рахунок покращення умов виходу фотоелектронів з наночастинки при зменшенні її розмірів.
7. У композиті, наповненому малими наночастинками, коли механізм випромінювальної передачі енергії від АЛЕ до полістиролу відсутній, матриця полістиролу збуджується електронами, які вилетіли з наночастинок, демонструючи часові сцинтиляційні параметри, характерні для полістиролу.

8. Виявлена зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол) з наночастинками BaF_2 та структур провідний полімер - непровідний полімер з наночастинками - провідний полімер, яка зумовлена виходом електронів за межі наночастинок під дією рентгенівського випромінювання у полімерну матрицю.

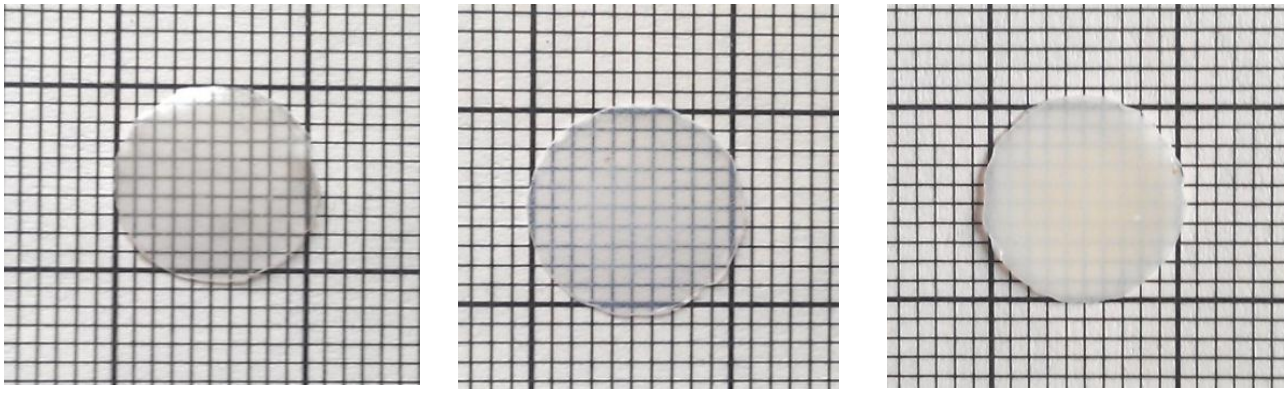
Розділ 5. Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з наночастинками $LaPO_4$ –Pr

Є відомий підхід покращити сцинтиляційні параметри полімерних сцинтиляторів внаслідок введення у полімери наночастинок з великим Z. У такому композитному матеріалі зростає ефективність поглинання іонізуючого випромінювання, а фотоелектрони, згенеровані у зоні провідності наночастинок внаслідок фотопоглинання, емітують у середовище полімерного сцинтилятора. Для перетворення енергії фотоелектронів у кванти найбільш підходящим є полістирол, оскільки цей полімер з відповідними домішками, ефективно перетворює енергію емітованих електронів у сцинтиляційний імпульс. У випадку наповнення полімеру нелюмінесцентними наночастинками згаданий механізм формування сцинтиляційного імпульсу через зовнішній фотоефект є визначальним.

Для люмінесцентних наночастинок, крім фотоефекту, виникають додаткові можливості для перетворення енергії іонізуючого випромінювання у сцинтиляційний імпульс. Люмінесцентна наночастинка може випромінювати в області прозорості полістирольної матриці, передавати енергію випромінювально чи безвипромінювально до активаторів полістиролу. Якщо люмінесценція наночастинок збігається з поглинанням матриці, то можлива передача енергії безпосередньо до полістиролу. У раніше вивчених нами полістирольних композитах, наповнених наночастинками BaF_2 [10] крім механізму збудження полістиролу внаслідок зовнішнього фотоефекту можна було очікувати збудження полістиролу за перенесення енергії від АЛЕ до активатора полістиролу, оскільки смуга випромінювання АЛЕ з максимумом при 300 нм перекривається зі смугою поглинання активатора POPOP (з максимумом при 350 нм). Однак у сцинтиляційному імпульсі композиту із BaF_2 не спостерігалось часової складової, порівняної чи незначно меншої від часових параметрів загасання люмінесценції АЛЕ. Така ситуація може бути пояснена порівняно малою концентрацією POPOP у полістиролі (0,1 ваг. %). Більш сприятлива ситуація

для вивчення безвипромінювального механізму передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці може реалізуватись у випадку використання наночастинок, спектр люмінесценції яких перекривається із спектрами поглинання матриці полістиролу ($\lambda \leq 290$ нм). Такими можуть бути наночастинки, активовані йонами Pr^{3+}, 5d-4f люмінесценція яких розміщена на ділянці ~ 220-285 нм, що спектрально перекривається з поглинанням полістирольної матриці. Тому в роботі вивчались люмінесцентні параметри композитів на основі полістиролу з наночастинками $LaPO_4$-Pr, оскільки спектр випромінювання наночастинок $LaPO_4$-Pr розташований на ділянці 220-285 нм [103], що сприяє перенесенню енергії від іонів Pr^{3+} до полістиролу.

Плівкові композити з диспергованими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру володіли доброю прозорістю та однорідністю. Товщина полістирольних композитів становила 0,3 мм, вагова концентрація наночастинок $LaPO_4$-Pr у композиті – 40 ваг. %. Про якість таких композитних сцинтиляційних плівок можна судити зі рис. 5.1.



а) б) в)

Рис. 5. 1. Фотографії зразків полістирольних плівкових композитів з диспергованими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру у видимому світлі: *а* – 8 нм, *б* – 35 нм, *в* – 50 нм. Товщина плівок – 0,3 мм.

В таблиці 5.1 приведено опис композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора (полістирол активований домішками п-терфеніл та POPOP) із диспергованими у ньому наночастинками SrF_2 різного розміру.

Таблиця 5.1 – Опис зразків полістирольний композитних плівок із диспергованими наночастинками SrF_2

Зразок №	Тип наночастинок	Розмір Наночастинок, нм	Концентрація Наночастинок, С %	Товщина композитної плівки, мм	Опис зразка	Інтенсивність відносно полістиролу
1	$LaPO_4$ – Pr Невідпалені	8	40	0,3	Плівковий композит	4,51
2	$LaPO_4$ – Pr Відпалені при 400 ^oC	35	40	0,3	Плівковий композит	7,88
3	$LaPO_4$ – Pr Відпалені при 800 ^oC	40	40	0,3	Плівковий композит	18
4	$LaPO_4$ – Pr Відпалені при 900 ^oC	50	40	0,3	Плівковий композит	25,5
5	$LaPO_4$ – Pr Відпалені при 1200 ^oC	90	40	0,3	Плівковий композит	30,8
6	-	-	-	0,3	Плівка полістирольного сцинтилятора без вкраплення наночастинок)	1

5.1. Рентгенолюмінесценція наночастинок $LaPO_4$ – Pr

В різних кристалічних матрицях люмінесцентні властивості іона Pr^{3+} можуть суттєво відрізнятися. Ця відмінність пов'язана з взаємним розташуванням рівня $^1S_0$, який належить до 4f станів, і 5d-зони іона Pr^{3+}. На рис. 5.2 показано два різних випадки, що демонструють різне положення $^1S_0$ рівня відносно 5d зони. На рис. 5.2,а зображено схему рівнів іона Pr^{3+} для випадку, коли рівні 5d-зони знаходяться вище стану $^1S_0$ і, відповідно, випромінювання відбувається з $^1S_0$-рівня. Для такої конфігурації рівнів у спектрі люмінесценції спостерігаються випромінювальні 4f - 4f переходи, які є дипольно забороненими і тому час загасання є відносно довгим (порядку сотень наносекунд). В кристалах $LaPO_4$-Pr при низьких температурах схема енергетичних рівнів іонів Pr^{3+} відповідає випадку, показаному на рис. 5.2,а, а при високих – випадку на рис. 5.2,б.

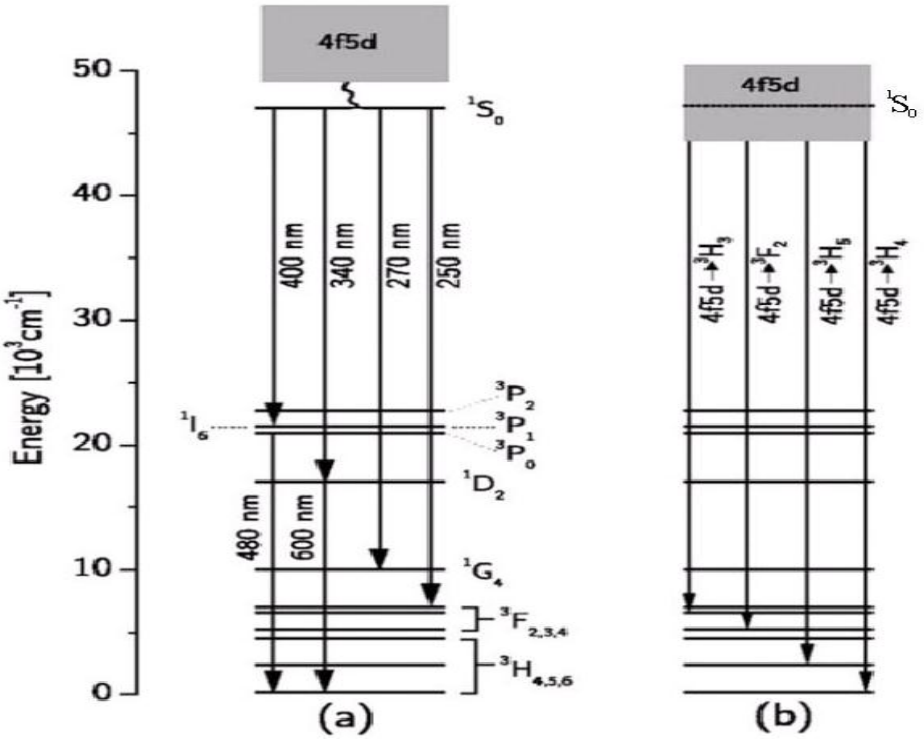
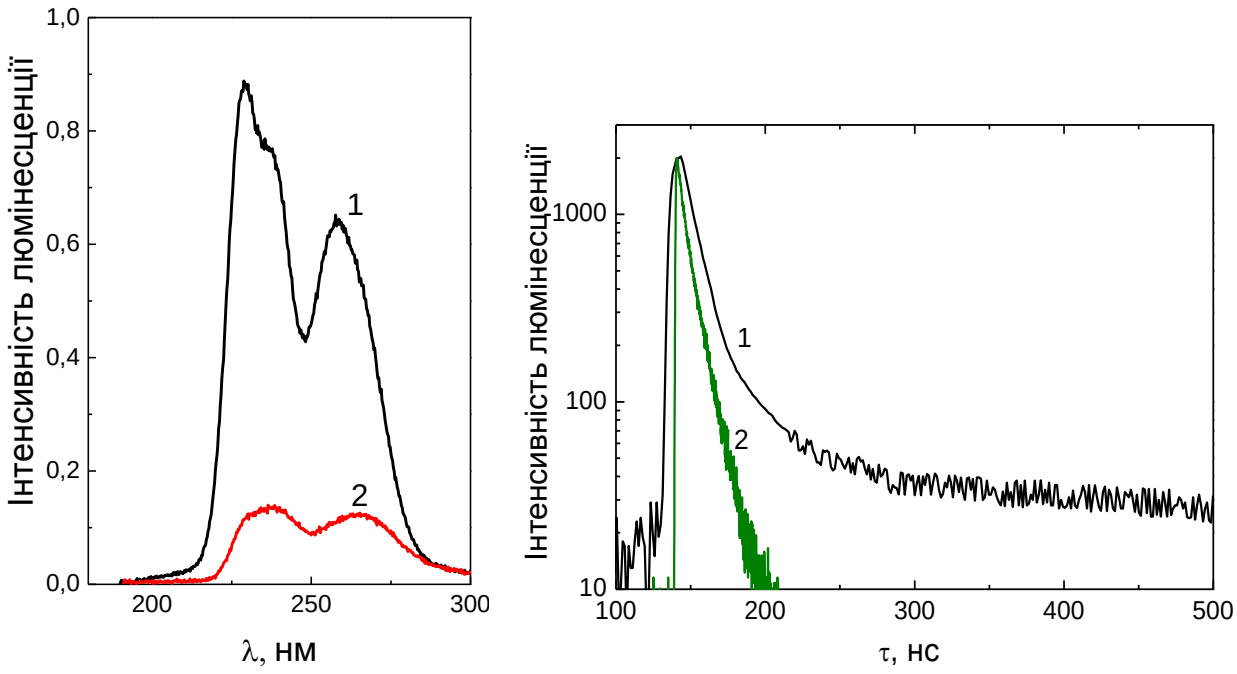


Рис. 5. 2. Схеми енергетичних рівнів іону Pr^{3+} в наночастинках $LaPO_4$, в залежності від взаємного розміщення $^1S_0$ і 4f5d рівнів [104]

Іони Pr^{3+} в матриці $LaPO_4$ випромінюють в діапазоні 220 - 285 нм завдяки 5d - 4f випромінювальним переходам (рис. 5.3,а).



а) б)

Рис. 5. 3. а) - спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr з розмірами 8 (крива 2) і 40 нм (крива 1); б) - кінетика загасання люмінесценції у випадку рентгенівського збудження (крива 1) та при оптичному збудженні з $\lambda_{зб}$ = 180 нм (крива 2) наночастинок $LaPO_4$-Pr з розмірами 8 нм.

Люмінесценція 5d - 4f іонів Pr^{3+} в мікрокристалах та наночастинках при оптичному збудженні вивчалась в [105,106]. Спектри 5d - 4f випромінювальних переходів в наночастинках у випадку рентгенівського збудження повторюють особливості, властиві для випадку оптичного збудження [106]. Наночастинки з розміром $a \geq 16$ нм мають моноклінну симетрію. Їх спектр випромінювання виявляє смуги люмінесценції з часом загасання $\tau \approx 12$ нс (T = 300K), який близький до константи загасання у випадку оптичного збудження ($\tau \approx 8$ нс, рис. 5.3, б, крива 2). Збільшення часу загасання у випадку збудження рентгенівськими променями відображають особливості рекомбінаційної люмінесценції іонів Pr^{3+} у

випадку зона-зонного збудження. Процеси захоплення та звільнення вільних носіїв заряду пастками можуть призвести до зростання часової константи загасання 5d - 4f люмінесценції іонів Pr^{3+} в $LaPO_4$-Pr. Подібна ситуація спостерігалася при дослідженні люмінофора $LiYP_4O_{12}:Ce^{3+}$, де збільшення часу загасання при рентгенівському збудженні (в порівнянні з оптичним збудженням) спричинене часом, необхідним для міграції вільних носіїв до центрів Ce^{3+} [107]. Наночастинки $LaPO_4$ з розміром $a \leq 16$ нм мають тетрагональну симетрію, а 5d - 4f смуги дещо зміщені у сторону довгих довжин хвиль і розміщені при 230 та 260 нм. Положення 5d - 4f смуг добре узгоджується із спектром поглинання полістиролу, який інтенсивно поглинає для $\lambda \leq 290$ нм. Спектральне перекриття 5d - 4f смуг випромінювання іонів Pr^{3+} в $LaPO_4$ та фундаментального поглинання полістиролу є передумовою для безвипромінювальної передачі енергії від іонів Pr^{3+} до полістиролу за резонансним механізмом перенесенням енергії.

При рентгенівському збудженні спостерігається однакова кінетика загасання люмінесценції іонів Pr^{3+} в наночастинок $LaPO_4$-Pr із середнім розміром 90 та 8 нм (рис. 5.4).

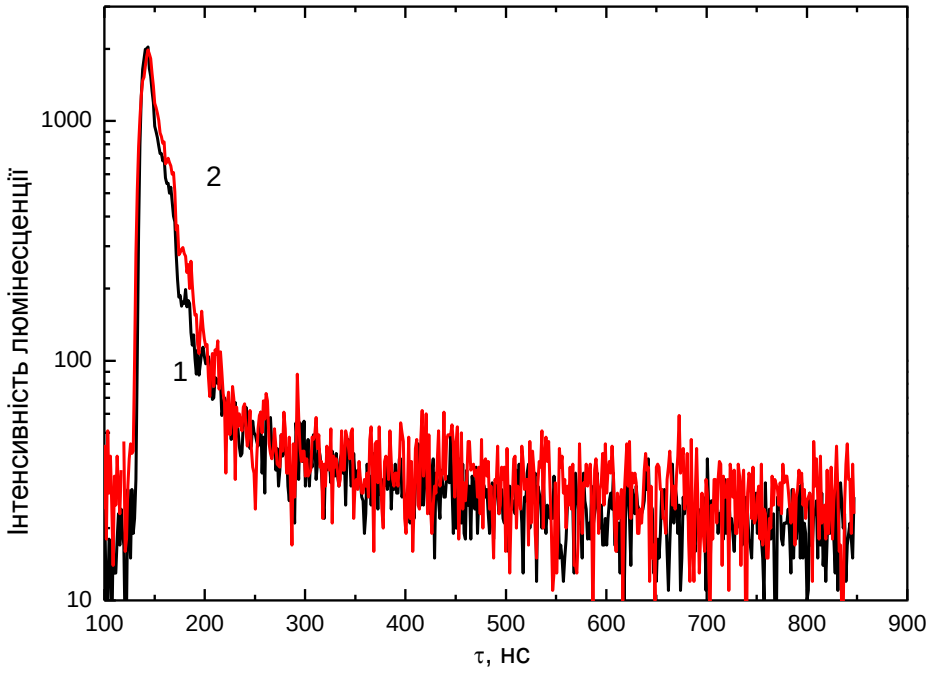


Рис. 5. 4. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr з розмірами 90 нм (1) та 8 нм (2).

Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції іонів Pr^{3+} від розміру наночастинок приведена на рис. 5.5. Для наночастинок малого розміру (a < 35 нм) рентгенолюмінесценція практично відсутня. Подібна ситуація спостерігались для наночастинок $LaPO_4$-Pr при зона-зонному збудженні ($h\nu > E_g$). При поглинанні рентгенівських квантів з енергією 35 кеВ утворюються первинні електрони та дірки, які зазнають релаксації за рахунок розсіяння на електронах та термалізації на фононах кристалічної гратки. Тобто, спостережувана залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції (рис. 5.5) пояснюється із співвідношення між довжиною термалізації носіїв заряду та розміром наночастинки.

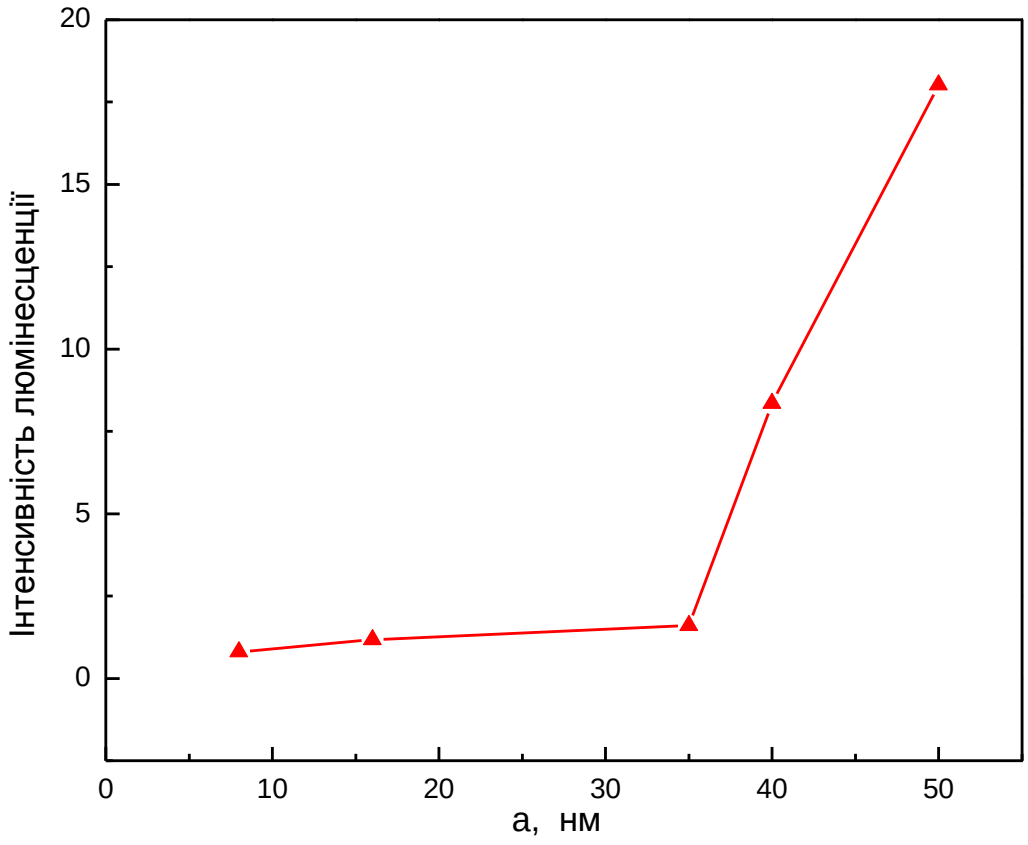


Рис. 5. 5. Графік залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr різних розмірів.

Показано, що інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr суттєво залежить від розмірів наночастинок та енергетичної області збудження люмінесценції. Відносну стабільність

інтенсивності люмінесценція празеодиму виявляє при внутрішньо-центровому збудженні, проміжну чутливість – в області помноження електронних збуджень та найбільше падіння інтенсивності характерне для області зона-зонних переходів. Різке падіння інтенсивності люмінесценції празеодимових цетрів у випадку збудження високоенергетичними квантами ($h\nu > E_g$) спостерігається для наночастинок із розміром в околі 30-40 нм. Припускається, що за таких розмірів довжина термалізації електронів є співмірною із розмірами наночастинок.

5.2. Люмінесценція полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$ – Pr

Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок однакової товщини (0,3 мм) із вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру показано на рис. 5.6. У спектрі випромінювання спостерігаються дві смуги із максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають свіченню органічних активаторів полістиролу – п-терфеніл та POPOP.

Інтенсивність люмінесценції полістирольного нанокомпозиту порівнювалась з інтенсивністю рентгенолюмінесценції дрібнодисперсного BaF_2, спресованого в таблетку товщиною 0,3 мм (рис. 5.6, крива 6). Інтенсивність люмінесценції полістирольного матеріалу суттєво зростає при його наповненні неорганічними наночастиноками $LaPO_4$-Pr. Світловихід полістирольного плівкового нанокомпозиту з 90 нм наночастинками $LaPO_4$-Pr (40 ваг.%) зростає у 30 разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок і складає ~0,5 інтенсивності дрібнодисперсного BaF_2 тієї ж товщини.

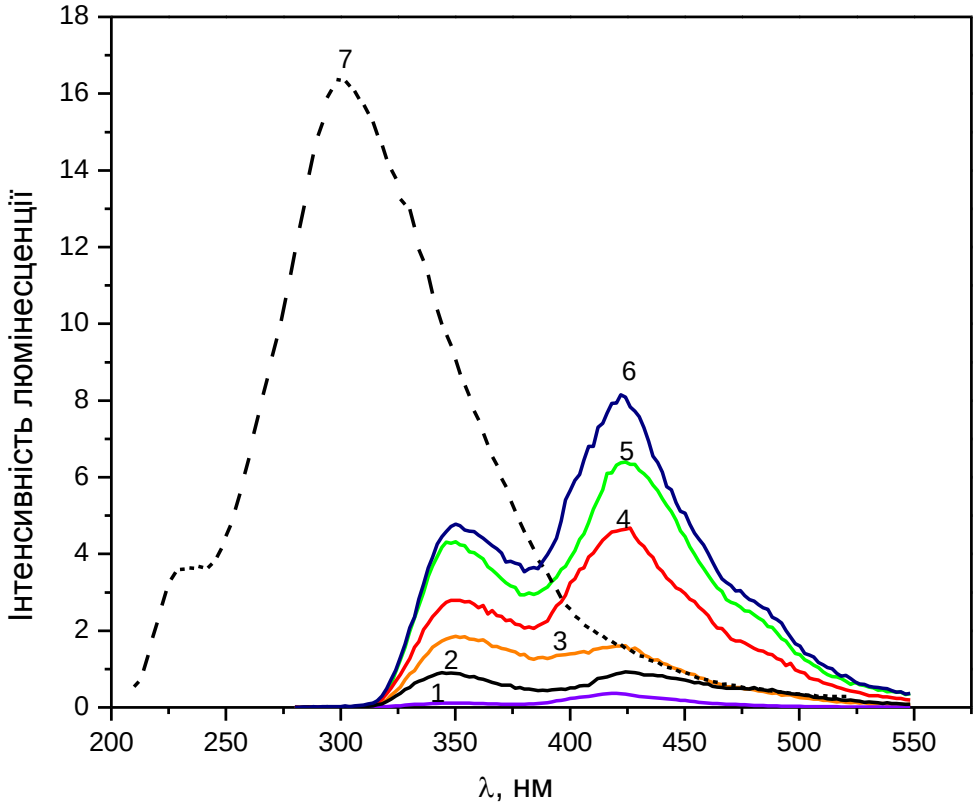


Рис. 5. 6. Спектри люмінесценції полістирольних композитів, наповнених наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру, та плівки чистого полістирольного сцинтилятора при збудженні рентгенівським випромінюванням. Криві: 1 – чистий полістирольний сцинтилятор, 2 – 8 нм, 3 – 35 нм, 4 – 40 нм, 5 – 50 нм, 6 – 90 нм. 7 – таблетка мікрокристалічного порошку BaF_2 товщиною 0,3 мм. Товщина плівок 0.3 мм.

Рис. 5.7 демонструє кінетику загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки $LaPO_4$-Pr різного розміру. Композити, наповнені наночастинками розміром ~90 нм, мають найбільш тривалу кінетику загасання (крива 4) з часом ~12 нс. Ця часова константа збігається з часом загасання 5d-4f люмінесценції Pr в $LaPO_4$ при збудженні рентгенівськими квантами. Наночастинки розміром 50 нм і менше зумовлюють якісні зміни кривих загасання полімерного композиту. Вони виявляють переважаючу швидку компоненту загасання із часом близько 2 нс. Цей час загасання є характерним для люмінесценції полістирольного сцинтилятора без наночастинок.

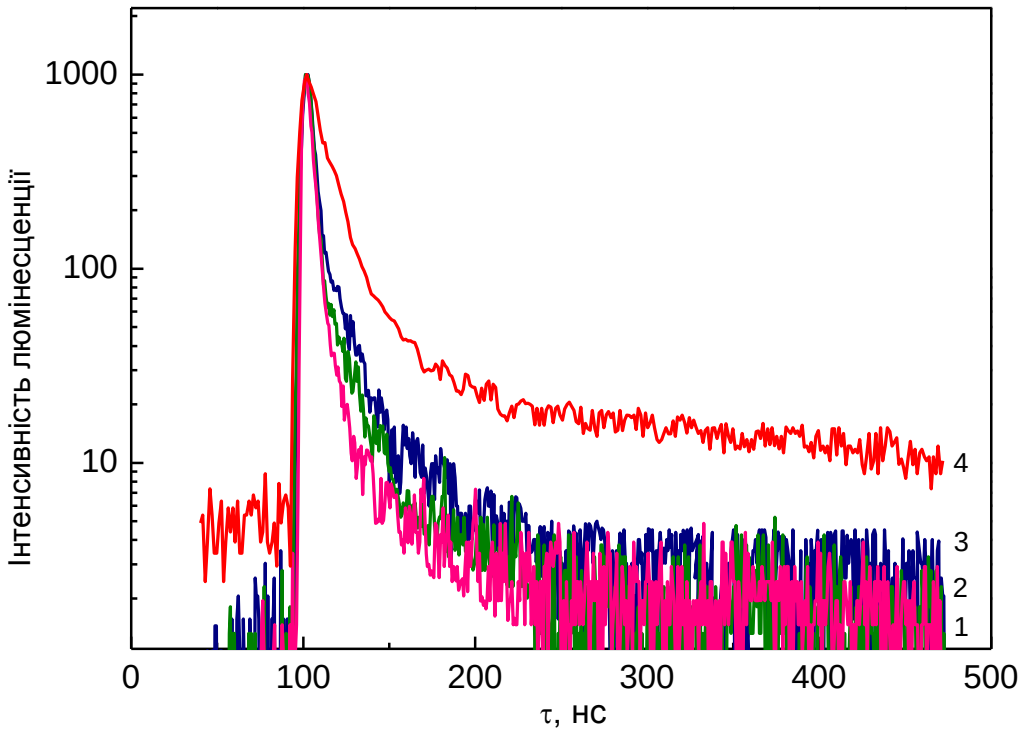


Рис. 5. 7. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки $LaPO_4$-Pr різного розміру. Криві 1 – 8 нм; 2 – 40 нм; 3 – 50 нм; 4 – 90 нм.

Наявність різних параметрів загасання полістирольного композиту з наночастинками $LaPO_4$-Pr може свідчити про декілька механізмів перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці.

5.3. Механізми люмінесценції композитів з наночастинками $LaPO_4$ – Pr

Релаксація високоенергетичних електронних збуджень у наночастинках ускладнюється тим фактом, що співвідношення між міграційними відстанями для електронних збуджень можуть бути більші за розміри наночастинок [100, 108-109]. Такі міграційні відстані у випадку полістирольних композитів вказують, що енергія ділиться між наночастинкою і полістирольною матрицею. Енергія, нагромаджена в наночастинці, може привести до сцинтиляції, яка може передаватися до полістирольної матриці випромінювальним шляхом або за рахунок резонансної взаємодії. Якщо

міграційна відстань для електронів перевищує розміри наночастинок, то такі електрони емітують з наночастинки, збуджуючи сцинтиляції в полістиролі. Ми вважаємо, що аналіз параметрів люмінесценції нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr за рентгенівського збудження дозволяє зробити припущення про механізм збудження люмінесценції в полістирольних нанокомпозитах та оцінити розподіл енергії поглинутої наночастинкою на ту, що приводить до сцинтиляції у наночастинці, і на ту, що йде за межі наночастинки, утворюючи сцинтиляцію у полістиролі.

Основними учасниками рекомбінаційної люмінесценції $LaPO_4$-Pr є вільні електрони та дірки, що рекомбінують з іонами празеодиму. У результаті поглинання рентгенівського кванту генерується дірка на глибоких рівнях іонів наночастинки та високоенергетичні електрони (первинний електрон) у зоні провідності. Високоенергетична дірка за рахунок Оже-процесів та рентгенівського характеристичного випромінювання релаксує у валентну зону та локалізується у вигляді V_k-центру. Довжина вільного пробігу дірки до локалізації [38] складає декілька нанометрів. Електрон з кінетичною енергією $E > E_g$ (E_g = 8,6 еВ – ширина забороненої зони $LaPO_4$) у зоні провідності втрачає свою енергії унаслідок електрон-електронного розсіяння, а електрон з $E < E_g$ втрачає свою енергію унаслідок електрон-фононної взаємодії. Довжина вільного пробігу електрона може змінюватись у широких межах залежно від його початкової кінетичної енергії і визначається універсальною кривою розсіяння електронів [96]. Електрон з кінетичною енергією $E < E_g$ (вторинний електрон) втрачає енергію внаслідок розсіювання на фононах аж до того моменту, доки його кінетична енергія не буде дорівнювати тепловій енергії гратки. Шлях, який при цьому проходить електрон, задає довжину термалізації електрона l_{ph} . Так, оцінка довжини термалізації електронів для наночастинок $LaPO_4$ складає 40 нм [110].

Люмінесценція іонів празеодиму у випадку рентгенівського збудження відбувається за рекомбінаційним механізмом в два етапи. На першому етапі

відбувається рекомбінація дірки з валентної зони з іонами Pr^{3+} (Pr^{3+} + h = Pr^{4+}). На цьому етапі розміри наночастинок не є такими важливими для світловиходу рентгенолюмінесценції, оскільки довжина вільного пробігу дірки складає декілька нанометрів, що значно менше розміру наночастинки. На другому етапі відбувається рекомбінація електрона з іоном Pr^{4+} (Pr^{4+} + e = Pr^{3+}* = Pr^{4+} + hν). Цей етап є відповідальним за розмірні ефекти в рентгенолюмінесценції іонів празеодиму, адже довжина вільного пробігу електронів залежно від їх кінетичної енергії змінюється від одиниць до сотень нанометрів [96]. У випадку рентгенівського збудження (у наших експериментах анодна напруга на рентгенівській трубці – 40 кеВ) довжина вільного пробігу електронів перевищує десятки нанометрів. Ця обставина і накладає обмеження на розміри наночастинок, які можуть випромінювати під дією рентгенівського збудження.

Наступним кроком після поглинання іонізуючого випромінювання наночастинками і утворення внаслідок рекомбінації носіїв заряду збуджених іонів празеодиму є передача енергії збудження до полістирольної матриці. Перенесення енергії збудження може відбуватись двома шляхами: безвипромінювально або випромінювально за рахунок перепоглинання. Для обидвох механізмів передачі енергії необхідною є умова резонансу між енергією випромінювання іонів та енергією поглинальних переходів органічних молекул матриці. У нашому випадку частина випромінювальних переходів іона празеодиму попадає (220-285 нм) в область поглинання полістиролу [111]. Із цих збуджених станів празеодиму можлива передача енергії збудження до матриці. Однак, для того щоби відбувалась така передача енергії безвипромінювальним шляхом (за рахунок дипольної взаємодії) необхідно, щоб віддаль між донором та акцептором була у межах декількох нанометрів. Враховуючи те, що розміри наночастинок складали декілька десятків нанометрів, то частка домішкових іонів празеодиму, які знаходитимуться від молекул полістиролу на віддалі, яка задовольняє умови для безвипромінювальної передачі енергії є незначною, а, отже, можна

припустити, що основний механізм передачі енергії від празеодиму до полістиролу є випромінювальним. Це означає, що час загасання люмінесценції активаторів полістиролу буде відтворювати кінетику загасання іонів празеодиму, оскільки власний час загасання люмінесценції п-терфінілу та POPOP (τ~2 нс) є значно меншим за такий для іонів празеодиму в наночастинках $LaPO_4$-Pr (τ~12 нс). Процеси перенесення енергії від полістиролу до п-терфенілу та POPOP з тривалістю менше 10^{-9} с також не трансформують часові параметри іонів празеодиму в $LaPO_4$-Pr. Отже, кінетика загасання люмінесценції полістирольного сцинтилятора із вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr повинна відтворювати кінетику рентгенолюмінесценції іонів празеодиму. Дійсно, кінетика загасання рентгенолюмінесценції плівкового композиту з крупними наночастинками $LaPO_4$-Pr розміром ~90 нм (рис. 5.7, крива 4) характеризується константою загасання близько 12 нс. Оскільки такий час загасання люмінесценції є властивий для 5d-4f-випромінювання іонів Pr^{3+}, то це дозволяє припустити, що у плівковому композиті, наповненому наночастинками $LaPO_4$-Pr розміром близько 90 нм, переважаючим є випромінювальний механізм передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Тобто полістирольна матриця перепоглинає свічення наночастинок $LaPO_4$-Pr.

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції плівкового композиту з розмірами наночастинок 50 нм і менше якісно змінюється. Криві загасання рентгенолюмінесценції полістирольних нанокомпозитів містять окрім повільної компоненти з часом загасання близько 12 нс швидку компоненту з часом загасання ~2 нс, яка характерна для випромінювання полістиролу, що не містить наночастинок. Окрім того при зменшенні розмірів наночастинки інтенсивність рентгенолюмінесценції плівкового композиту суттєво зменшується (рис. 5.8, крива 2), однак не настільки, як це має місце в наночастинках $LaPO_4$-Pr розміром 40 нм і менше (крива 1).

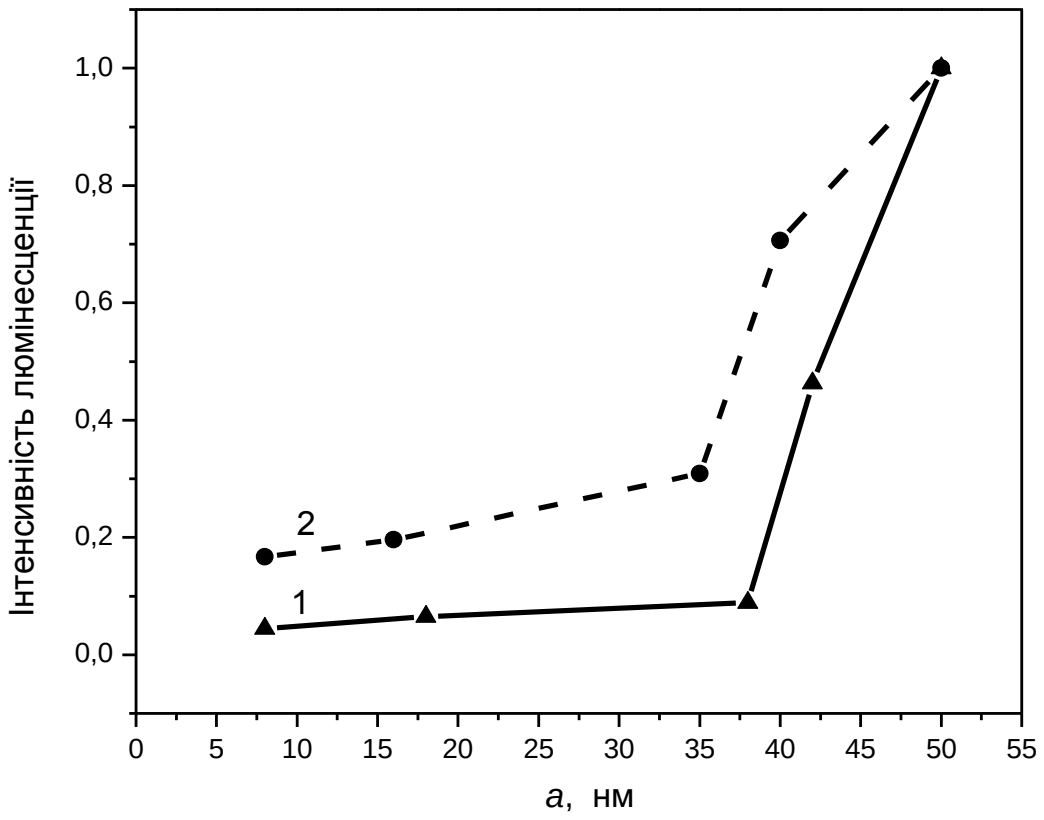


Рис. 5. 8. Залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$-Pr від їх розмірів *a* (крива 1) та плівкових композитів (крива 2) із диспергованими наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру.

Спостережувані спектрально-кінетичні параметри люмінесценції нанокомпозитів та залежності їх інтенсивності від розмірів наночастинок можуть бути пояснені на основі співвідношення між довжиною вільного пробігу електронів $l_{e,e}$, довжиною термалізації електронів l_{ph} та розмірами *a* наночастинок.

Під дією іонізуючого випромінювання відбувається звільнення фотоелектронів переважно в наночастинках $LaPO_4$-Pr унаслідок фотоефекту. Це зумовлено тим, що зарядове число Z неорганічної наночастинки є значно більшим від Z органічної матриці. Довжина вільного пробігу $l_{e,e}$ високоенергетичного фотоелектрона, що визначається розсіюванням фотоелектронів на валентних електронах, може бути знайдена з універсальної кривої електрон-електронного розсіювання. Для

фотоелектронів з енергією 23 кеВ довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ складає ~ 30-40 нм [38]. Отже, довжина вільного пробігу є параметром, який показує товщину шару наночастинки, з якого фотоелектрони можуть виходити за межі наночастинки і спричинювати люмінесценцію полістирольної матриці. Саме тому наявність швидкої компоненти τ ~ 3 нс (рис. 5.7, криві 1-3), яка відтворює параметри кінетики полістиролу, відповідає збудженню полістиролу електронами, емітованими з наночастинки за механізмом фотоефекту. Спричинити люмінесценцію матриці могли б електрони з кінетичною енергією E, більшою за енергії краю фундаментального поглинання полістиролу ($E_0 \approx 4.2$ eV). Цій умові краще відповідають первинні фотоелектрони, оскільки їх енергія ($E >> E_g$, $E_g = 8.6$ eV для $LaPO_4$) є значно більшою, ніж енергія вторинних електронів (4,2 – 8,6 еВ), які зазнають термалізації.

В наночастинках $LaPO_4$-Pr довжина вільного пробігу електрона $l_{e,e}$ та довжина термалізації електрона l_{ph} співмірні між собою і приблизно дорівнюють 40 нм. Якщо розмір наночастинки $LaPO_4$-Pr є співмірний або менший за l_{ph} та $l_{e,e}$, то енергія збудження іонізуючого випромінювання буде переважно передаватися до полістирольної матриці шляхом емісії електронів з наночастинок $LaPO_4$-Pr. Відповідно фотоелектрони не будуть рекомбінувати з центрами випромінювання всередині наночастинок $LaPO_4$-Pr і люмінесценція іонів празеодиму в наночастинках розміром 50 нм і менше буде гаситися (рис. 5.8, крива 1). За таких умов час загасання сцинтиляційного імпульсу буде коротким (~2 нс), оскільки він визначатиметься виключно люмінесцентно-кінетичними властивостями органічної складової композиту.

На користь такого механізму збудження полістиролу вказує поведінка кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції плівкових композитів, що містять наночастинки $LaPO_4$-Pr різного розміру (рис. 5.7). У композитах з наночастинками великого розміру (90 нм) присутня тільки компонента з часом загасання сцинтиляційного імпульсу ~ 12нс, притаманна

люмінесценції йонів празеодиму. При зменшенні розмірів наночастинок $LaPO_4$-Pr вклад цієї компоненти суттєво зменшується і при розмірі 50 нм він складає 10%, а при 8 нм – 1 %. Натомість основною стає швидка компонента з часом загасання ~ 2 нс, притаманним кінетиці загасання полістирольного сцинтилятора. Тобто передача енергії збудження безвипромінювальним шляхом унаслідок зовнішнього фотоефекту (вильоту електронів із неорганічних частинок під дією рентгенівського випромінювання) є домінуючою для наночастинок, менших за 50 нм.

Два механізми перенесення енергії – за рахунок перепоглинання випромінювання іонів празеодиму та внаслідок емісії електронів із наночастинки спостерігається для композитів з розмірами наночастинок 90 нм. Для композитів з наночастинками малих розмірів випромінювання композитів зумовлене збудженням за рахунок емісії електронів із наночастинки внаслідок фотоефекту. Порівняння інтенсивностей композитів з наночастинками $LaPO_4$-Pr великих та малих розмірів (рис. 5.8) вказує, що механізм перепоглинання випромінювання наночастинок є ефективніший у порівнянні із збудженням полістирольних композитів електронами, емітованими із наночастинок. Однак для створення прозорих сцинтиляторів, не дивлячись на меншу ефективність механізму перенесення енергії за рахунок емісії електронів, перевага надається наночастинкам малих розмірів, де ефекти агрегатизації та розсіювання є менші, ніж у випадку наночастинок великих розмірів.

Висновки до розділу 5.

1. Люмінесценція композитної плівки на основі полістиролу з вкрапленими $LaPO_4$-Pr наночастинками у випадку рентгенівського збудження містить смуги з максимумами при 350 і 420 нм, які характерні для випромінювання активаторів полістиролу п-терфенілу і POPOP.
2. Інтенсивність люмінесценції полістирольного матеріалу суттєво зростає при його наповненні неорганічними наночастинками $LaPO_4$-Pr. Так, інтенсивність люмінесценції полістирольного плівкового нанокомпозиту з 50 нм наночастинками $LaPO_4$-Pr (40 ваг. %) у випадку рентгенівського збудження є в ~ 25 разів більша інтенсивності чистого полістирольного сцинтилятора.
3. Люмінесценція полістирольного сцинтилятора зумовлена випромінювальним перенесенням енергії від іонів празеодиму до полістиролу або збудженням полістиролу електронами, емітованими з наночастинок унаслідок зовнішнього фотоефекту.
4. Випромінювальне перенесення енергії зумовлює появу компоненти з часом загасання 12 нс, характерну для випромінювання іонів празеодиму. У випадку збудження полістиролу електронами час загасання люмінесценції композитного сцинтилятора складає ~ 2 нс, що характерно для полістирольного сцинтилятора без наповнення.
5. Безвипромінювальний механізм перенесення енергії є визначальним для наночастинок, якщо їх розміри є менші за довжину вільного пробігу електрона, яка приблизно дорівнює 40 нм.

Основні результати та висновки

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

1. Методом хімічного осадження синтезовано неорганічні наночастинки BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr з середніми розмірами 20–140 нм.
2. Отримано полімерні композити із вкрапленими мікро- чи наночастинками BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr методом хімічної гомогенізації, методом одновісного статичного тиску та комбінованим методом. Використані методики дали змогу отримати оптично прозорі та однорідні плівкові композити діаметром 10 мм і товщиною 0,1 – 3 мм.
3. Визначено, що люмінесценція нанокомпозитних плівок на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками SrF_2, BaF_2 та $LaPO_4$-Pr відтворює люмінесцентні параметри полістирольних сцинтиляторів, виявляючи смуги випромінювання з максимумами при 350 і 420 нм та часом загасання ~ 2 нс, характерні для випромінювання п-терфенілу та POPOP.
4. З’ясовано, що в полімерному композиті механізм перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці визначений просторовими параметрами процесів релаксації електронних збуджень – електрон-електронного розсіяння (довжина вільного пробігу), електрон-фононної взаємодії (довжина термалізації), розмірами електронного збудження, з одного боку, та розмірами наночастинки – з іншого.
5. Доведено, що в композиті з мікро- та наночастинками, розміри яких більші від довжини вільного пробігу чи довжини термалізації електронів,

відбувається випромінювальне перенесення енергії перепоглинанням свічення автолокалізованих екситонів наночастинок BaF_2, SrF_2 та іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$ до полістирольної матриці.

6. З'ясовано, що в композиті, наповненому наночастинками, розміри яких є менші від довжини вільного пробігу електрона, домінує безвипромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Полістирольну матрицю збуджують електрони, які вилітають з наночастинок BaF_2, SrF_2 та $LaPO_4$-Pr під дією рентгенівського випромінювання, і композит демонструє люмінесцентні та часові параметри, властиві полістирольному сцинтилятору без наповнення.
7. Виявлено, що полімерні композити з вкрапленими неорганічними наночастинками демонструють суттєво більшу інтенсивність рентгенолюмінесценції порівняно з випромінюванням полістирольного сцинтилятора без наповнення, оскільки поглинальна здатність іонізуючого випромінювання неорганічних наночастинок набагато більша, ніж полістиролу.
8. Зміна провідності композитного матеріалу на основі непровідного полімеру (полістирол) з наночастинками BaF_2 і SrF_2 та структур провідний полімер – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер зумовлена виходом електронів за межі наночастинок у полімерну матрицю під дією рентгенівського випромінювання. Зростання провідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ свідчить про перспективність використання композитних матеріалів типу полімер – неорганічні наночастинки для струмових детекторів рентгенівського випромінювання.

Список використаних джерел

[1] Nikl M. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection / M. Nikl, A. Yoshikawa // Adv. Opt. Mater. – 2015. – Vol. 3. – P. 463.

[2] Park J. M. Scintillation properties of quantum-dot doped styrene based plastic scintillators / J. M. Park, H. J. Kim, Y. S. Hwang [et al.] // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 146. – P. 157.

[3] Buresova H. Preparation and luminescence properties of ZnO:Ga – polystyrene composite scintillator / H. Buresova, L. Prochazkova, R. Martinez [et al.] // Optics Express. – 2016. – Vol. 24. – P. 15289.

[4] Shmurak S. Z. Spectroscopy of Composite Scintillators/ S. Z. Shmurak, V. V. Kedrov, N. V. Klassen [et al.] // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54, No. 11. – P. 2266–2276.

[5] Sun Yan. High-energy X-ray detection by hafnium-doped organic-inorganic hybrid scintillators prepared by sol-gel method/ Yan Sun, Masanori Koshimizu, Natsuna Yahaba [et al.] // Applied Physics Letters. – 2014. – Vol. 104. –P. 174104.

[6] Жишкович А. Люмінесцентна візуалізація емісії електронів у наночастинках BaF_2 / А. Жишкович, О. Галяткін // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2014, 15-17 травня 2014: Тези доповідей. – Львів, Україна, 2014. – С. 65.

[7] Галяткін О. Люмінесцентні характеристики полістирольних нанокомпозитів із вкрапленими наночастинками BaF_2, отриманих за допомогою стиску / О. Галяткін, Т. Гарасим // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2015, 13-15 травня 2015: Тези доповідей. – Львів, Україна, 2015. – В2.

[8] Demkiv T. Luminescence of polystyrene film composites with BaF_2 nanoparticles/ T. Demkiv, O. Halyatkin, V. Vistovskyy, Z. Khapko, A. Zhyshkovych, P. Zhmurin, A. Gektin, A. Voloshinovskii // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September 20 – 25, 2015: Book of Abstracts. – Tartu, Estonia, 2012. – Tu-P-7.

[9] Vistovskyy V. V. The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, P. A. Rodnyi, A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin, and A. S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol.116. – P. 054308-1.

[10] Demkiv T. M. Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF_2 nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyy, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2016. – Vol. 810. – P. 1-5.

[11] Демків Т. Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску / Т. Демків, О. Галяткін, О. Перевізник, Л. Демків, В. Вістовський, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2016. – Вип. 51. – С. 52-61.

[12] Demkiv T. M. X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF_2 nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyy, V. B. Hevyk, P. M. Yakibchuk, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. –2016. – Vol. 847. – P. 47-51.

[13] Halyatkin O. O. Luminescence of polystyrene composite films with embedded SrF_2 nanoparticles/ O. O. Halyatkin, T. M. Demkiv, A. S. Voloshinovskii, V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 13 – 16, 2015: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 89.

[14] Demkiv T. M. X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4$–Pr nanoparticles / T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyy, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 120, № 14. – P. 144301-1.

[15] Halyatkin A. Conductivity polymer materials with nanoparticles BaF_2 under ionizing/ A. Halyatkin, T. Demkiv, V. Vistovskyy, A. Voloshinovskii, O. Pereviznyk, L. Demkiv // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, September 13 – 16, 2015: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 92–93.

[16] Демків Т. Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2 / Т. Демків, О. Галяткін, З. Хапко, П. Якібчук, О. Перевізник, О. Антоняк, Л. Демків, В. Вістовський, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2015. – Вип. 50. – С. 64-71.

[17] Birks J. B. The Theory and Practice of Scintillation Counting. – London: Pergamon Press, 1964. – 662 p.

[18] Derenzo S. E. Scintillation studies of CdS(In): effects of various semiconductor doping strategies/ S. E. Derenzo, E. Bourret-Courchesne, M. J. Weber [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2005. – Vol. 537, Iss. 1-2. – P. 261–265.

[19] Derenso S. E. Temperature dependence of the fast, near-band-edge scintillation from CuI, HgI_2, PbI_2, ZnO:Ga and CdS:In/ S. E. Derenso, M. J. Weber, M. R. Kleinterberg // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2002. – Vol. 486, Iss. 1-2. – P. 214–219.

[20] Розман И. М. Люминесценция пластмассовых сцинтилляторов/ И.М. Розман, С.Ф. Килин // Успехи физических наук. – 1959. – Т. LXIX, Вип. 3. – Р. 459–482.

[21] Гринев Б. В. Пластмассовые сцинтилляторы/ Б. В. Гринев, В. Г. Сенчишин // Акта. – 2003. – 324 с.

[22] Britvich I. G. New Polystyrene-Based Scintillators/ I. G. Britvich, V. G. Vasil'chenko, V. N. Kirichenko [et al.]// Nuclear experimental technique. – 2002. – Vol. 45, No. 5. – 66 p.

[23] Васильченко В. Г. Новые гибридные сцинтилляторы/ В. Г. Васильченко, В. Н. Кириченко, А. П. Солдатов [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – Т. 46, Вып 4. – С. 39-50.

[24] Рабин Н. В, Электрон – фотонные калориметры. Основные свойства. Свойства материалов для калориметров (обзор) // Приборы и техника эксперимента. – 1992. – с. 12 – 60.

[25] Nikl M. Scintillation detectors for X-rays / M. Nikl // Measurements science and technology. – Vol. 17. – 2006 – R 37.

[26] Moses W. W., Scintillation requirements for medical imaging // Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications: Book of Abstracts. – Moscow State University, 2000. – P. 11 – 21.

[27] Блохин Н. А. / Физика рентгеновских лучей. – Москва, ГИТТЛ, 1957.

[28] Прайс Б. Защита от ядерных злучений // Б. Прайс, К. Хортон, К. Спинни // Москва, Издательство иностранной литературы. – 1959.

[29] Vasil’ev A. N. Impact production of secondary electronic excitations in insulators. Multiple – parabolic – branch band model / A. N. Vasil’ev, Y. Fang, V. V. Mikhailin // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, No. 8. – pp. 5340 – 5347.

[30] Vasil’ev A. N. Relaxation of hot electron excitations in scintillators, account for scattering, track effect, complicated electronic structure / A. N. Vasil’ev // Proceedings of the Fifth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications. – Moscow State University, 2000. – pp. 43 – 52.

[31] Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники / В. С. Вавилов, Н. П. Кекелидзе, Л. С. Смирнов // Москва, Наука. – 1988.

[32] Келдыш Л. В. Kinetic Theory of Impact Ionization in Semiconductors / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 37. – с. 713.

[33] Ashley J. C. Inelastic Interactions of Electrons with Polystyrene: Calculations of Mean Free Paths, Stopping Powers, and CSDA Ranges / J. C. Ashley, C. J. Tung, R. H. Ritchie // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1978. – Vol. 25. – P. 1566 – 1570.

[34] Wittmershaus Bruce P. Excitation energy transfer from polystyrene to dye in 40-nm diameter microspheres / Bruce P. Wittmershaus, Timothy T. Baseler, Gregg T. Beaumont [et al.] // Journal of Luminescence. –Vol. 96. – P. 107 – 118.

[35] Robbins D. J. Aspects of the Theory of Impact Ionization in Semiconductors (I) / D. J. Robbins // Phys. Status Solidi B. – 1980. – Vol. 97. – P. 9.

[36] Robbins D. J. Aspects of the Theory of Impact Ionization in Semiconductors (II) / D. J. Robbins // Phys. Status Solidi B. – 1980. – Vol. 97. – P. 387.

[37] Гоулдстейн Дж.Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин [и др.] //М.: Мир. – 1984. – 303 с.

[38] Bizarri G. An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates / G. Bizarri, W. W. Moses, J. Singh [et al.] // J. Appl. Phys. –Vol. 105. – P. 044507.

[39] Rodnyi P. A. Physical processes in inorganic scintillators / P. A. Rodnyi // CRC PressINC. – 1997. – 219 p.

[40] Kozlov V. F. Reference Manual on Radiation Safety, Atomizdat, Moscow. – 1977.

[41] Jackson J. D., Classical Electrodynamics, 2nd ed., New York, 1975, chap. 13.

[42] Vistovskyy V. V. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles/ V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolskyy [et al.] / J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – 194306.

[43] Vistovskyy V. V. Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles / V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 024325–024332.

[44] Malyy T. Recombination luminescence of LaPO4-Eu and LaPO4-Pr nanoparticles / T. Malyy, V. Vistovskyy, Z. Khapko [et al.] // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 113. – 224305.

[45] Vistovskyy V. Luminescence and scintillation properties of $LuPO_4$-Ce nanoparticles / V. Vistovskyy, T. Malyy, A. Pushak [et al.] // Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 145. – P. 232-236.

[46] Shmurak S. Z. Spectroscopy of composite scintillators / S. Z. Shmurak, V. V. Kedrov, N. V. Klassen [et al.] // Physics of the Solid State – 2012. – Vol. 54. P. 2266–2276.

[47] Watson P. The Thermalization and Trapping of Electrons in Polystyrene / P. Watson // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1987. – Vol. EI-22. – P. 129–132.

[48] Watson P. K. The trapping of electrons in polystyrene / P. K. Watson, Fred W. Schmidlin, R. V. La Donna // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1992. – Vol. 27. – P. 680–686.

[49] Бумажнов В. А. Композиционные сцинтилляторы для прецизионной калоримтрии / В. А. Бумажнов, В. И. Кочетков, В. А. Маяцкий [и др.] // Препринт ИФВЭ 98-14.– Протвино.–1998.– С. 11.

[50] Шмурак С. З. Спектроскопия композитных сцинтилляторов / С. З. Шмурак, В. В. Кедров, Н. В. Классен [и др.] // ФТТ.– 2012.- Т. 54, вып. 11.- С. 2128-2137.

[51] Шахрай А. О. Особенности рентгенолюминесценции композитов из неорганических и органических сцинтилляторов. Автореф. дис. на здобуття ступеню канд. фіз.-мат. Наук / А. О. Шахрай; Институт физики твердого тела Российской академии наук.- Ч., 2012.- 22 с.

[52] Shmurak S. Z. Pulsed X-Ray Luminescence of Composites Consisting of Inorganic Particles and Organic Phosphors / S. Z. Shmurak, V. V. Kedrov, N. V. Klassen [et al.] // Technical Physics Letters.- 2012.- Vol. 38, No. 8.- P. 691–694.

[53] Vasil’chenko V. G. New Composite Scintillators (in Staticand Dynamic States) / V. G. Vasil’chenko, A. S. Solov’ev // Instruments and Experimental Techniques.- 2004. - Vol. 47, No. 5.- P. 602–610.

[54] Rozman I. M. luminescence of plastic scint1llator/ I. M. Rozman, S. F. Kilin// Sov. Phys. Usp. – 1960. – Volume 2, Number 6. – P. 856 – 873.

[55] Srinivasan T. Photoluminescence Properties of LaF_3:Ce Nanoparticles Embedded in Polyacrylamide/ T. Srinivasan, B. Venkatraman, D. Ponraju [et al.] // World Journal of Nano Science and Engineering. – 2012. – Vol. 2, No. 4. – P. 201-205.

[56] Галунов Н. З. Особенности сцинтилляционного процесса в органических сцинтилляторах/ Н. З. Галунов, Б. В. Гринев, О. А. Тарасенко// Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – Vol. 88, №5. – с. 176-181.

[57] Rupert B. L. Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy/ B. L. Rupert, N. J. Cherepy, B. W. Sturm [et al.] // A letters journal exploring the frontiers of Physics. – 2012. – Vol. 97, Num. 2. – 22002.

[58] Hamel Matthieu. Preparation and characterization of highly lead-loaded red plastic scintillators under low energy x-rays/ Matthieu Hamel, Gre´gory Turk, Adrien Rousseau [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – Vol. 660. – P. 57–63.

[59] Liu C. Synthesis of transparent nanocomposite monoliths for gamma scintillation / Chao Liu, Tibor J. Hajagos, David Kishpaugh [et al.] // Proc. of SPIE. – 2015.– Vol. 9593. – 959312-9.

[60] Ovechkina L. Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection/ L. Ovechkina, K. Riley, S. Miller [et al.] // Physics Procedia 2. – 2009. – Vol. 2, Issue 2 – P. 161–170.

[61] Sytnik O. U. Polymer composite based on polystyrene containing GdF_3 nanoparticles/ O. U. Sytnik, O. V. Svidlo, P. N. Zhmurin // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, No. 1. – P. 243-247.

[62] Breukers R. D. Transparent lithium loaded plastic scintillators for thermal neutron detection/ R. D. Breukers, C. M. Bartle, A. Edgar // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2013. – Vol. 701. – P. 58-61.

[63] Cherepy N. J. Performance of Europium-Doped Strontium Iodide, Transparent Ceramics and Bismuth-loaded Polymer Scintillators/ N. J. Cherepy, S. A. Payne, B. W. Sturm [et al.] // *Proc. SPIE* 8142, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIII, 81420W (September 27, 2011). – 2011. – Vol. 8142. – 81420W-1.

[64] Britvich G. I. Search for New Scintillators for High Energy Resolution Electromagnetic Calorimeters/ G. I. Britvich, I. G. Britvich, V. G. Vasil'chenko [et al.] // IHEP Preprint 98-11. – 1998. – M–24. – p. 17.

[65] Britvich G. I. Radiation damage studies on polystyrene-based scintillators/ G. I. Britvich, A. I. Peresypkin, V. I. Rykalin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1993. – Vol. 326, Is. 3. – P. 483–488.

[66] M. G. Kadykov, V. K. Semenov, V. I. Suzdalev, Preprint JINR 13-90-16, Dubna, 1990.

[67] Leo W. R. Techniques for nuclear and particle physics experiments: a how-to approach, Second Revised Edition. – New York: Springer-Verlag. – 1948. – 157 p.

[68] Агранович В. М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных середах / В. М. Агранович, М. Д. Галанин / М.: ≪Наука≫. – 1978. – 384 с.

[69] Вавилов С. И. Теория влияния концентрации на флуоресценцию растворов / С. И. Вавилов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1943. – Т. 13, № 1-2. – С. 13–32.

[70] Галанин М. Д. Тушение флуоресценции средой, поглощающей свет / М. Д. Галанин, И. М. Франк // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1951. – Т. 21, №2. – С. 114–120.

[71] Галанин М. Д. Тушение флуоресценции растворов поглощающими веществами / М. Д. Галанин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1951. – Т. 21, № 2. – С. 126–132.

[72] Forster Th. Transfer mechanism of electronic excitation / Th. Forster// Discussions of Faraday Society. – 1959. – V. 2, N 27. – P. 7–17.

[73] King T. A. The time dependence of scintillation intensity in aromatic materials / T. A. King, R. Voltz // Proceeding of the Royal Society. – 1966. – V. A289. – P. 424–439.

[74] Laustriat G. The luminescence decay of organic scintillators / G. Laustriat //Molecular Crystals. – 1968. – V. 4, N 1. – P. 127–145.

[75] Platzman R. L. Superexcited states of molecules / R. L. Platzman // Radiation Research. – 1962. – V. 17, N 3. – P. 419–423.

[76] Поуп М. Электронные процессы в органических кристалах. В 2томах. / М. Поуп, Ч. Свенберг // М.:Мир. – 1985. – Т. 2. – 464 с.

[77] Birks J. B.The Scintillation Process in Organic Systems / J. B. Birks // I. R. E. Trans. Nucl. Sci. – 1960. – Vol. 7, Is. 2-3. – P. 2.

[78] Cohen S. G. Energy Transfer from Solvent to Solute in Liquid Organic Solutions under Ultra-Violet Excitation / S. G. Cohen, A. Weinreb // Proc. Phys. Soc. *B*. – 1956. –Vol. 69. – 593 p.

[79] Birks J. B.Energy Transfer in Organic Systems I : Photofluorescence of Terphenyl-toluene Solutions / J. B. Birksbn, A. J. W. Cameron // Proc. Phys. Soc. – 1958. – Vol. 72. – 53 p.

[80] Birks J. B.Energy Transfer in Organic Systems II: Solute-Solute Transfer in Liquid Solutions / J. B. Birks, K. N. Kuchela// Proc. Phys. Soc. – 1959. – Vol. 77, N 5. – 1083 p.

[81] Brown F. H. Light and high energy induced energy transfer in liquid and rigid organic scintillators / F. H. Brown, M. Furst, H. Kallmann // Disc. Faraday Soc. – 1959. – Vol. 27. – 43 p.

[82] Lipsky S. Comparison of HighEnergy and UltravioletRadiation Induced Luminescence in Liquid Systems / S. Lipsky, M. Burton // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31 – 1221 p.

[83] Birks. J. B. Photo-Fluorescence Decay Times of Organic Phosphors / J. B. Birks, W. A. Little // Proc. Phys. Soc. A. –1953. –Vol. 66. –P. 921.

[84] Savchyn P. Vibrational properties of LaPO4 nanoparticles in mid- and far-infrared domain / P. Savchyn, I. Karbovnyk, V. Vistovskyy [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – 124309.

[85] Скотт В. Количественный электронно-зондовый микроанализ/ В. Скотт, Г. Лав// М.: Мир. – 1986.

[86] Rodnyi P. A. Core-valence transitions in scintillators / P. A. Rodnyi // Radiation Measurements.- 2004.- Vol. 38, № 4-6.- P. 343-352.

[87] Dorenbos P. Suppresion of self-trapped exciton luminescence in La^{3+} and Nd^{3+}-doped BaF_2 / P. Dorenbos, R. Visser , R. Doll [et al.] // J. Phys.: Condens. Metter.- 1992.- Vol. 4.- P. 5281-5290.

[88] Radzhabov E. A. Exciton luminescence suppression in BaF_2-LaF_3 solid solution / E. A. Radzhabov, A. Shalaev, A. I. Nepomnyashikh // Radiation Measurements.- 1998.- Vol. 29.- P. 307-309.

[89] Sobolev B. P. Suppression of BaF_2 slow component of X-ray luminescxence in nonstoichiometric $Ba_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ crystals (R = rare earth element) , in Scintillator and Phosphor Materials / B. P. Sobolev, B. A. Krivandina, S. E. Derenso [et al.] // MRS.-1994.- Vol. 348.- P. 277-283.

[90] Hamada M. M. Auger-free luminescence of the BaF_2:Sr, BaF_2:MgF_2, and CsBr:LiBr crystals under excitation of VUV photons and high-energy electrons // M. M. Hamada // Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. A.- 1994.- Vol. 340.- P. 524-539.

[91] Laval M. Barium Fluoride Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing / M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand [et al.] // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research.– 1983.– Vol. 206.– P. 169–176.

[92] Terekhin M. A. Effect of quenching processes on the decay of fast luminescence from barium fluoride excited by VUV synchrotron radiation / M. A. Terekhin, A. N. Vasil'ev, M. Kamada [et al.] // Phys. Rev. B 52 3117 (1995).

[93] Shmurak S. Z. Spectroscopy of composite scintillators / S. Z. Shmurak, V. V. Kedrov, N. V. Klassen [et al.] // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54. – P. 2266.

[94] Laval M. Barium Fluoride Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing/ M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand [et al.] // Nuclear Instruments and Methods. – 1983. – Vol. 206. – P. 169-176.

[95] Voloshinovskii A. Spectral luminescence parameters of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in perovskite-like matrix/ A. Voloshinovskii, S. Myagkota, A. Gloskovskii [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 8207-8215.

[96] Ritchie R. H. Electron Slowing-Down Spectra in Solid/ R. H. Ritchie, C. J. Tung, V. E. Anderson [et al.] // Radiat. Research. – 1975. – Vol. 64. – P. 181-204.

[97] Жишкович А. В. Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів: дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.10 "Фізика напівпровідників і діелектриків" / А. В. Жишкович; кер. Волошиновський А. С. – Львів, 2015. – 161с.

[98] Becker J. Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals / J. Becker, M. Kirm, V. N. Kolobanov [et al.] // Electrochemical society Proc. – 1998. – Vol. 98-25. – P. 415–420.

[99] Aleksandrov Yu. M. Exciton and electron-hole mechanisms for electronic - excitation multiplication in alkaline earth fluoride crystals / Yu. M. Aleksandrov, V. N. Makhov, T. I. Syrejshchikova [et al.] // Nucl. Instr. and Meth A. – 1987. – Vol. 261. – P. 158–160.

[100] Vistovskyy V. V. Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles / V. V. Vistovskyy, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. –Vol. 112. – 024325.

[101] Bizarri G. An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates / G. Bizarri, W.W. Moses, J. Singh, [et al.] // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – 044507.

[102] http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html

[103] Vistovsky V. Luminescence properties of $LaPO_4$–Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template / V. Vistovsky, N. Mitina, A. Shapoval [et al.] // Opt. Mater. – 2012 – Vol. 34. – P. 2066.

[104] Novel Nanophosphors for High Efficiency Fluorescent Lamps [Електронний ресурс] / Alok M. Srivastava Режим доступу: http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/969141-FOgUlx/969141.pdf.

[105] Malyy T. S. Recombination luminescence of $LaPO_4$-Eu and $LaPO_4$-Pr nanoparticles/ T. S. Malyy, V. V. Vistovskyy, Z. A. Khapko [et al.] // Journal of applied physics. – 2013. – Vol. 113. – 224305.

[106] Srivastava A. M. The influence of the Pr^{3+} $4f^15d^1$ configuration on the $^1S_0$ emission efficiency and lifetime in $LaPO_4$ / A. M. Srivastava, A. A. Setlur, H. A. Comanzo [et al.] // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33. –P. 292.

[107] Shalapska T. Crystal structure and luminescence properties of $LiYP_4O_{12}$:Ce^{3+} phosphor/ T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. –2010. – Vol. 22. – 485503.

[108] Kirkin R. Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons / R. Kirkin, V. V. Mikhailin, A. N. Vasil’ev // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – Vol. 59. – P. 2057.

[109] Bulin A. Modelling energy deposition in nanoscintillators to predict the efficiency of the X-ray-induced photodynamic effect / A. Bulin, A. Vasil'ev, A. Belsky [et al.] // Nanoscale. –˙ 2015. – Vol. 7. – P. 5744.

[110] Vistovskyy V. Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size / V. Vistovskyy, Ya. Chornodolskyy, A. Gloskovskii [et al.] – 2015. doi: 10.1016/j.radmeas.2015.12.010.

[111] Tong Li. UV absorption spectra of polystyrene / Li Tong, Zhou Chunlin, Ming Jiang // Polymer Bulletin.– 1991.– Vol. 25, No 2.– P. 211-216.