МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Демків Тарас Михайлович

УДК 535.333; 535.376

ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ У КОМПОЗИТНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛАХ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Волошиновський Анатолій Степанович
Львівський національний університет імені Івана Франка,
завідувач кафедри експериментальної фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Неділько Сергій Герасимович
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідувач науково-дослідної лабораторії «Спектроскопія конденсованого стану речовини»

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
Гомоннай Олесандр Васильович
Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород,
завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки

доктор фізико-математичних наук, професор
Шпотюк Олег Йосипович
Інститут фізичної оптики імені О. Г. Влоха МОН України,
м. Львів,
завідувач сектору оптичного скла і кераміки

Захист відбудеться "11" вересня 2019 року о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/demkiv_aref.pdf.

Автореферат розіслано "_____" серпня 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
докт. фіз.-мат. наук, професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Потреба забезпечення радіаційної безпеки, спектрометричного контролю за переміщенням радіоактивних матеріалів, експериментів з фізики високих енергій, впровадження нових методів радіо- та фотодинамічної терапії, тощо, вимагає виробництва високоефективних як великомасштабних, так і нанорозмірних сцинтиляційних детекторів, простої дешевої технології їхнього виробництва та використання ефективних експрес-методів для детектування опромінення. Таким вимогам можуть відповідати полімерні люмінесцентні матеріали на основі полістиролу або полівінілтолуолу, що демонструють негігроскопічність, високий світловихід (~10000 фотон/МеВ), короткі (порядку наносекунд) часи загасання сцинтиляційних імпульсів та технологічність – можливість виготовляти сцинтилятори малих і великих розмірів довільної форми, вартість яких значно менша, ніж неорганічних сцинтиляторів. Однак полімерні люмінесцентні матеріали показують низьку ефективність до реєстрації гамма-квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання. Збільшити поглинальну здатність полімерних люмінесцентних матеріалів можна включенням у них неорганічних наночастинок. Ефективний атомний номер і, відповідно, поглинальна здатність полімерних композитних люмінесцентних матеріалів з вкрапленими наночастинками, на порядок вищі за ефективний атомний номер та поглинальну здатність полімерного сцинтилятора без наночастинок.

Перші спроби створення нанокомпозитних люмінесцентних матеріалів ґрунтувались на використанні полімеру як зв’язуючого середовища. Прикладом такого підходу є створення полімерних нанокомпозитів на основі наносцинтиляторів LaF_3-Ce та BaF_2-Ce, диспергованих у полімерні матриці. Однак вони показали відносно низьку сцинтиляційну ефективність. Наступний напрям досліджень стосувався можливості передачі енергії збудження від неорганічних наночастинок до полімерної матриці. Такий механізм обговорювався на прикладі наночастинок Gd_2O_3 та Gd_2O_3-Eu, вкраплених у полістирольну матрицю та забезпечив створення лабораторних зразків нанокомпозитних полістирольних сцинтиляторів для реєстрації теплових нейтронів. Ще один підхід ґрунтувався на перенесенні енергії, поглинутої полімерною матрицею, до вкраплених у неї наночастинок з надкороткими часами випромінювальної релаксації. Цей підхід був реалізований для полістирольних матриць з вкрапленими наночастинками ZnS та ZnO-Ga. Для останніх досягнуто рекордну швидкодію < 0,5 нс проти ~3 нс для стандартних полістирольних сцинтиляторів.

Серед доробку вітчизняних вчених слід відзначити напрацювання науковців Інституту сцинтиляційних матеріалів НАНУ (м. Харків), які найближче підійшли до створення об’ємного нанокомпозитного сцинтилятора на основі полістирольної матриці з вкрапленими наночастинками GdF_3. До фундаментальних робіт слід віднести роботи науковців КНУ ім. Т.Шевченка,

які показали можливість утворення сцинтиляцій у нанорозмірних полістирольних наночастинках.

Розглянуті підходи до створення нанокомпозитних полімерних сцинтиляторів не враховували особливості взаємодії йонізуючого випромінювання з наночастинками за умови просторового обмеження. У випадку, якщо довжина вільного пробігу електронів, довжина термалізації електронів, довжина дифузії екситонів перевищують розміри наночастинок, їхня люмінесценція суттєво гаситься. Це є результатом того, що значна частина електронів та електронних збуджень покидає наночастинки або локалізується на їх поверхні, не даючи вкладу у люмінесценцію. Новизна роботи полягає у позитивному використанні цього недоліку наносцинтиляторів для створення нанокомпозитних полімерів із вкрапленими наночастинками. Ця обставина (вихід електронів за межі наночастинки) може бути використана для розробки нового класу нанокомпозитних полімерних люмінесцентних матеріалів, у яких електрони, що виходять за межі неорганічних наночастинок унаслідок зовнішнього фотоефекту, спричиняють сцинтиляції у полімерній матриці. Такі нанокомпозитні полімерні люмінесцентні матеріали мали б перевершити кристалічні сцинтилятори за швидкодією, а полімерні – за ефективністю реєстрації. Подальший розвиток нанокомпозитних люмінесцентних матеріалів вимагає побудови моделі сцинтиляційного процесу в таких сцинтиляторах з урахуванням особливостей взаємодії йонізуючого випромінювання з неорганічними наночастинками, механізмів обміну енергії між наночастинкою та полімерним оточенням. Це дозволить здійснити цілеспрямований пошук дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів для реєстрації нейтронів, заряджених частинок та низькоенергетичних гамма-квантів.

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрах експериментальної та загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт: "Фізико-хімія наносистем" (реєстраційний № 01090005911, 2009 – 2010 р., науково-навчальний центр "Фрактал"); "Проведення фундаментальних досліджень щодо визначення властивостей нанодисперсних люмінесцентних матеріалів та механізмів їх еволюції під час комплектування в об’ємні зразки", яка виконувалась у рамках державної програми "Нанотехнології та наноматеріали" (номер держреєстрації 0110U004825, 2010 – 2014); "Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах" (реєстраційний номер № 0112U002471, 2012 – 2014); "Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах" (реєстраційний номер № 0113U003996c, 2015 – 2017); "Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокомпозитами на основі наночастинок, диспергованих у діелектричні матриці" (реєстраційний номер № 0115U003251, 2015 – 2017); "Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокомпозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах"

(реєстраційний номер № 0118U003606, 2018 – 2020 р.); у рамках проектів "Radiative relaxation of high-energy electronic excitations in nanosize materials" (№ I-20110883, 2011 – 2012); "Core/shell luminescent nanoparticles" (№ II-20100104, 2010 – 2011), що виконувались у міжнародному науково-дослідному центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

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

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

1. Синтезувати наночастинки фторидів (MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) та оксидів (YVO_4-Eu) різного розміру та отримати полімерні нанокомпозити на основі люмінесцентної полістирольної матриці з вкрапленими в неї наночастинками.
2. Провести спектрально-люмінесцентні та люмінесцентно-кінетичні дослідження характеристик наночастинок і полімерних нанокомпозитів з вкрапленими неорганічними наночастинками за умови збудження оптичним, рентгенівським і синхротронним випромінюваннями в часовому (10^{-10} - 10^{-2} с) та температурному (10 - 300 К) інтервалах.
3. Дослідити сцинтиляційну ефективність полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками залежно від розмірів, концентрації наночастинок та товщини композитів.
4. Проаналізувати механізм термалізації електронних збуджень з урахуванням залежності ефективної маси носіїв від енергії, густини електронних станів у зоні провідності та провести моделювання залежності інтенсивності рентґенолюмінесценції наночастинок YVO_4-Eu від їхніх розмірів.
5. Описати кінетичні параметри автолокалізованих екситонів у рамках моделі дифузії екситонів до поверхні наночастинки з урахуванням часової залежності випромінювальної релаксації екситонів у наночастинках.
6. Розробити моделі сцинтиляційного процесу в наносцинтиляторах та нанокомпозитах з урахуванням розмірних ефектів.

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

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

Методи досліджень. Структуру, фазовий склад та розміри нанокристалів визначали за допомогою методик рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE STADI. Морфологію, розміри та елементний склад вкраплених мікрокристалів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A з використанням рентгенівського мікроаналізатора фірми LINK-analytical (дисперсійний Si(Li) детектор).

Люмінесцентно-кінетичні дослідження в спектральному інтервалі 200–800 нм і діапазоні часів 1,5 нс – 10 мкс проводили на лабораторному обладнанні кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з використанням стаціонарних й імпульсних оптичних та рентгенівських джерел випромінювання. Дослідження люмінесцентних процесів у діапазоні енергій 3 – 40 еВ та температурному інтервалі 10 – 300 К проводили з використанням методик із часовим розділенням за імпульсного збудження квантами синхротронного випромінювання прискорювача DORIS (енергія електронів 4,5 ГеВ) станції SUPERLUMI, у лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Наукова новизна роботи.

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

1. Отримано полістирольні нанокомпозити з вкрапленими діелектричними наночастинками на основі MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) та оксидів (YVO_4-Eu), які мають смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно. При цьому часові параметри кінетики загасання рентгенолюмінесценції композиту на основі люмінесцентного полістиролу збігаються з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс). Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками перевершують за ефективністю реєстрації люмінесцентний полістирол без наночастинок більше, ніж на порядок, що зумовлено зростанням поглинальної здатності композиту за рахунок введення у нього наночастинок з великим ефективним атомним номером.
2. З'ясовано основні механізми передачі енергії збудження у нанокомпозитах від наночастинок до полімерної матриці: 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до активаторів полімерної матриці; 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки у полістирольну матрицю внаслідок зовнішнього фотоефекту. Механізми 1 та 2 є визначальними для крупних наночастинок, а механізм 3 – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електронів більша за розміри наночастинок, та для нелюмінесцентних наночастинок.
3. Розраховано розподіл електронів за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4, який показує, що електрони, в основному, локалізовані на дні зони провідності. Це дає змогу у розрахунках довжини термалізації електронів брати до уваги тільки низькоенергетичні електрони, енергії яких у випадку виходу за межі наночастинок недостатньо для збудження полістирольної матриці.

4. Запропоновано модель гасіння люмінесценції, яка ґрунтується на припущенні, що автолокалізовані екситони у процесі дифузії до поверхні наночастинок зазнають безвипромінювального розпаду з нескінченно великою швидкістю. У рамках цієї моделі визначено середню довжину дифузії автолокалізованих екситонів у SrF_2 та CaF_2 – ~15 нм та ~18 нм, відповідно, та довжину дифузії дірок (~3 нм) в $5pBa^{2+}$ остовній зоні за гасінням остовно-валентної люмінесценції в BaF_2 зі зменшенням розміру наночастинок.
5. Отримано кристалічні та полімерні системи з вкрапленими $CsSnBr_3$ та $CsPbBr_3$, в яких відсутнє перенесення енергії збудження між матрицею та наночастинками. Такі системи дозволяють позбутися негативного впливу зовнішнього середовища на фізико-хімічні властивості наночастинок і використати повною мірою їх потенціал для розробки нових функціональних матеріалів.

Практичне значення отриманих результатів.

З'ясування механізмів сцинтиляційного процесу в нанокомпозитних сцинтиляторах на основі полімерів з вкрапленими наночастинками дає змогу цілеспрямовано вести пошук дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок малого розміру до матриці, може бути використано як основний підхід до розробки нових композитних люмінесцентних матеріалів. Змінюючи природу, розміри та вміст неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низькоенергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, які за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю та технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і монокристалів.

Нанокристали $CsPbBr_3$ ($a \sim 200$ нм), вкраплені у полімерні гранули розміром ~1 мкм можуть бути порошковими люмінофорами для зеленої області спектру або з огляду на особливості температурної залежності люмінесценції $CsPbBr_3$ можуть бути маркерами для визначення температури мікробіологічних об'єктів у діапазоні 77-300 K.

Вихід електронів за межі наночастинок використано для розробки фоточутливих структур: провідний полімер (поліанілін) – непровідний полімер з наночастинками – провідний полімер; два шари наночастинок з різним ефективним порядковим номером, розділені тонким шаром непровідного полімеру. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на певну перспективу використання композиційних матеріалів типу полімер – неорганічні частинки для струмових детекторів перетворювачів рентгенівського випромінювання

Моделі аналізу часових параметрів люмінесценції дозволяють визначати мікроскопічні параметри міграції електронних збуджень, такі як довжина дифузії автолокалізованих екситонів та остовних дірок.

Особистий внесок здобувача. Наведені в роботі результати досліджень отримано автором та за його безпосередньої участі в період з 2006 по 2019 р. Автором обґрунтовано актуальність, мету, завдання експериментальних та розрахункових досліджень, виконано вибір об'єктів і методик, здійснено планування експериментів та їхнє проведення. Результати досліджень, представлені в дисертаційній роботі, отримано автором або за його участю. Автору належать результати та висновки, що виносяться на захист.

Автором розроблено методики отримання полістирольних нанокомпозитів на основі полістиролу з вкрапленими діелектричними наночастинками MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), фосфатів ($LaPO_4$-Pr) і оксидів (YVO_4 - Eu) та з'ясовано основні механізми передачі енергії збудження у нанокомпозитах від наночастинок до полімерної матриці, [6-8,11-13,18,22]; виявлено залежність люмінесценції наночастинок фторидів та оксидів від розміру [19,20] та температури [21]; запропоновано моделі скорочення кінетики загасання люмінесценції у наночастинках [10] та нанокристалах [14]. Автором досліджено електричні властивості композитних люмінесцентних матеріалів [17]; проінтерпретовано особливості утворення [4,15-16] і люмінесценції мікрофаз у кристалах [1,2,3,5,23,24] та $CsPbBr_3$ у полімерах [9].

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

Конференції

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

- 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), September, 20–25, 2015 Tartu, Estonia, 2015.
- The 14th Conference of Function and Nanostructured Materials “FNMA’17” and the 7th International Conference on Physics of Disordered Systems “PDS’17”, 25-29 September 2017, Lviv&Yaremche, Ukraine.
- The Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2018), 8–13 July 2018, Bydgoszcz, Poland.
- 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic.

Патенти

- **Демків, Т.М.**, Мягкота, С.В., Дацюк, Ю.Р., Волошиновський, А.С., Савчин, П.В., Демків, Л.С.: Люмінесцентний матеріал. Пат. 25742 Україна на корисну модель, МПК C09K 11/00, G01T 1/28, G21H 3/00; заявник ЛНУ імені Івана Франка – № u200701472; заявл 12.02.2007; опубл 27.08.2007, Бюл 13, 1–6 (2007). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб захисту гігроскопічних мікрокристалів* $CsSnBr_3$ *за допомогою негігроскопічних кристалів* CsBr *і методику отримання люмінесцентного матеріалу на основі мікрокристалів* $CsSnBr_3$*, вкраплених у матрицю* CsBr.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В., Волошиновський, А., Заіченко, А., Мітіна, Н., Гектін, О.: Пластмасовий сцинтилятор. Пат. 127737 Україна на корисну модель МПК G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/203. № u201800201; ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. Заявл. 05.01.2018 опубл 27.08.2018, Бюл. № 16. (2018). *Особистий внесок здобувача: запропонував спосіб вимірювання температури біологічних об’єктів за спектральним положенням максимумів екситонної люмінесценції нанокристалів* $CsPbBr_3$*, поміщених у полімерні гранули*.
- **Демків, Т.**, Вістовський, В. Волошиновський, А., М’ягкота, С., Малий, Т., Пушак, А., Заіченко, О., Мітіна, Н., Шаповал, О.: Полімерний сцинтилятор. Пат. 126248 Україна на корисну модель, МПК G01K 11/30 (2006.01), G01K 11/00. № u201800200; заявники ЛНУ імені Івана Франка, НУ Львівська політехніка. заявл. 05.01.2018 опубл 11.06.2018, Бюл. № 11. (2018). *Особистий внесок здобувача: запропонував нанокомпозитний люмінесцентний матеріал на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими наночастинками* BaF_2.

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, визначено наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів. Представлено публікації за темою дисертації, відомості про апробацію результатів роботи та висвітлено особистий внесок здобувача.

У **першому** розділі **"Релаксація високоенергетичних електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах"** розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в об'ємних матеріалах. Показано, що полімерні сцинтилятори мають задовільні сцинтиляційні параметри за світловиходом, швидкодією та одночасно є технологічними і дешевими у виготовленні, однак мають малу поглинальну здатність. Кристалічні сцинтилятори попри велику поглинальну здатність не мають такої швидкодії як полімерні сцинтилятори. Тому актуальною є розробка композитних полімер-неорганічних сцинтиляторів, які б поєднували переваги органічних та неорганічних сцинтиляторів – швидкодію, велику поглинальну здатність, технологічність, малу вартість одиниці продукції. Зростання поглинаючої здатності полістирольної матриці можна забезпечити шляхом уведення в неї неорганічних частинок, які мають суттєво більший порівняно з полістиролом ефективний атомний номер Z_{eff}. Люмінесцентний композит на основі полімеру з вбудованими неорганічними структурами матиме більший Z_{eff} і, відповідно, більшу поглинальну здатність. Однак уведення неорганічних частинок у полімерну матрицю, особливо зі зростанням їхньої концентрації, супроводжується зменшенням прозорості таких композитів, яке пов'язане зі втратами на розсіяння світла. Тому актуальним є використання нанорозмірних частинок з розмірами $a < 0{,}1\lambda$, показник заломлення яких максимально близький до показника заломлення полімерної матриці, що забезпечить зменшення розсіяння світла. Використання наночастинок малих розмірів супроводжується зменшенням інтенсивності їхньої як власної, так і домішкової люмінесценції. Гасіння люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок має пороговий характер і зумовлене, в основному, втратами енергії збудження на етапах електрон-електронного та електрон-фононного розсіяння. Просторовими параметрами, співвідношення яких визначає поріг гасіння рекомбінаційної люмінесценції наночастинок, є довжина вільного пробігу, довжина термалізації електронів та розмір наночастинки. Це означає, що механізми сцинтиляційних процесів у композитних сцинтиляторах з вкрапленими наночастинками вимагають перегляду з урахуванням впливу просторового обмеження на механізми передачі енергії між наночастинками і полімерною матрицею та механізмами гасіння люмінесценції самої наночастинки. Можна передбачити, що передача енергії від наночастинок до полімерної матриці може відбуватися за такими механізмами: безвипромінювальна резонансна передача енергії від наночастинок до полімеру або його активаторів; перепоглинання випромінювання наночастинок полімерним сцинтилятором; збудження полімерної матриці електронами, що вилітають з наночастинки за механізмом

фотоефекту. Згадані механізми передачі енергії від наночастинки до полімерної матриці можуть бути реалізовані одночасно, однак у випадку невеликих розмірів наночастинок виліт електронів за межі наночастинки може бути визначальним механізмом збудження полімерної матриці.

Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці у випадку малих наночастинок може бути використано як основний підхід до розробки нових полімерних композитних сцинтиляторів. Наведені вище міркування свідчать про перспективи істотного підвищення ефективності детектування низькоенергетичних гамма-квантів і нейтронів у результаті створення полімерних композиційних сцинтиляторів, наповнених неорганічними наночастинками.

Другий розділ **"Особливості гасіння люмінесценції наночастинок у процесі термалізації електронів та міграції електронних збуджень до поверхні"** присвячений з'ясуванню особливостей гасіння люмінесценції наночастинок у процесі термалізації електронів та міграції електронних збуджень до поверхні. На основі розрахунків зонної енергетичної структури YVO_4 методом проекційних приєднаних хвиль у наближенні параболічної зони визначено ефективні маси електронів на дні зони провідності у точці Г ($\left(m_{xx}^*\right)^{-1} = \left(m_{yy}^*\right)^{-1} = 0,22879$, $\left(m_{zz}^*\right)^{-1} = 0,46162$), середню ефективну масу електронів для енергії в інтервалі від 0 до E_g $\left(m_e^* = 1,5m_e\right)$ та залежність ефективної маси від енергії електрона (рис.1).

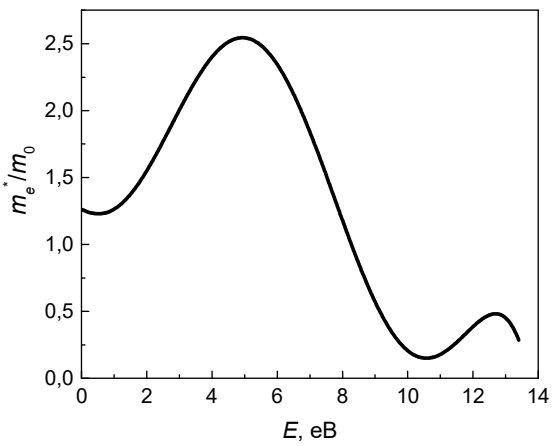


Рис. 1. Залежність ефективної маси електрона від його кінетичної енергії для кристала YVO_4.

Отримано (рис. 2, крива 1) розподіл вторинних електронів $N(E)$ зони провідності за кінетичними енергіями після етапу електрон-електронного розсіяння в YVO_4 (рис. 2, крива 2) із врахуванням густини електронних станів $g(E)$ валентної зони та зони провідності (рис. 2, крива 1), який вказує на переважну локалізацію густини розподілу електронів біля дна зони провідності. Використовуючи довжини термалізації електронів залежно від енергії, ефективної маси, енергії фононів, розподіл електронів за довжинами термалізації залежно від їхньої кінетичної енергії, розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння, розраховано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації в YVO_4 (рис.3). Розрахована за цією методикою середня довжина термалізації вторинних електронів в кристалі YVO_4 становить близько 6 нм.

Побудовано залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції в

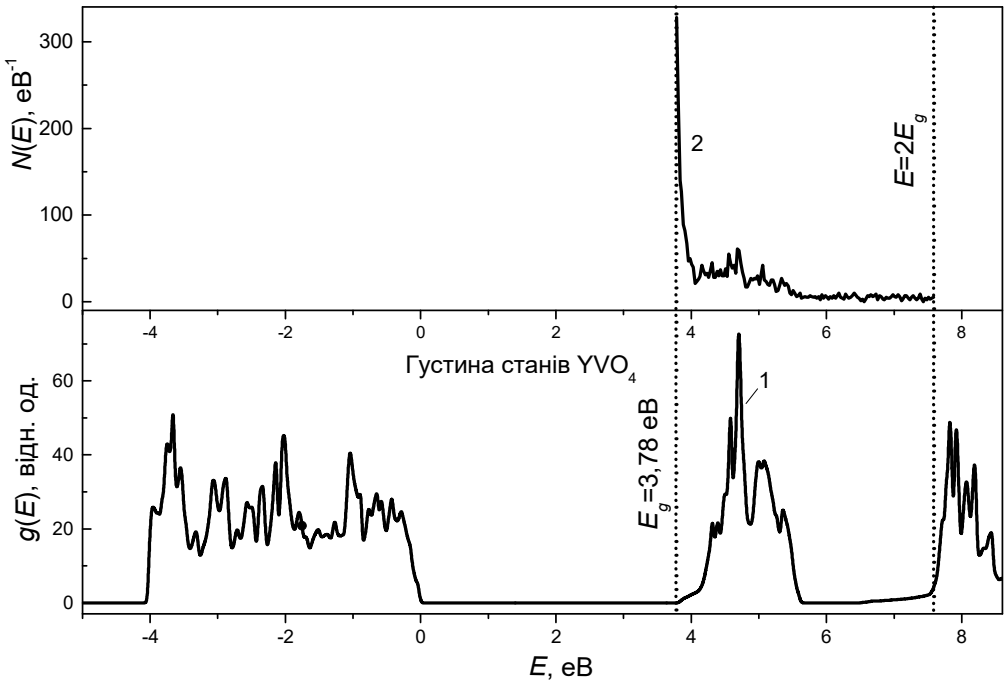


Рис. 2. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями $N(E)$ після етапу електрон-електронного розсіяння для кристала YVO_4 із врахуванням густини електронних станів $g(E)$ валентної зони та зони провідності (крива 2). Крива 1 – густина електронних станів валентної зони та зони провідності YVO_4.

YVO_4 залежно від розміру наночастинок з урахуванням різних ефективних мас електронів (рис.4). Оптимальні результати отримані за умови, що електрони мають ефективну масу, яка відповідає ефективній масі електронів на дні зони провідності.

З'ясовано, що поряд з експоненційним загасанням люмінесценції ($\tau \sim 1$ мкс) в монокристалах SrF_2 та CaF_2, у кінетиці загасання люмінесценції наночастинок

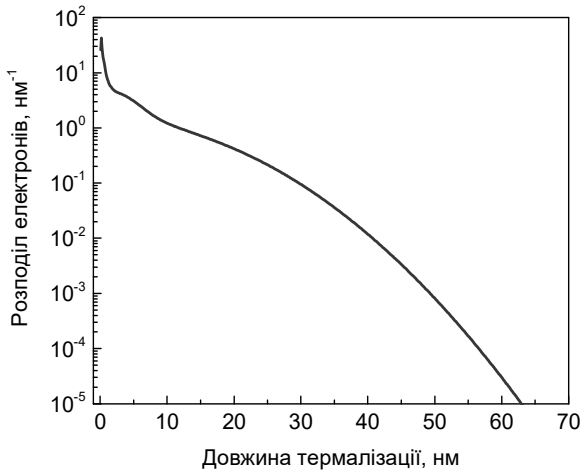


Рис.3

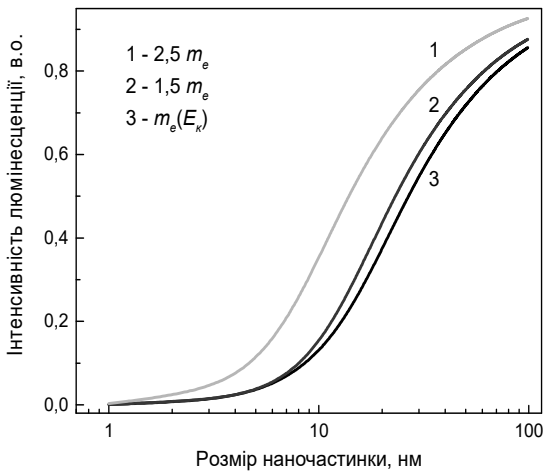


Рис.4

Рис. 3. Розподіл вторинних електронів зони провідності за довжиною термалізації для YVO_4.
Рис. 4. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок YVO_4 від їх розміру за різних ефективних мас електронів m_e^*: 1 – $m_e^* = 2{,}5m_e$; 2 – $m_e^* = 1{,}5m_e$; 3 – m_e^* є функцією від його кінетичної енергії.

SrF_2 та CaF_2 наявна чітко виражена швидка компонента ($\tau \sim 0{,}1$ мкс) (рис.5). Вклад швидкої компоненти зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Її поява може бути пов'язана з безвипромінювальною релаксацією автолокалізованих екситонів на поверхні наночастинок. Зростання вкладу швидкої компоненти зі зменшенням розміру наночастинок пов'язане зі збільшенням ролі приповерхневої релаксації екситонів.

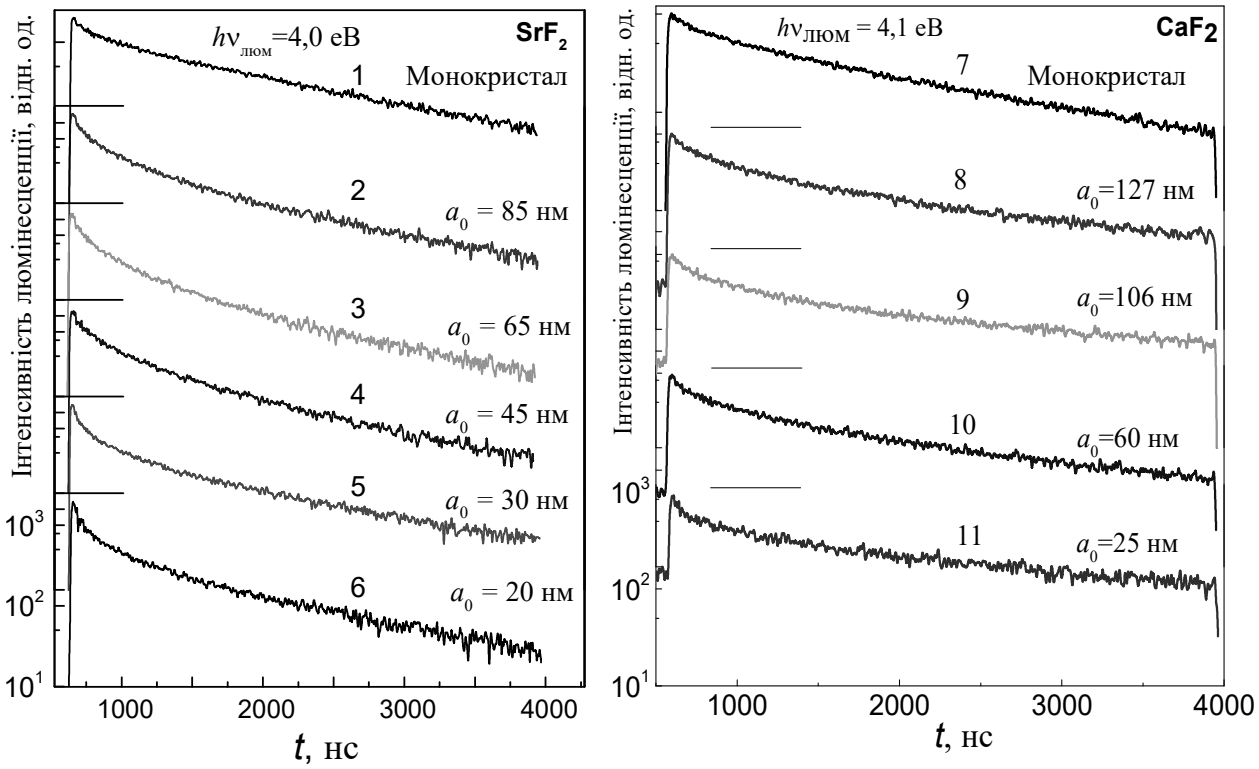


Рис. 5. Криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції: монокристалів SrF_2 (1) та CaF_2 (7); наночастинок SrF_2 (2-6) та CaF_2 (8-11) різного середнього розміру a_0. T = 300 K.

Для пояснення особливостей кінетики загасання люмінесценції використано модель гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду з нескінченно великою швидкістю. Залежність концентрації екситонів $n(x,y,z,t)$ від часу після припинення дії збуджуючого світлового імпульсу описується рівнянням:

$$\frac{\partial n(x,y,z,t)}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) - \frac{n}{\tau}, \qquad (1)$$

де D – коефіцієнт дифузії екситонів, τ – випромінювальний час життя автолокалізованого екситона. Для кубічних наночастинок з лінійними розмірами ($a = a_x = a_y = a_z$), меншими за глибину проникнення ($ak_{ex} << 1$) світла, в [A. N..Vasil'ev & A. V. Gektin, IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**, 235–245 (2014)] було отримано наступний вираз для опису кінетики загасання люмінесценції:

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

де $R(x)=\frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-(2n+1)^2\pi^2 x\right)$, τ – випромінювальний час життя автолокалізованого екситона; L – середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів за час τ; a – розмір наночастинок. На рис. 6 показано криві кінетики загасання люмінесценції, розраховані за співвідношенням (2) з параметрами підгонки L та a. Крива 1, яка відповідає випадку монокристала ($L \ll a_0$), є моноекспоненційною. Зі зменшенням розміру наночастинок (криві 2-4) врахування дифузії екситонів до їх поверхні призводить спочатку до появи, а потім до збільшення вкладу швидкої компоненти на початковому етапі гасіння люмінесценції. Такий підхід показує появу швидкої компоненти на кривих кінетики загасання люмінесценції, але не описує експериментальні криві рівнянням (2), якщо за параметр a_0 брати значення експериментальних середніх розмірів наночастинок. Це зумовлено необхідністю враховувати розкид розмірів наночастинок $N(a)$. З урахуванням розподілу наночастинок вираз (2) для кривої кінетики загасання люмінесценції набуде вигляду:

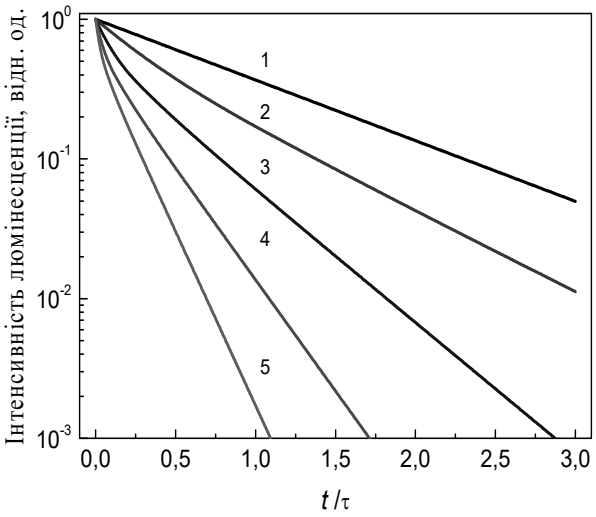


Рис. 6. Криві кінетики загасання побудовані за виразом (2) для випадків $L/a_0 = 0$; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 (криві 1-5, відповідно).

$$I(t)=\int_0^{a_{\max}} I_{lum}(t,a)N(a)da, \qquad (3)$$

де $I_{lum}(t,a)$ – кінетика загасання для наночастинок однакового розміру з виразу (2). Розв'язок інтегрального рівняння (3) задає розподіл, який зображено на рис. 7. Особливістю отриманого розподілу $N(a)$ наночастинок за розмірами є наявність окрім основного вкладу з максимумом поблизу середнього значення $a_0 = 20$ нм додаткового вкладу, зумовленого наявністю наночастинок з розмірами $a > 130$ нм. Наявність у порошкових зразках деякої частини "великих" наночастинок з відношенням $L/a \ll 1$ та з кінетикою загасання люмінесценції, характерною для об'ємних матеріалів, обґрунтовує необхід-

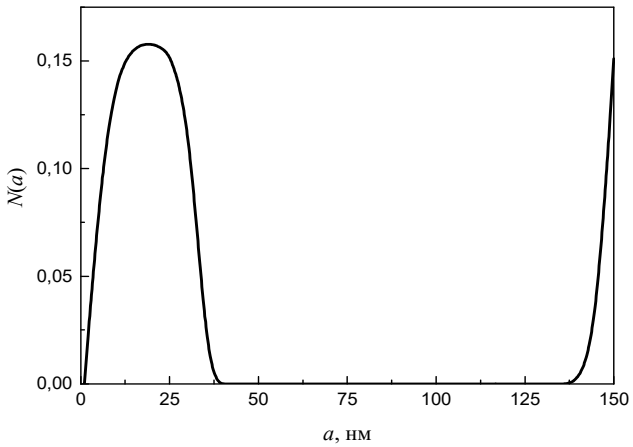


Рис. 7. Функція розподілу наночастинок за розмірами $N(a)$ відповідно до рівняння (3) для наночастинок SrF_2 середнього розміру $a_0 = 20$ нм. $L = 10$ нм.

ність додати у вираз (3) одноекспоненціальний доданок:

$$I(t) = (1-A)\int_0^{a_{\max}} I_{lum}(t,a)N(a)da + Ae^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (4)$$

де величина A визначає вклад в інтенсивність свічення від "великих", а (1-A) – "малих" наночастинок, а в якості розподілу $N(a)$ наночастинок за розмірами a вибрано логарифмічно-нормальний розподіл:

$$N(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}a\ln(\sigma)}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(a/a_0)}{\ln(\sigma)}\right)^2\right], \qquad (5)$$

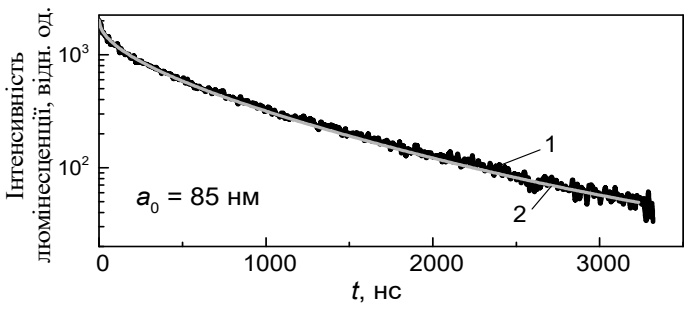


Рис. 8. Експериментальна (крива 1) і апроксимована рівнянням (4) (крива 2) кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 для зразка з середнім розміром наночастинок a_0 = 85 нм.

де a_0 – середній розмір наночастинок, σ – параметр, який задає ширину розподілу. Підгонкою кінетики загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 отримано оптимальне значення σ = 2. Використовуючи в якості функції $N(a)$ вираз (5) при σ = 2 і час життя автолокалізованих екситонів в монокристалі SrF_2 τ = 1,2 μs, були проведені апроксимації експериментальних кривих кінетики загасання рентгенолюмінесценції за виразом (4). Параметрами підгонки були середня довжина дифузії автолокалізованих екситонів L і вклад у випромінювання від великих наночастинок A. На рис. 8 видно добре узгодження експериментально виміряної кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 з середнім розміром наночастинок a_0 = 85 нм (крива 1) та її апроксимації рівнянням (4) (крива 2). Отже, врахування дифузії екситонів у моделі гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів дозволяє коректно описувати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2 та CaF_2 з різним середнім розміром наночастинок і опосередкованими методами визначати довжину дифузії автолокалізованих екситонів у

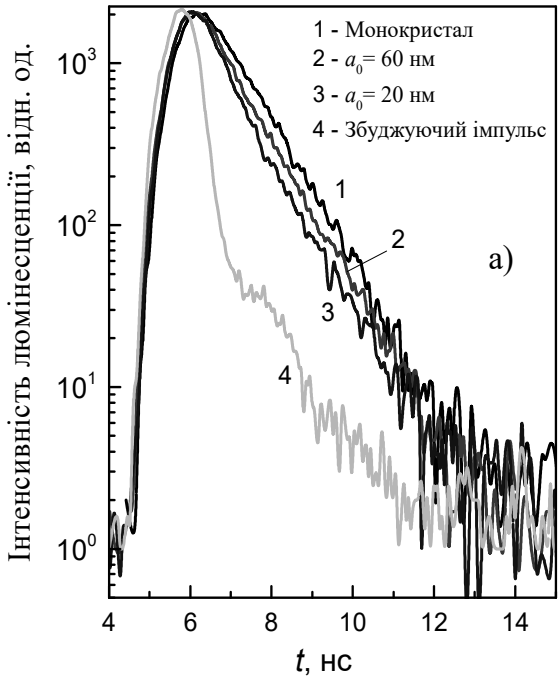


Рис.9. Криві кінетики загасання: монокристалу (1) та наночастинок BaF_2 розміром 20 нм (3) та 60 нм (2) (енергія збудження $h\nu$ = 18,8 еВ); 4 – збуджуючий імпульс.

таких матеріалах, які складають ~15 нм та ~18 нм, відповідно.

Модель гасіння люмінесценції наночастинок з врахуванням дифузії дірок, використана для аналізу кривих кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції у кристалах та наночастинках BaF_2 (рис. 9), дозволяє оцінити довжину дифузії дірок в 5p Ba^{2+} остовній зоні. Оцінена довжина дифузії остовних дірок для наночастинок BaF_2 складає ~3 нм. Запропонований підхід до аналізу часових параметрів наночастинок різного розміру у порівнянні з монокристалом може бути використаний для оцінки довжини дифузії остовних дірок в інших матеріалах, що володіють остовно-валентною люмінесценцією.

Третій розділ **"Полістирольні композити з вкрапленими наночастинками і люмінесценцією в області поглинання матриці та активаторів"** акцентує увагу на механізмах перенесення енергії від наночастинок до полістиролу (PS), які володіють власною або домішковою люмінесценцією, спектральний діапазон якої перекривається зі смугою поглинання полістиролу та активатора полістиролу. Аналізуються результати досліджень спектрально-кінетичних характеристик люмінесценції полімерних плівкових нанокомпозитів на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими у нього наночастинками $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2.

PS+$LaPO_4$-Pr. З'ясовано, що спектр рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr (40 ваг.%) містить дві смуги із максимумами на 350 та 420 нм (рис.10а). Інтенсивність люмінесценції нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr (40 ваг.%) розміром 90 нм (крива 6) збільшується у ~30 разів порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок (крива 1). Зростання інтенсивності свічення полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими неорганічними наночастинками зумовлено збільшенням поглинальної здатності композиту за

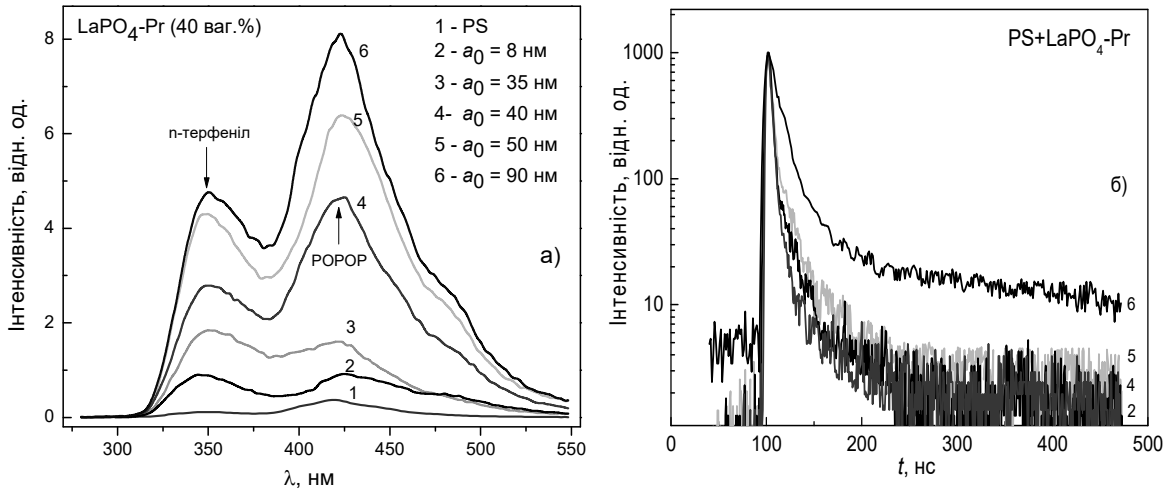


Рис. 10. Спектри люмінесценції (а) та кінетики загасання люмінесценції (б) під дією рентгенівського випромінювання плівкових полістирольних композитів, наповнених наночастинками $LaPO_4$-Pr різного розміру (криві 2-6), та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1). Товщина плівок – 0,3 мм, концентрація наночастинок в них – 40 ваг.%.

рахунок уведення наночастинок із ефективним атомним номером Z_{eff}, більшим за ефективний атомний номер люмінесцентного полістиролу без наночастинок.

Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками $LaPO_4$-Pr з розміром ~90 нм (рис. 10б, крива 6) характеризується часом загасання ~12 нс і відтворює кінетику рентгенолюмінесценції для 5d-4f-випромінювання іонів Pr^{3+}, а з розміром 50 нм і менше (рис. 10б, криві 2,4,5) – містить окрім компоненти (~12 нс) швидку з часом загасання ~3 нс, яка стає переважаючою у випадку наночастинок розміром 8 нм. Поява швидкої компоненти зумовлена збудженням люмінесценції полістиролу електронами, які вилітають з наночастинок у полістирольну матрицю під дією йонізуючого випромінювання за механізмом зовнішнього фотоефекту.

PS+SrF_2. Рентгенолюмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками (40 ваг.%) характеризується двома смугами із максимумами на 350 та 420 нм (рис.11а), що збігаються із спектрами свічення активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP, відповідно. Інтенсивність нано композиту з вкрапленими наночастинками SrF_2 (40 ваг.%) розміром 90 нм збільшується більше, ніж на порядок порівняно з полістирольною плівкою без наночастинок (рис.11а).

Кінетика загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2 розміром 110 нм (рис.11б, крива 6) містить переважаючу повільну компоненту загасання із часовою константою ~620 нс. Час загасання повільної компоненти відповідає часу випромінювальної анігіляції автолокалізованого екситона. Зменшення розміру вкраплених у полістирольний композит наночастинок SrF_2 від 110 до 16 нм (рис.11, криві 2-6) приводить до появи швидкої компоненти люмінесценції полістирольного композиту з часом загасання ~3 нс, що характерно для кінетики полістиролу. У

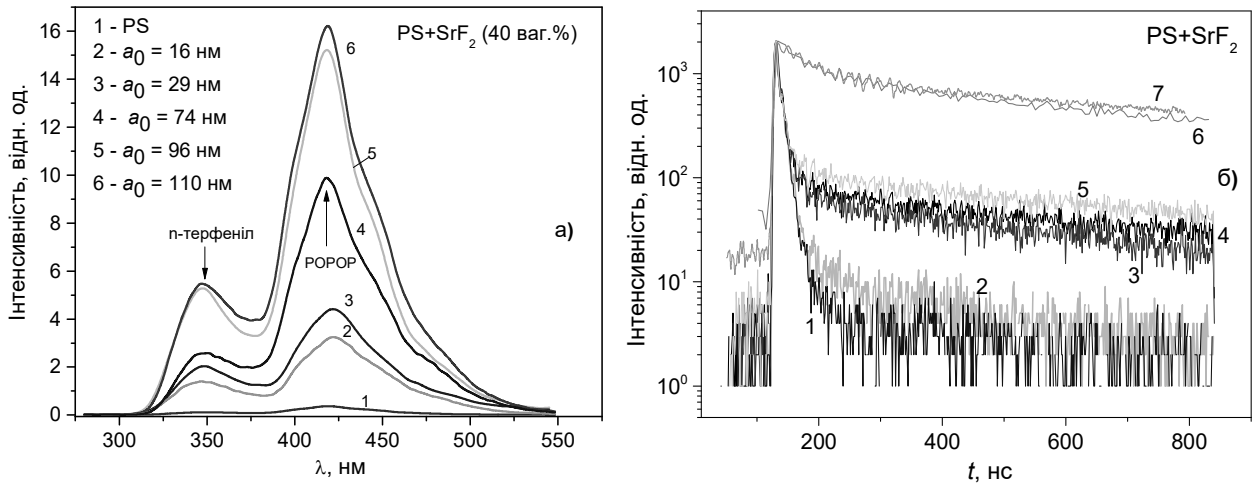


Рис. 11. Спектри рентгенолюмінесценції (а) та кінетики загасання люмінесценції (б) плівкових полістирольних композитів, наповнених наночастинками SrF_2 різного розміру (криві 2-6), кінетики загасання люмінесценції монокристала SrF_2 (крива 7) та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1). Товщина плівок становила 0,3 мм, концентрація наночастинок в них – 40 ваг.%.

композитах з наночастинками розміром 29 нм і менше вона є переважаючою. Як і у випадку композитів з наночастинками $LaPO_4$-Pr поява швидкої компоненти зумовлена електронним механізмом збудження полістирольної матриці, тобто збудженням полістирольної матриці електронами, які вилітають з наночастинок, вкраплених у полімерну матрицю.

PS+BaF_2. Спектри люмінесценції композитних плівок з вкрапленими наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) за рентгенівського збудження містять дві смуги із максимумами на 350 та 420 нм, які відповідають смугам свічення активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP (рис.12а), відповідно.

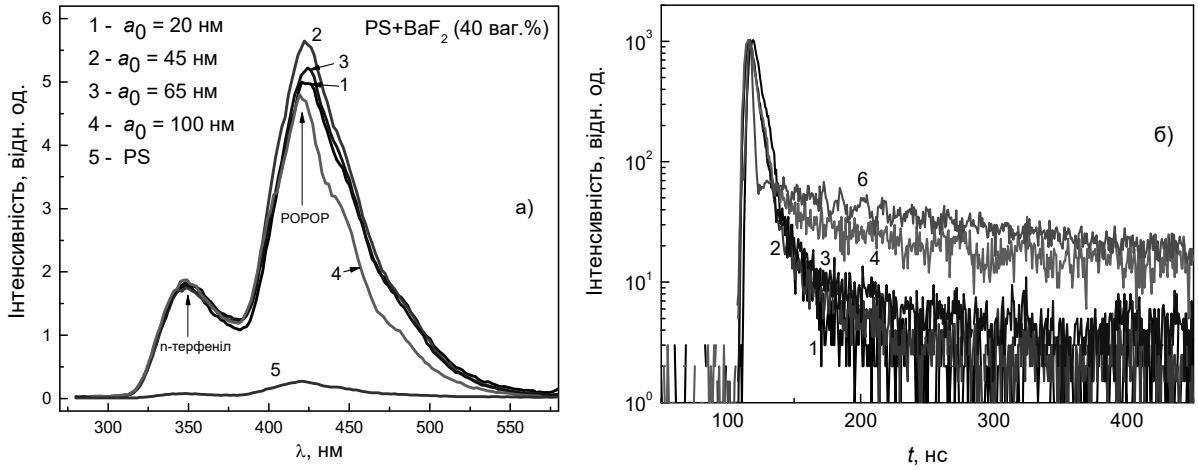


Рис. 12. Спектри рентгенолюмінесценції (а) та кінетики загасання люмінесценції (б) плівкових полістирольних композитів, наповнених наночастинками BaF_2 різного розміру (криві 2-4), кінетики загасання люмінесценції мікрокристала BaF_2 з середнім розміром 10 мкм (крива 6) та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 5). Товщина плівок – 0,3 мм, концентрація наночастинок – 40 ваг.%.

У кінетиці рентгенолюмінесценції полістирольних плівок із вкрапленими наночастинками BaF_2 з розміром 100 нм (рис.12б, крива 4) наявна довга компонента (~600 нс), притаманна люмінесценції автолокалізованих екситонів у кристалах BaF_2 (крива 6). За умови, що розміри вкраплених у полістирол наночастинок стають меншими за довжину термалізації електронів (~70 нм), люмінесценція наночастинок суттєво зменшується. Для нанокомпозитів з такими наночастинками довга кінетика загасання зникає і спостерігається лише швидка компонента з константою загасання ~3 нс (рис. 12б, крива 1), характерною для кінетики загасання рентгенолюмінесценції полістиролу, що притаманно електронному механізму збудження полістиролу. Інтенсивності компонент загасання люмінесценції композиту мають протилежний хід: зі зменшенням розміру наночастинок BaF_2 інтенсивність швидкої компоненти (рис. 12б, крива 1) зростає, а повільної – гаситься (рис. 12б, крива 2).

Проведено розрахунок інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції полістирольної плівки із вкрапленими наночастинками BaF_2 залежно від їх розміру на основі уявлень про те, що інтенсивність швидкої компоненти люмінесценції композиту пропорційна до частини об’єму наночастинок, з якого можуть вилітати електрони у полімер. Інтенсивність розрахованої швидкої

компоненти люмінесценції нанокомпозиту зменшується зі збільшенням розмірів наночастинок (рис. 13, крива 3). Це узгоджується з експериментальною залежністю (рис. 13, крива 1) і свідчить про те, що швидка компонента зумовлена вильотом електронів з наночастинок у полістирол під дією рентгенівського випромінювання.

Крім технології отримання полістиролів методом інкорпорування наночастинок у розчин полістирольного сцинтилятора в толуолі (метод хімічної гомогенізації) використана методика отримання полістирольних плівкових композитів з вбудованими наночастинками BaF_2 концентрацією до 40 ваг. % з використанням статичного тиску. За цією методикою композит товщиною 1 мм отримували за рахунок стискання плівкових композитів товщиною ~0,15 мм під тиском у вакуумі при температурі 80°С. За рівних умов інтенсивність люмінесценції полістирольних композитів, отриманих за методикою з використанням одновісного стиску, дещо більша (в 1,2 рази) за інтенсивність люмінесценції композиту, отриманого за технологією хімічної гомогенізації. Додатковою перевагою розробленої технології є можливість створення контрольованого градієнту концентрації наночастинок у напрямі, перпендикулярному до поверхні зразків, та отримання зразків з інтегрованими всередину макрооб'єктами (наприклад електродами, тощо).

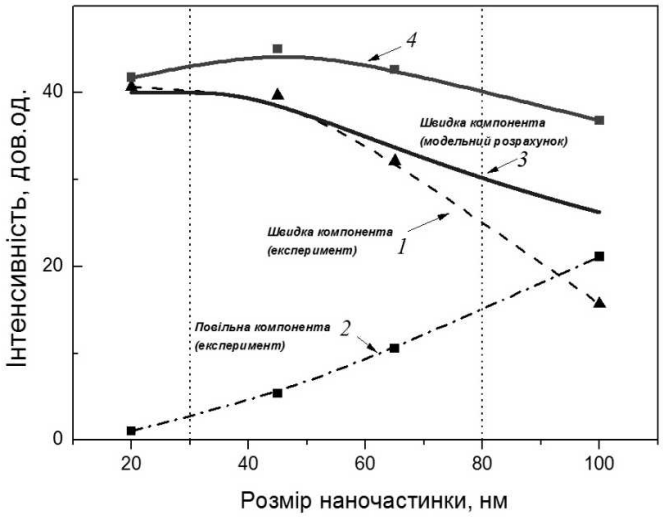


Рис. 13. Інтенсивності випромінювання полістирольної плівки з вкрапленими наночастинками BaF_2 (40 ваг.%) за рентгенівського збудження: 1 – швидка компонента; 2 – повільна компонента; 3 – теоретично розрахована швидка компонента; 4 – сумарна інтенсивність.

Люмінесцентні параметри нанокомпозитів з вкрапленими в них наночастинками $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2 виявляють низку спільних закономірностей. Зокрема, кінетика загасання полістирольних композитів суттєво залежить від розмірів вкраплених в них наночастинок (рис. 10-12). Якщо розмір вкраплених у полістирольний композит наночастинок є співмірний або менший за довжину вільного пробігу електрона в них, то кінетика загасання полістирольного композиту характеризується тільки швидкою компонентою з часом загасання ~3 нс. У цьому випадку люмінесценція полістирольного нанокомпозиту збуджується електронами, які вилетіли з наночастинки за механізмом фотоефекту. Якщо розміри наночастинки перевершують довжину вільного пробігу електрона в ній, то в кінетиці загасання люмінесценції композиту з'являється повільна складова, яка відповідає константі загасання матеріалу, з якого виготовлена наночастинка і зумовлена перепоглинанням власного (BaF_2, SrF_2) та домішкового ($LaPO_4$-Pr) свічення наночастинок полістирольною матрицею.

У четвертому розділі **"Полістирольні композити з наночастинками, спектри люмінесценції яких перекриваються зі спектрами поглинання активаторів полістиролу"** розглянуто механізм перенесення енергії від наночастинок до полістиролу за умови резонансного перекриття випромінювання наночастинок та смуг поглинання активаторів полістиролу.

PS + SrF_2-Ce. Для розуміння процесів перенесення енергії у полістирольному композиті з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce проаналізовано залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF_2-Ce від розмірів та енергії збудження фотонів. Синтезовані методом хімічного осадження наночастинки SrF_2-Ce (1 моль%) з розмірами від 20 до 82 нм, в основному, відтворюють люмінесцентні параметри кристалів SrF_2-Ce. Зокрема, демонструють смуги люмінесценції 5d-4f переходу на 310 та 329 нм з часами загасання порядку кількох десятків наносекунд, інтенсивності рентгенолюмінесценції та фотолюмінесценції яких суттєво залежать від розмірів наночастинок. Зі зменшенням їхніх розмірів від 82 до 20 нм інтенсивність люмінесценції зменшується більше ніж на порядок.

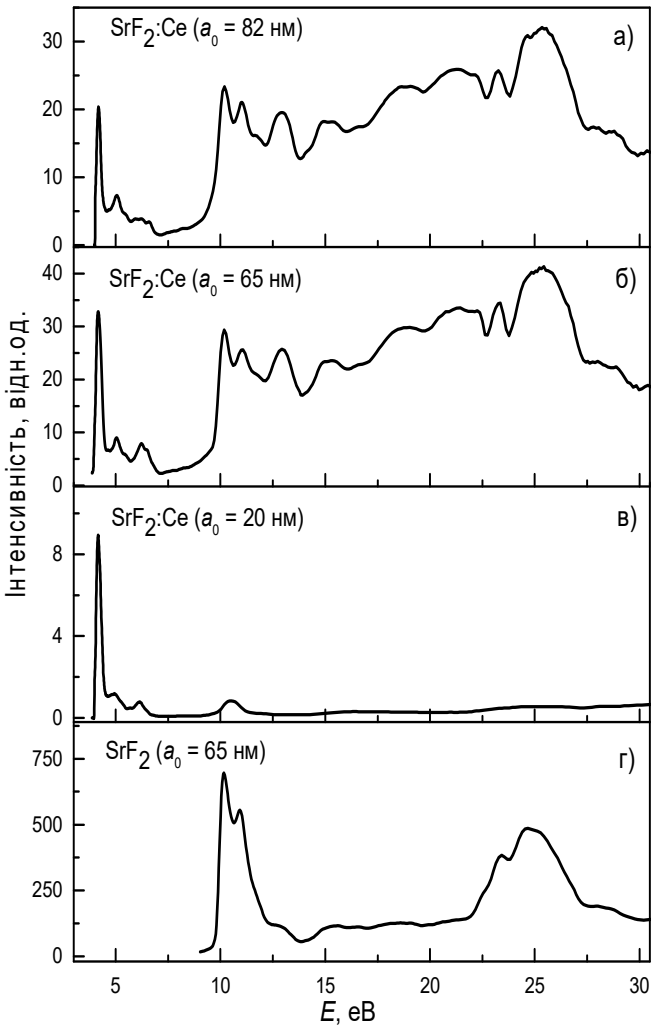


Рис. 14. Спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{люм} = 330$ нм наночастинок SrF_2-Ce із середніми розмірами 82 нм (а), 65 нм (б), 20 нм (в) та смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках SrF_2 розміром 82 нм (г) при $T = 300$ К.

Найменш чутливою до зміни розмірів наночастинок є люмінесценція, збуджена на ділянці втрішньоцентрових 4f-5d переходів (3,9 - 7,1 еВ) та в області створення екситонів матриці (~10,7 еВ) (рис. 14). Наночастинки розміром 20 нм (рис. 14в) практично не збуджуються квантами з енергією $h\nu > E_g$. Така залежність інтенсивності люмінесценції може бути зумовлена втратами на приповерхневих дефектах, про що свідчить скорочення кінетики фотолюмінесценції йонів церію від 30 до 10 нс зі зменшенням розміру наночастинок SrF_2-Ce від 82 до 20 нм. Інша причина гасіння рекомбінаційної люмінесценції йонів церію обумовлена перевищенням довжини термалізації електронів ($l_{e,th} \approx 70$ нм) розмірів наночастинки у випадку $h\nu > E_g$.

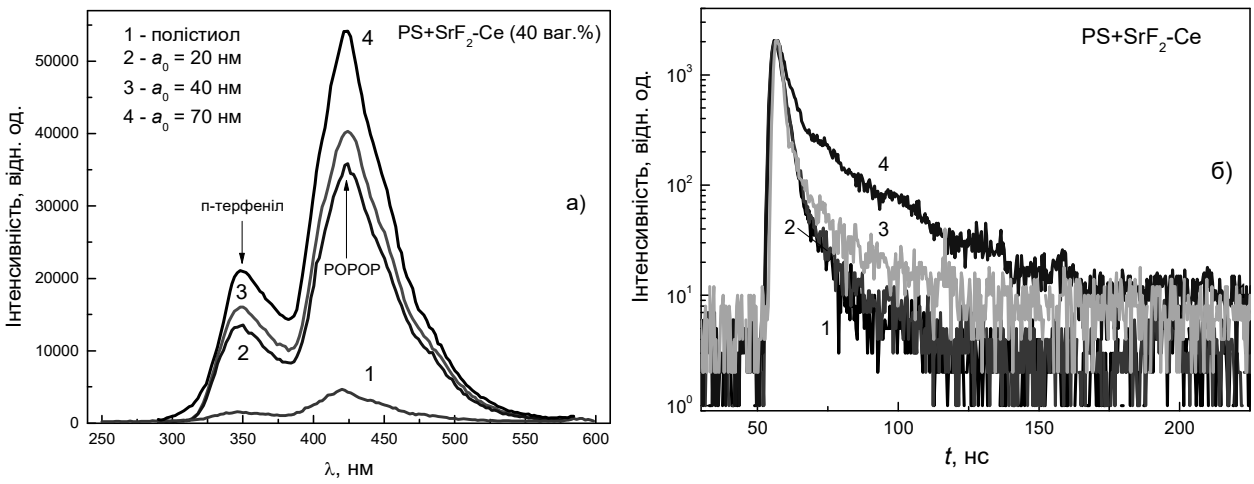


Рис. 15. Спектри рентгенолюмінесценції (а) та кінетики загасання люмінесценції (б) полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce концентрацією 40 ваг.% з різним середнім розміром наночастинок та товщиною плівок 0,3 мм.

Полістирольні нанокомпозити з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce демонструють суттєве зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції і відтворюють спектр випромінювання активаторів полістиролу (рис. 15а). Для композиту з наночастинками SrF_2-Ce великих розмірів реалізується збудження люмінесценції полістиролу, що відбувається, в основному, через перепоглинання свічення йонів церію, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиролу. Це підтверджується наявністю компонент загасання у нанокомпозитному полістиролі з часовою константою ~45 нс (рис.15б, криві 3,4), характерною для випромінювання йонів церію. У випадку наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електрона менша за розміри наночастинки, сцинтиляційний імпульс нанокомпозиту з наночастинками SrF_2-Ce має константу загасання ~3 нс (рис.15б, крива 1). Параметри свічення полістирольного сцинтилятора для наночастинок малих розмірів зумовлені електронним механізмом збудження полістирольної матриці.

PS+CeF$_3$. Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора із вкрапленими у ньому наночастинками CeF_3 (a_0 = 12 нм) з концентрацією 40 ваг.% містять смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно (рис.16а). Часові параметри кінетики загасання рентгенолюмінесценції композиту на основі люмінесцентного полістиролу та наночастинок CeF_3 збігаються з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс) (рис.16б).

Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів при додаванні до них наночастинок CeF_3 розміром a = 12 нм з концентрацією 40 ваг.% суттєво зростає (до 11 разів) переважно за рахунок передачі енергії збудження від вкраплених наночастинок CeF_3 до полістирольної матриці. Це відбувається через емісію електронів з наночастинок у полістирольну матрицю під дією йонізуючого випромінювання у випадку, коли довжина вільного пробігу електронів перевершує середній

розмір наночастинок. Вклад механізмів перенесення енергій, зумовлених резонансною передачею або випромінювальним перенесенням значно менший у порівнянні з електронним механізмом збудження. Про це свідчить той факт, що інтенсивність люмінесценції наночастинок у нелюмінесцентній полістирольній матриці (рис.16а, крива 2) значно менша, ніж інтенсивність сцинтиляційного композиту з наночастинками CeF_3 (рис.16а, крива 3).

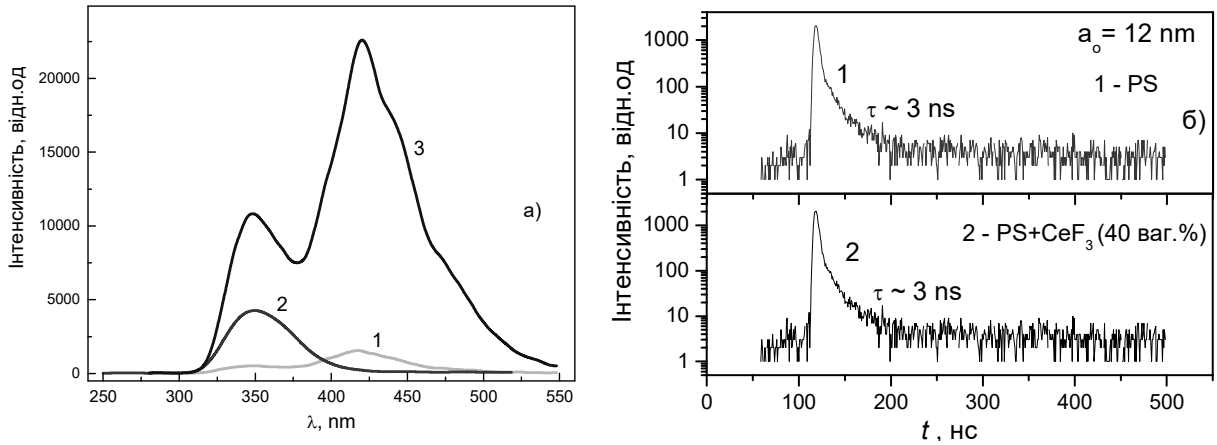


Рис. 16. а) Спектри рентгенолюмінесценції зразків. Криві: 1 – полістирольна плівка без наночастинок, 2 – наночастинки CeF_3 (40 ваг.%) у полістирольній плівці без активаторів; 3 – люмінесцентна полістирольна плівка, наповнена наночастинками CeF_3 (40ваг.%); б) кінетика загасання рентгенолюмінесценції у: 1 – полістирольній сцинтиляційній плівці без наночастинок; 2 – полістирольній сцинтиляційній плівці, наповненій наночастинками CeF_3 (40 ваг.%). Товщина плівок – 0,3 мм.

У **п'ятому** розділі **"Полістирольні нанокомпозити з переважаючим електронним механізмом збудження матриці композиту"** наведено результати досліджень люмінесценції полістирольних композитів, що містять наночастинки, які або не випромінюють взагалі, або не мають люмінесценції в області поглинання полістиролу та його активаторів, або перепоглинання їх випромінювання є малим порівняно з електронним механізмом передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці. Ці дослідження доводять визначальну роль електронного механізму збудження люмінесценції у нанокомпозитних полімерах, завантажених нелюмінесцентними домішками.

LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3. Монокристали та наночастинки LaF_3 не володіють люмінесценцією. Тому в композитних полістирольних сцинтиляторах з вкрапленими наночастинками LaF_3 буде реалізуватись тільки електронний механізм збудження полістиролу. Аналогічний механізм можна очікувати для нанокомпозитів з наночастинками GdF_3, оскільки їх люмінесценція за кімнатної температури погашена за рахунок концентраційного гасіння та через те, що довжина термалізації електронів більша за розміри наночастинок (рис.17). Електронний механізм збудження полістиролу має бути визначальним і у композитах з вкрапленими наночастинками LaF_3-Gd (рис.18), в яких зі зменшенням розміру до 5 нм інтенсивність смуги люмінесценції йонів гадолінію при 312 нм зменшується більше ніж на порядок, особливо за збудження в області зона-зонних переходів. Зменшення інтенсивності люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок та мілісекундні часи

загасання йонів гадолінію дозволять нехтувати вкладом від люмінесценції наночастинок LaF_3-Gd ($a = 5$ нм) у люмінесцентний відгук полістирольної матриці, що формується у наносекундному люмінесцентному діапазоні.

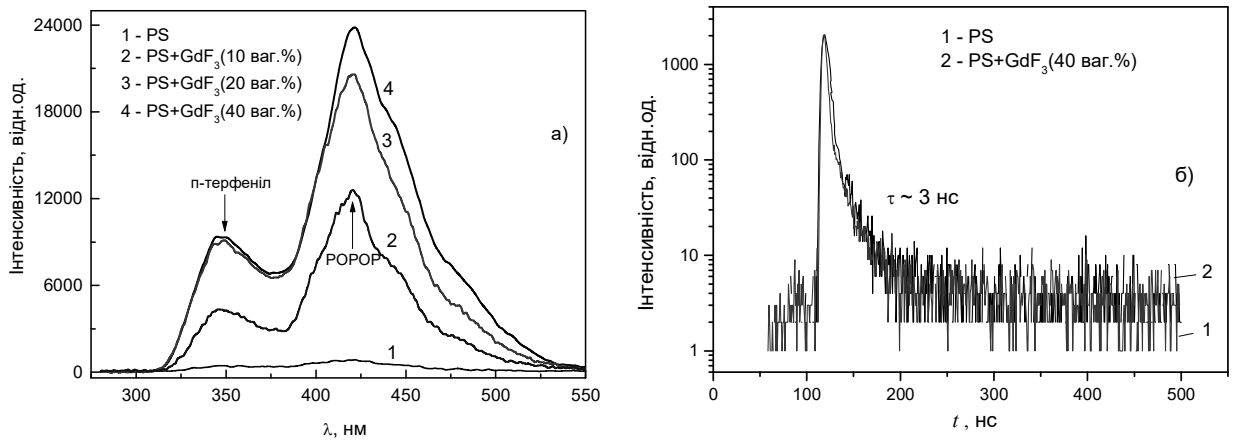


Рис. 17. а) Спектри рентгенолюмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3 різної концентрації: 1 – 0 %; 2 – 10 ваг.%; 3 – 20 ваг.%; 40 ваг.%;
б) кінетики загасання рентгенолюмінесценції полістирольного композиту без (крива 1) та з (крива 2) вкрапленими мікрокристалами GdF_3 (40 ваг.%).

З'ясовано, що спектри люмінесценції полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками GdF_3 (рис. 17а), LaF_3-Gd, LaF_3 (рис. 18а) різного розміру виявляють дві смуги випромінювання з максимумами близько 350 і 420 нм, які відповідають люмінесценції активаторів полістиролу. Кінетика загасання люмінесценції композитів характеризується константою загасання ~3 нс (рис. 17б, 18б), яка властива для полістирольного сцинтилятора без наночастинок. Наявність люмінесцентного відгуку нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3, який переважає інтенсивність свічення люмінесцентного полістиролу більше ніж на порядок, підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій є збудження полістирольної матриці електронами, які вилітають з наночастинки за механізмом фотоефекту.

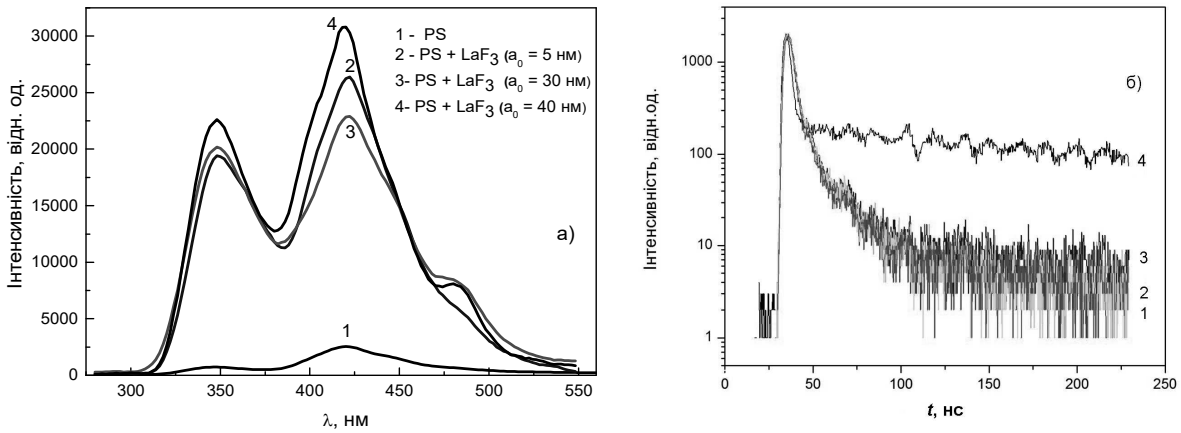


Рис. 18. Спектри рентгенолюмінесценції (а) та кінетики загасання рентгенолюмінесценції (б) полістирольних композитів, наповнених наночастинками LaF_3 (40 ваг.%) різного розміру (крива 2 – 5 нм; крива 3 – 30 нм; крива 4 – 40 нм) та плівки чистого полістирольного сцинтилятора (крива 1).

YVO_4-Eu. Люмінесценція наночастинок YVO_4-Eu містить смуги, характерні для випромінювання Eu^{3+}-центрів (основні смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 590 нм і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 617 нм, та слабші смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (~650 нм) і $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (~700 нм), які знаходяться за межами поглинання люмінесцентної полістирольної матриці (рис. 19а). Це виключає збудження полістирольної матриці за механізмом перепоглинання свічення наночастинок YVO_4-Eu полістирольною матрицею, а також передбачає, що основним механізмом має бути електронний, за якого люмінесцентний полістирол збуджується електронами, які утворюються у наночастинках унаслідок фотоефекту.

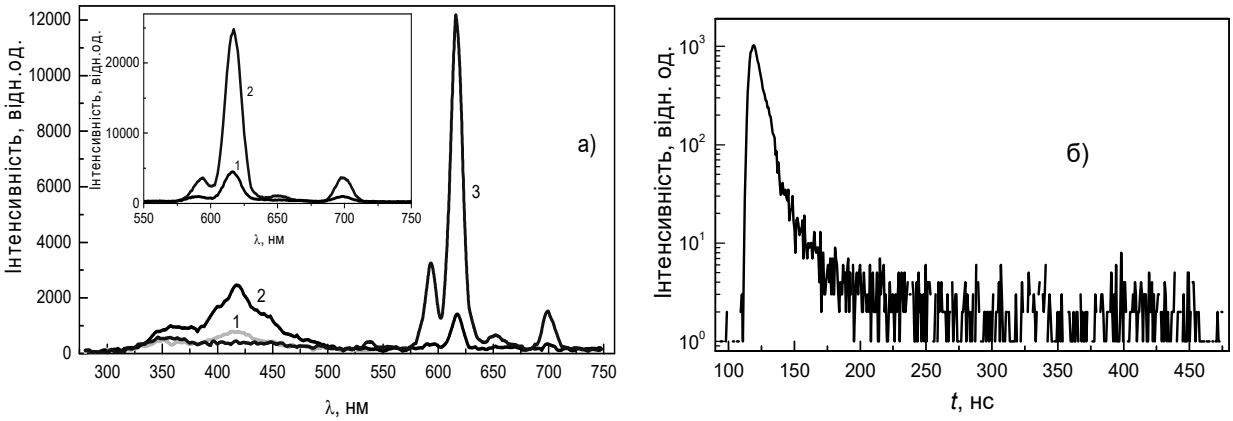


Рис. 19. а) Спектри рентгенолюмінесценції: 1 – полімерного сцинтилятора без наночастинок; 2 – полімерного композиту з наночастинками YVO_4-Eu (середній розмір 8 нм, 40 ваг.%); 3 – полімерного композиту з наночастинками YVO_4-Eu (середній розмір 16 нм, 40 ваг.%). На вставці – спектри рентгенолюмінесценції наночастинок YVO_4-Eu різного середнього розміру: 1 – 8 нм; 2 – 16 нм; б) кінетика загасання рентгенолюмінесценції полістирольних композитів, наповнених частинками YVO_4-Eu (16 нм, 40 ваг.%). Товщина плівок – 0,3 мм.

Зменшення інтенсивності свічення європію у полістирольному композиті (рис. 19а) узгоджується зі зменшенням інтенсивності люмінесценції йонів Eu^{3+} у наночастинках YVO_4-Eu за зменшення їхнього розміру від 16 до 8 нм (рис.19а, вставка). Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів з вкрапленими наночастинками YVO_4-Eu (40 ваг.%) зростає у 3 рази порівняно з люмінесцентним полістиролом без наночастинок. Кінетика загасання люмінесценції полістирольного композиту у випадку рентгенівського опромінення (рис.19б), виміряна в інтегральному режимі, відтворює кінетику загасання полістирольного сцинтилятора з константою загасання ~3 нс.

Наночастинки YVO_4-Eu у полістирольному нанокомпозиті поглинають енергію рентгенівського випромінювання, одна частина якої передається полістирольній матриці електронами, які вилітають з наночастинок у полістирольну матрицю, а друга витрачається на домішкову люмінесценцію Eu^{3+}-центрів наночастинок YVO_4-Eu. У полістирольному композиті з вкрапленими наночастинками розміром 8 нм 70% енергії, поглинутої наночастинками, передається до полістиролу у вигляді емітованих з

наночастинок електронів, 30% – йонам європію, як результат рекомбінації електронів з Eu^{3+}-центрами. У випадку наночастинок розміром 16 нм на ці канали припадає 26% та 74% енергії, відповідно.

Збільшення ефективності реєстрації нанокомпозитом рентгенівського випромінювання зумовлено передачею енергії збудження від вкраплених наночастинок YVO_4-Eu до полістирольної матриці за рахунок емісії електронів з наночастинок YVO_4-Eu у полістирольну матрицю. Ефективність цього механізму значно послаблена через агрегатування наночастинок і через захоплення електронів йонами європію.

Одним з доказів емісії електронів із наночастинок є дослідження провідності та фотовольтаїчного ефекту у полістирольних плівках, наповнених наночастинками BaF_2 і SrF_2. У композитному матеріалі на основі непровідного полімеру з наночастинками BaF_2 і SrF_2 спостерігалась зміна провідності та виникнення різниці потенціалів для трьохшарових структур (провідний полімер (поліанілін)/ непровідний полімер з наночастинками BaF_2 / провідний полімер; два шари наночастинок з різним ефективним порядковим номером, розділені тонким шаром непровідного полімеру) у випадку опромінення рентгенівськими квантами. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів та генерація різниці потенціалів до 30 мВ вказує на певну перспективу використання композиційних матеріалів типу полімер – неорганічні частинки для струмових детекторів перетворювачів рентгенівського випромінювання.

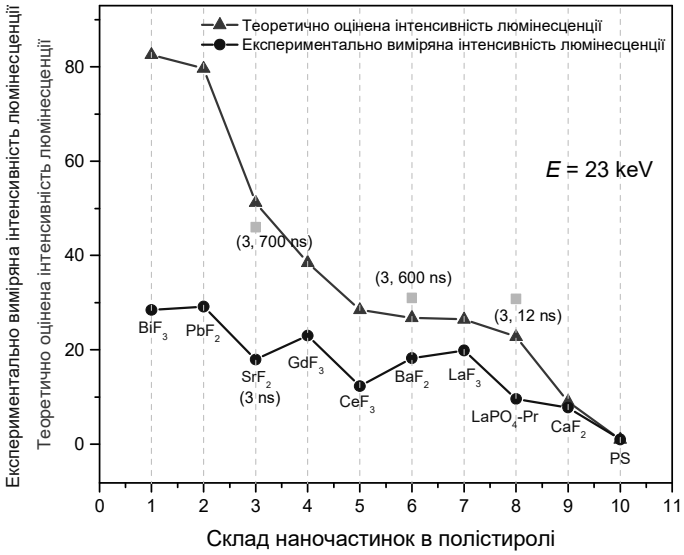
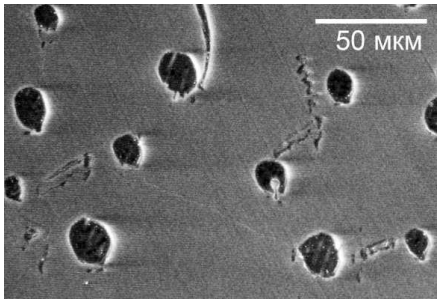


Рис. 20. Розраховані (круги) та експериментальні (трикутники) інтенсивності полістирольних композитів з вкрапленими з наночастинками різного скраду малого розміру. Квадрати – інтенсивність люмінесценції наночастинок великого розміру. Концентрація наночастинок у композиті – 40 ваг.%, товщина – 0,3 мм.

Проаналізовано закономірності зростання інтенсивності свічення полістирольних нанокомпозитів залежно від ефективного атомного номеру Z_{eff} вкраплених у них наночастинок. Має місце загальна тенденція зростання інтенсивності люмінесценції полістирольних композитів зі збільшенням Z_{eff} вкраплених наночастинок (рис.20), що зумовлено зростанням поглинальної здатності нанокомпозитів з такими наночастинками. Однак, не завжди зростання Z_{eff} супроводжується збільшенням сцинтиляційного відгуку. Причинами цього є агрегатування наночастинок, неузгодження показників заломлення наночастинок та матриці, і, як наслідок, зниження прозорості нанокомпозитних сцинтиляторів.

У **шостому** розділі **"Композитні матеріали на основі наночастинок, вкраплених у нелюмінесцентні матриці"** наведено результати досліджень люмінесцентних композитів на основі мікрокристалів, вкраплених у нелюмінесцентні кристалічні матриці, та наночастинок, покритих полімерною оболонкою, що показують підходи до захисту люмінесцентних матеріалів від впливу зовнішнього середовища.

Проаналізовано умови утворення мікрофаз у кристалічних матрицях на прикладі фазоутворення K_2LaCl_5 і $LaCl_3$ у матрицях KCl та NaCl, відповідно, під час росту кристалів з наступним тривалим відпалом. Розраховані константи рівноваги сполук K_2LaCl_5, $LaCl_3$, KCl, NaCl підтверджують можливість утворення цих фаз у KCl та NaCl. Утворення та ріст мікрокристалів K_2LaCl_5 у матриці KCl, та $LaCl_3$ у матриці NaCl відбувається доти, поки енергія пружної деформації мікрокристала з боку матриці не компенсує енергію утворення фази K_2LaCl_5 в KCl та фази $LaCl_3$ у NaCl. Це може пояснити порівняно невелику дисперсію розмірів кристалітів.



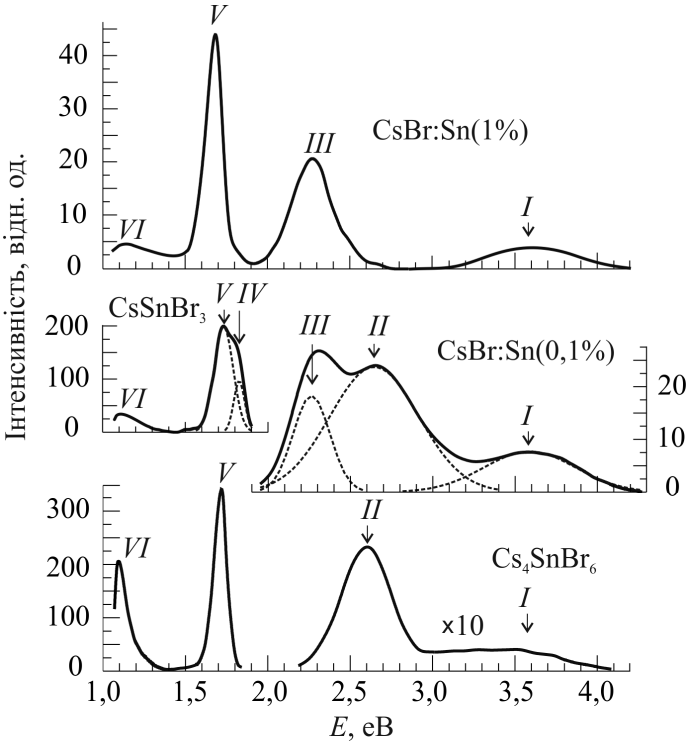


Рис. 21. Мікрофотографії свіжосколотої поверхні кристала CsBr-Sn (1 мол.%) з різним розділенням та спектри катодолюмінесценції (КЛ) кристалів Cs_4SnBr_6, $CsSnBr_3$, CsBr-Sn (0,1 мол.%) та CsBr-Sn (1 мол.%), зняті при температурі 80 К. V, VI – смуги власного свічення $CsSnBr_3$.

Виявлено утворення мікрофази $CsSnBr_3$ у кристалах CsBr-Sn у процесі температурного відпалу та у кристалах Cs_4SnBr_6 у результаті твердотільного розпаду на фази $CsSnBr_3$ і CsBr за характерними люмінесцентними параметрами та мікроскопічними дослідженнями (рис.21).

Головною перевагою нового композитного люмінесцентного матеріалу з люмінесцентними властивостями $CsSnBr_3$ є його набагато вища хімічна стійкість порівняно з кристалом $CsSnBr_3$, який окислюється та гідратується в атмосфері повітря.

Мікрофаза $CsSnBr_3$ ($a \sim 1$ мкм) виявляє смуги власного свічення у випадку оптичного збудження та збудження катодними променями при 730 та 1100 нм (рис.21, смуги V та VI). Люмінесценція мікрофази з $CsSnBr_3$ збуджується в

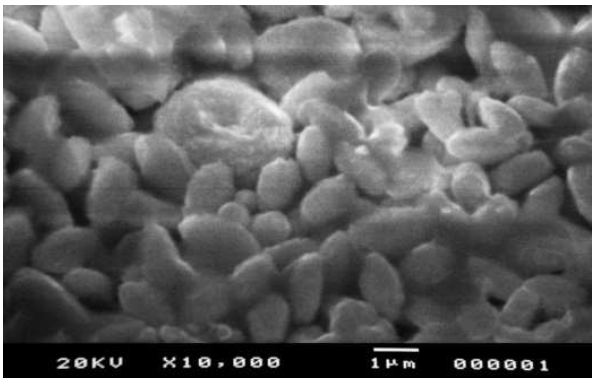


Рис. 22. Мікрофотографія полімер-мінерального порошку типу “полімерна оболонка + нанокристал $CsPbBr_3$”.

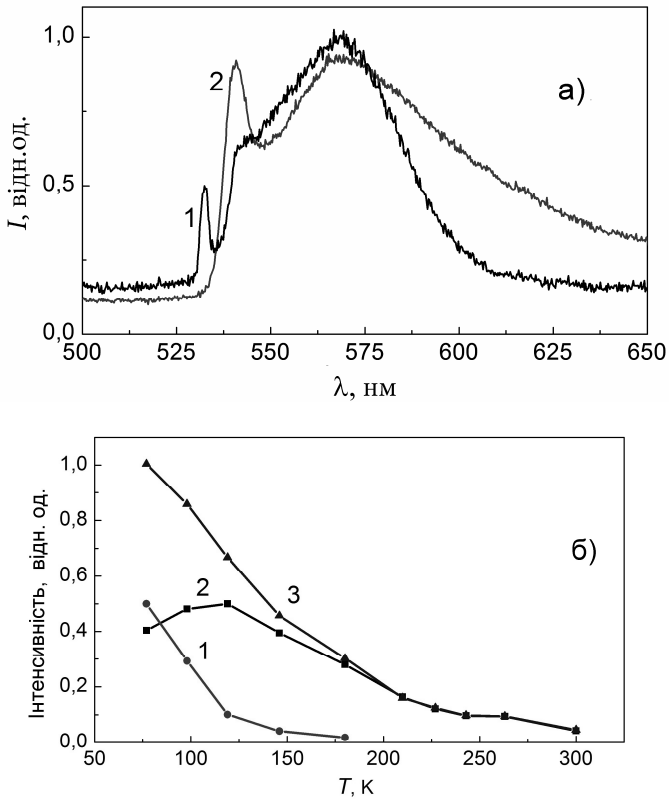


Рис. 23. а) Спектри люмінесценції монокристала $CsPbBr_3$ (1) та полімер-неорганічного композиту типу “полімерна оболонка+нанокристал $CsPbBr_3$” (2) при $\lambda_{збудж}$ = 280 нм та T = 10 K;
б) температурна залежність інтенсивності смуг люмінесценції локалізованого (крива 1), зв’язаного (крива 2) та сумарної інтенсивності смуг люмінесценції локалізованого та зв’язаного екситонів (крива 3) полімер-неорганічного композиту. $\lambda_{збудж}$ = 360 нм

області прозорості матриці CsBr для енергій квантів $h\nu < E_g$.

Методом нуклеаційної седиментації із водних розчинів $CsBr + PbBr_2$ за наявності каталітичного полімеру олігопероксиду poly(NVP-co-VEP-co-GMA) в ацетоні синтезовано нанокристали $CsPbBr_3$ з розміром ~100 нм, вкраплені у полімерні гранули розміром ~1 мкм. Утворення нанокристалів $CsPbBr_3$ підтверджено рентгеноструктурним аналізом, електронною мікроскопією (рис.22) та люмінесцентною спектроскопією з часовим розділенням.

Структурні дефекти на межі розділу полімер – нанокристал $CsPbBr_3$ зумовлюють гасіння випромінювання вільного екситона (λ = 531 нм), натомість значно зростають інтенсивності люмінесценції зв’язаного (λ = 531 нм) та локалізованого екситонів (λ=570 нм). Часова константа загасання люмінесценції зв’язаного екситона композиту складає 1,5 нс. Структура спектрів збудження люмінесценції зв’язаного екситона композиту відтворює спектр збудження монокристалу, а в області $h\nu$ >3 еВ деформується перепоглинанням полімерної матриці.

Температурна залежність інтенсивності люмінесценції зв’язаного та локалізованого екситонів нанокристалів $CsPbBr_3$ (рис. 23), вкраплених у полімерні гранули у температурному діапазоні 77-300 K, може бути використана для визначення температури мікробіологічних об’єктів. Біологічно-інертна полімерна оболонка сприяє приєднанню полімерних гранул до біологічних об’єктів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації вирішено наукову проблему – з'ясовано механізми люмінесцентних процесів у нанокомпозитних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок. Прогнозовані особливості взаємодії електромагнітного випромінювання з наночастинками, зокрема, переважання зовнішнього фотоефекту над іншими випромінювальними та безвипромінювальними механізмами передачі енергії від наночастинок до матриці, може бути використано як основний підхід до розробки нових композитних люмінесцентних матеріалів. Змінюючи природу, розміри та вміст неорганічних наночастинок можливе отримання та цільове використання композитних полімерних сцинтиляторів нового покоління, чутливих до нейтронів, низькоенергетичних рентгенівських квантів та гамма-випромінювання, які за своєю ефективністю реєстрації, тривалістю сцинтиляційного імпульсу, собівартістю та технологічністю значно перевищуватимуть параметри звичайних полімерних сцинтиляторів і монокристалів.

Виходячи з отриманих результатів можна сформувати такі основні висновки роботи.

1. Розраховано інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції в YVO_4 залежно від розміру наночастинок з урахуванням різних ефективних мас електронів. Показано, що для отримання оптимального результату, достатньо врахувати ефективну масу електронів тільки на дні зони провідності. Це пов'язано з тим, що розподіл електронів у зоні провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень в YVO_4 показує, що основна частина електронів має енергію, близьку до мінімальної – енергію електронів біля дна зони провідності. Це дає підставу передбачити, що у випадку вкраплення наночастинок у полістирольну матрицю термалізовані електрони не будуть вносити суттєвого вкраду у сцинтиляційний імпульс, оскільки їх енергія менша за енергію збудження полістиролу.

2. Розраховано розподіл електронів за довжинами термалізації, середню довжину термалізації електронів в кристалах YVO_4 (~6 нм) в рамках моделі термалізації електронів, що враховує залежність довжини термалізації електронів від енергії, ефективної маси, енергії фононів, бере до уваги нормальний розподіл електронів за довжинами термалізації залежно від їхньої кінетичної енергії та розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння.

3. Запропоновано механізм безвипромінювального розпаду власних електронних збуджень у наночастинках у випадку гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів у процесі їхньої дифузії до поверхні наночастинок, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду із нескінченно великою швидкістю. Врахування дифузії екситонів у моделі гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів дозволяє коректно описувати експериментальні криві кінетики загасання екситонної люмінесценції в порошкових зразках SrF_2

та CaF_2 з різним середнім розміром наночастинок і опосередкованими методами визначати довжину дифузії автолокалізованих екситонів у таких матеріалах, які складають ~15 нм та ~18 нм, відповідно.

4. Отримано полімерні плівкові нанокомпозити на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими у нього наночастинками $LaPO_4$-Pr, SrF_2 та BaF_2. Спектри рентгенолюмінесценції композитних плівок з наночастинками певних розмірів містять дві смуги із максимумами при 350 та 420 нм з часами загасання ~3 нс, що збігаються з параметрами свічення активаторів полістиролу n-терфенілу та POPOP. Інтенсивність рентгенолюмінесценції композитів більше ніж на порядок перевершує інтенсивність люмінесцентного полістиролу. Зростання інтенсивності люмінесценції зумовлено збільшенням поглинальної здатності композиту порівняно з люмінесцентним полістиролом через наявність у ньому неорганічних наночастинок з великим ефективним атомним номером.

5. З'ясовано механізми перенесення енергії від наночастинок до полімерної матриці. У випадку композиту з наночастинками $LaPO_4$-Pr, де спектр випромінювання йонів празеодиму перекривається зі смугою поглинання полістиролу, реалізується випромінювальний механізм перенесення енергії від наночастинок до полістиролу. Кінетика загасання такого композиту відтворює часову константу загасання $LaPO_4$-Pr ($\tau \sim 12$ нс). Для композитів з наночастинками $LaPO_4$-Pr з розмірами a, меншими за довжину вільного пробігу $l_{e,e}$, основний механізм збудження зумовлений збудженням полістирольної матриці електронами, що вилетіли з наночастинки внаслідок зовнішнього фотоефекту (електронний механізм збудження).

6. Для композитів з наночастинками SrF_2 та BaF_2, спектр випромінювання яких частково перекривається з поглинанням матриці та активатора, реалізується механізм перепоглинання свічення зі сцинтиляційними часами, характерними для власної люмінесценції наночастинок ($\tau \sim 1$ мкс) у випадку крупних наночастинок. Для наночастинок з розмірами, меншими за довжини вільного пробігу, переважаючим є електронний механізм збудження полімерної матриці з часом загасання ~3 нс.

7. Для композиту з наночастинками SrF_2-Ce великих розмірів збудження люмінесценції полістиролу відбувається, в основному, через перепоглинання свічення йонів церію, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиролу. Це підтверджується наявністю компонент загасання нанокомпозитного полістиролу з часовою константою ~45 нс, характерною для випромінювання йонів церію. У випадку наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу електрона менша за розміри наночастинки, сцинтиляційний імпульс нанокомпозиту з наночастинками SrF_2-Ce відтворює спектр випромінювання полістиролу з максимумами при 350 та 420 нм та константою загасання ~3 нс. Такі параметри свічення полістирольного сцинтилятора зумовлені електронним механізмом збудження полістирольної матриці – збудженням полістирольної матриці електронами, емітованими наночастинками за механізмом зовнішнього фотоефекту.

8. Спектри випромінювання композитних плівок на основі полістирольного сцинтилятора із вкрапленими у ньому наночастинками CeF_3 (a = 12 нм) з концентрацією 40 ваг.% містять смуги випромінювання з максимумами при 350 та 420 нм, що відповідають люмінесценції органічних активаторів полістиролу – n-терфенілу та POPOP, відповідно, з часом загасання полістирольного сцинтилятора (~3 нс).

Інтенсивність рентгенолюмінесценції полістирольних сцинтиляційних композитів суттєво зростає (до 11 разів) переважно за рахунок передачі енергії збудження від вкраплених наночастинок CeF_3 до полістирольної матриці через емісію електронів з наночастинок у полістирольну матрицю. Вклад механізмів перенесення енергії, зумовлених резонансною передачею або випромінювальним перенесенням значно менший порівняно з електронним механізмом збудження.

9. Показано, що люмінесценція наночастинок малого розміру LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 відсутня або погашена за рахунок виходу електронів за межі наночастинок чи концентраційного гасіння. У той же час полістирольні композити з вкрапленими наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 демонструють зростання інтенсивності люмінесценції в ~20 разів зі спектральним складом випромінювання (смуги при 350 і 420 нм) та часовими константами ($\tau \sim 3$ нс), характерними для люмінесцентного полістиролу. Наявність люмінесцентного відгуку нанокомпозитних сцинтиляторів з вкрапленими нелюмінесцентними наночастинками LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3 підтверджує, що основним механізмом виникнення сцинтиляцій є збудження полістирольної матриці електронами, які утворюються за механізмом фотоефекту.

10. Композити з наночастинками YVO_4-Eu, які мають два канали випромінювання – один зумовлений збудженням полістирольної матриці за електронним механізмом, а інший – випромінюванням йонів європію у наночастинці, дозволили за співвідношенням інтенсивностей їхньої люмінесценції визначити частку енергії, яка йде на збудження полістирольної матриці та складає 70% енергії у випадку наночастинок YVO_4-Eu розміром 8 нм.

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

12. Отримано композити на основі кристалів CsBr з вкрапленими $CsSnBr_3$ (у процесі температурного відпалу CsBr-Sn) та на основі Cs_4SnBr_6 (у результаті твердотільного розпаду) з вкрапленою мікрофазою $CsSnBr_3$. Утворення мікрофаз $CsSnBr_3$ ($a \sim 1$ мкм) підтверджено люмінесцентними та мікроскопічними дослідженнями.

13. Синтезовано нанокомпозити у вигляді гранул розміром ~1 мкм на основі полімерної матриці з вкрапленими наночастинками $CsPbBr_3$ з розміром ~100 нм. Температурні залежності інтенсивності люмінесценції таких композитів з вкрапленими нанокристалами $CsPbBr_3$ можуть бути використані для визначення температури мікробіологічних об’єктів у діапазоні 77-300 K.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

Статті в журналах, індексованих у SCOPUS

1. Savchyn, P. V., Myagkota, S. V., Voloshinovskii, A.S., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R.: Luminescent properties of Sn-based microcrystals embedded in CsBr matrix. Radiat. Meas. 42, 697–700 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.01.069. *Особистий внесок здобувача: з'ясував механізм перенесення енергії від матриці* CsBr *до мікрофази* $CsSnBr_3$.
2. Мягкота, С.В., Савчин, П.В., Волошиновский, А.С., **Демкив, Т.М.**, Бойко, Я.В., Вус, Р.С., Демкив, Л.С.: Люминесцентные свойства фазы $CsSnBr_3$ в метастабильном Cs_4SnBr_6. Физика твердого тела. 50, 1416–1419 (2008). *Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази* $CsSnBr_3$ *в* Cs_4SnBr_6.
3. Savchyn, P.V., Myagkota, S.V., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Datsjuk, J.R., Vus, R.B., Demkiv, L.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of Sn-containing microcrystals in CsBr:Sn crystal. Ukr. J. Phys. Opt. 9, (2008). doi:10.3116/16091833/9/4/209/2008.
   Особистий внесок здобувача: виявив утворення мікрофази $CsSnBr_3$ *у матриці* CsBr.
4. **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Savchyn, P., Stryganyuk, G., Voloshinovskii, A., Demkiv, L.: Formation of La-containing microcrystals in KCl and NaCl matrices. Funct. Mater. 16, 225–229 (2009).
   Особистий внесок здобувача: з'ясував термодинамічні умови утворення мікрофаз K_2LaCl_5 *та* $LaCl_3$ *у матрицях* KCl і NaCl.
5. Myagkota, S. V., Pushak, A.S., Stryganyuk, G.B., **Demkiv, T.M.**, Demkiv, L.S.: Spectral-kinetic luminescent characteristics of CsI-Ba single crystals. Phys. Status Solidi Basic Res. 247, 393–397 (2010). doi:10.1002/pssb.200945191 *Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри кристалів* CsI-Ba.
6. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 810, 1–5 (2016). doi:10.1016/j.nima.2015.11.130.
   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок BaF_2 *до полістирольної матриці; промоделював залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту від розмірів наночастинок.*
7. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V.V., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4$-Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 120, (2016). doi:10.1063/1.4964334. *Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок* $LaPO_4$-Pr *до полістирольної матриці*.

8. **Demkiv, T.M.**, Halyatkin, O.O., Vistovskyy, V. V., Hevyk, V.B., Yakibchuk, P.M., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: X-ray excited luminescence of polystyrene composites loaded with SrF_2 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 847, 47–51 (2017). doi:10.1016/j.nima.2016.11.028
   Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2 *до полістирольної матриці; розрахував залежність інтенсивності швидкої компоненти люмінесценції нанокомпозиту з вкрапленими наночастинками* SrF_2 *від розмірів наночастинок.*
9. **Demkiv, T.M.**, Myagkota, S.V., Malyi, T., Pushak, A.S., Vistovskyy, V. V., Yakibchuk, P.M., Shapoval, O. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of $CsPbBr_3$ nanocrystals dispersed in a polymer matrix. J. Lumin. 198, 103–107 (2018). doi:10.1016/j.jlumin.2018.02.021.
   Особистий внесок здобувача: виявив температурну залежність інтенсивності люмінесценції зв'язаного та локалізованого екситонів у нанокристах $CsPbBr_3$, *вкраплених у полімерні гранули, у температурному діапазоні* 77-300 K.
10. Chylii, M., **Demkiv, T.**, Vistovskyy, V., Malyi, T., Vasil'Ev, A., Voloshinovskii, A.: Quenching of exciton luminescence in SrF_2 nanoparticles within a diffusion model. J. Appl. Phys. 123, 034306 (2018). doi:10.1063/1.5005621.
    Особистий внесок здобувача: пояснив особливості кінетики загасання люмінесценції за допомогою моделі гасіння люмінесценції, яка враховує дифузію електронних збуджень до поверхні, де екситони зазнають безвипромінювального розпаду.
11. Chylii, M., Malyi, T., **Demkiv, T.**, Chornodolskyy, Y., Vas'kiv, A., Syrotyuk, S., Vistovsky, V., Voloshinovskii, A.: The influence of nanoparticle sizes on the X-ray excited luminescence intensity in YVO_4:Eu. J. Phys. Stud. 22, (2018). doi:10.30970/jps.22.1301.
    Особистий внесок здобувача: розрахував розподіл вторинних електронів за енергіями після електрон-електронного розсіяння в кристалі YVO_4.
12. **Демків, Т.М.**, Галяткін, О.О., Чилій, М.О., Малий, Т., Вістовський, В.М., Булик, Л.І., Демків, Л.С., Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції полістирольного композиту з вкрапленими наночастинками YVO_4:Eu. Журн. фіз. досл. 22, 4301 (2018). doi:10.30970/jps.22.4301.
    Особистий внесок здобувача: з'ясував, що перенесення енергії від наночастинок YVO_4:Eu *до полістирольної матриці відбувається за електронним механізмом, а його ефективність значно послаблена за рахунок агрегатування наночастинок.*
13. **Demkiv, T.M.**, Vistovskyy, V.V., Halyatkin, O.O., T., M., Yakibchuk, P.M., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF_3 nanoparticles. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 908, 309–312 (2018). doi:10.1016/j.nima.2018.07.077.

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

Статті в українських фахових журналах

14. **Демків, Т.**: Люмінесцентні характеристики нанокристалів $CsPbCl_3$, вкраплених у діелектричну матрицю CsCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 47, 151–158 (2012).
Особистий внесок здобувача: запропонував підхід, який пояснює скорочення часу загасання люмінесценції у нанокристалах $CsPbCl_3$*, вкраплених у матрицю* CsCl.
15. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях CsI та KCl. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 48, 173–179 (2013).
Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці CsI та KCl.
16. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Мягкота, С., Пушак, А., Дацюк, Ю., Демків, Л., Волошиновський, А.: Особливості утворення нано- та мікрокристалів у діелектричних матрицях NaCl, KCl та CsI. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 49, 62–71 (2014).
Особистий внесок здобувача: застосував розподіл Ліфшица-Слезова-Вагнера для аналізу механізмів утворення мікрокристалів, вкраплених у діелектричні матриці NaCl, KCl та CsI.
17. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський А. Вплив йонізуючого випромінювання на електричні властивості композитних полімерних матеріалів з наночастинками BaF_2 та SrF_2 / Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2015. – Вип. 50. – С. 120–129.
Особистий внесок здобувача: з'ясував, що зміна провідності композитних зразків та виникнення різниці потенціалів на їх контактах зумовлені емісією електронів з наночастинок під дією йонізуючого випромінювання.
18. **Демків, Т.**, Галяткін, О., Перевізник, О., Демків, Л., Вістовський, В., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками, отриманих з використанням статичного тиску. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 51, 52–61 (2016).
Особистий внесок здобувача: отримав полістирольні плівкові композити з вбудованими наночастинками BaF_2 *на основі методики хімічної гомогенізації з використанням статичного тиску*.
19. Чилій, М., Вістовський, В., Жишкович, А., Нєстєркіна, В., **Демків, Т.**, Волошиновський, А.С.: Особливості люмінесценції автолокалізованих екситонів в монокристалах і наночастинках SrF_2 при рентгенівському збудженні. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 51, 68–76 (2016).
Особистий внесок здобувача: виявив, що визначальний вплив на зменшення інтенсивності рентґенолюмінесценції при переході від монокристала до

наночастинок мають втрати енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду.

20. Чилій, М.О., Жишкович, А.В., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., **Демків, Т.М.**, Волошиновський, А.С.: Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce різного розміру. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 52, 55–66 (2016).
Особистий внесок здобувача: отримав люмінесцентні параметри наночастинок SrF_2-Ce*, з'ясував причини гасіння люмінесценції наночастинок* SrF_2:Ce *зі зменшенням розміру*.
21. **Демків, Т.М.**, Чилій, М.О., Дендебера, М.П., Пушак, А.С., Васьків, А.П., Вістовський, В.В., Волошиновський, А.С.: Вплив температури на рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок CaF_2. Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 53, 22–28 (2017).
Особистий внесок здобувача: виявив, що інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції наночастинок CaF_2 *за зменшення їхніх розмірів є різною для різних температур і з'ясував, що це може бути зумовлене зменшенням довжини термалізації електронів при зниженні температури*.
22. **Демків, Т.**, Вістовський, В., Жишкович, А., Васьків, А., Малий, Т., Чилій, М., Булик, Л.-І., Гектін, А., Волошиновський, А.: Люмінесценція полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками SrF_2-Ce. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 54, 74-87 (2017).
Особистий внесок здобувача: з'ясував механізми перенесення енергії від наночастинок SrF_2-Ce *до полістирольної матриці з урахуванням просторового обмеження.*

Статті в інших виданнях

23. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Khapko, Z.A., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped Sr-containing aggregates embedded in KCl matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).
Особистий внесок здобувача: з'ясував, що люмінесценція йонів європію в мікрокристалах KSr_2Cl_5*, вбудованих у матрицю* KCl*, відбувається за рахунок внутрішньоцентрового поглинання іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KCl.
24. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., **Demkiv, T.M.**, Dacyuk, J.R., Gektin, A.V., Myagkota, S.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of Eu^{2+}-doped Me-containing aggregates (Me=Ca, Sr, Ba) in KI matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2012).
Особистий внесок здобувача: з'ясував, що збудження випромінювання іонів європію в мікрокристалах $KCaI_3$, $KSrI_3$ і KBa_2I_5*, вбудованих в матрицю* KI*, зумовлено внутрішньоцентровим поглинанням іонів європію в діапазоні прозорості матриці* KI.

АНОТАЦІЯ

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

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

Робота присвячена вирішенню актуальної проблеми – з'ясуванню механізмів люмінесцентних процесів у нанокомпозитних діелектричних матеріалах з вкрапленими наночастинками з урахуванням впливу просторового обмеження на люмінесценцію наночастинок. Робота містить результати дослідження особливостей механізмів випромінювальної релаксації енергії збудження та люмінесцентних властивостей у полімерних та кристалічних нанокомпозитних матеріалах.

Виявлено більше ніж на порядок зростання інтенсивності рентгенолюмінесценції полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками із спектральним складом випромінювання (смуги при 350 і 420 нм) та часовими константами ($\tau \sim 3$ нс), характерними для люмінесцентного полістиролу. Значне збільшення ефективності полістирольних композитів зумовлено зростанням їхньої поглинальної здатності за рахунок введення у них наночастинок з великим ефективним атомним номером.

З'ясовано механізми передачі енергії збудження від наночастинок до полімерної матриці: 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами; 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до активаторів полімерної матриці; 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки у полістирольну матрицю внаслідок зовнішнього фотоефекту. Вклад у люмінесценцію полістирольної матриці дають високоенергетичні електрони, які зазнали електрон-електронного розсіяння, тоді як енергії термалізованих електронів недостатньо для збудження полістирольної матриці. Механізми перепоглинання люмінесценції та резонансний є визначальними для крупних наночастинок, електронний механізм – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу та довжина дифузії електронних збуджень у наночастинках більша за їх розміри.

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

АННОТАЦИЯ

Демкив Т.М. Трансформация электронных возбуждений в композитных люминесцентных материалах. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 «Физика полупроводников и диэлектриков». – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, МОН Украины, Львов, 2019.

Работа посвящена решению актуальной проблемы – выяснению механизмов люминесцентных процессов в нанокомпозитных диэлектрических материалах с вкрапленными наночастицами с учетом влияния пространственного ограничения на люминесценцию наночастиц. Работа содержит результаты исследования особенностей процессов излучательной релаксации энергии возбуждения в полимерных и кристаллических нанокомпозитных материалах.

Выявлен рост интенсивности люминесценции полистирольных нанокомпозитов с вкрапленными наночастицами со спектральным составом излучения (полосы при 350 и 420 нм) и временны́ми константами ($\tau \sim 3$ нс) по сравнению с люминесцентным полистиролом без наночастиц более чем на порядок. Значительное увеличение эффективности полистирольных композитов обусловлено ростом их поглощающей способности за счет введения в них наночастиц с большим эффективным атомным номером.

Выяснены механизмы передачи энергии возбуждения от наночастиц к полимерной матрице: 1) перепоглощение люминесценции наночастиц полистирольной матрицей или ее активаторами; 2) резонансный механизм передачи от наночастиц к активаторам полимерной матрицы; 3) электронный механизм возбуждения за счет вылета электронов с наночастицы в полистирольную матрицу в результате внешнего фотоэффекта. Вклад в люминесценцию полистирольной матрицы дают высокоэнергетические электроны, которые подверглись электрон-электронному рассеянию, тогда как энергии термализованных электронов недостаточно для возбуждения полистирольной матрицы. Механизмы перепоглощения люминесценции и резонансный являются определяющими для крупных наночастиц, электронный механизм – для наночастиц малых размеров при условии, что длина свободного пробега и длина диффузии электронных возбуждений в наночастицах больше их размеров.

Ключевые слова: люминесценция наночастиц, полистирольный нанокомпозит, вкрапленные наночастицы, нанокристаллы, миграция электронных возбуждений, длина термализации электронов, длина свободного пробега электронов, эмиссия электронов с наночастиц.

ANNOTATION

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

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

The thesis is devoted to the solution of an actual problem, namely, finding out the mechanisms of luminescence processes in nanocomposite materials with embedded nanoparticles, taking into account the influence of spatial confinement on the luminescence of nanoparticles.

Modern inorganic luminescence materials demonstrate high efficiency in the registration of high-energy radiation, but are expensive in production. Polymer scintillators have a high light yield, nanosecond decay times, however, their efficiency is insufficient due to the small absorption capacity to ionizing radiation.

Composite material, which contains organic and inorganic parts, can, under certain conditions, combine their advantages – fast response, high absorption capacity, manufacturability, low cost per unit of production. Task-oriented creation of such luminescence composite material involves understanding of physical processes that ensure energy transformation in it. Therefore, the elucidation of the transfer mechanisms and energy absorbed transformation by composite materials based on a luminescence polymer matrix and embedded inorganic nanoparticles is relevant for the development of the newest luminescence materials.

Thermalization length and distribution of electrons by energies are critical for observing of luminescence in nanoparticles. Based on calculations of the YVO_4 energy band structure by the method of projection connected waves in parabolic approximation the distribution of electron by kinetic energies after electronic excitations multiplication in YVO_4 was received, showing that electrons are mainly localized in the bottom of conduction band. This allows us to neglect the influence of the thermalized electrons leaving nanoparticles on the luminescence of polystyrene matrix.

Mechanisms of scintillation process in polymeric film nanocomposites based on the polystyrene matrix with activators (n-terphenyl and POPOP) and embedded dielectric nanoparticles of fluorides MeF_2 (Me = Ba, Ca, Sr), LnF_3 (Ln = Ce, Gd, La), phosphates ($LaPO_4$-Pr) and oxides (YVO_4: Eu) of different sizes and different weight concentrations. X-ray excited luminescence spectra of polystyrene composites with embedded inorganic nanoparticles contain two bands with maxima at ~350 and ~420 nm, and reveal decay time constant ($\tau \sim 3$ ns), which coincide with the parameters of X-ray excited luminescence of polystyrene scintillator exceeding the intensity of luminescence polystyrene emission without nanoparticles more than an order of magnitude.

The decay kinetics of polystyrene composites with nanoparticles is found substantially to depend on nanoparticle size embedded in matrix. If amount of nanoparticles embedded in polystyrene composite are smaller than the mean free path of electrons, the decay kinetics of the nanocomposite does not depend on the nanoparticle's material and shows fast component with decay time ~3 ns inherent for luminescence polystyrene.

It has been found out that if the nanoparticle sizes exceed the length of mean free path of electron, then a slow component appears in decay luminescence kinetics of the composite, which corresponds to the decay constant of the material from which nanoparticle is produced, indicating about re-absorption of the intrinsic (BaF_2, SrF_2) or impurity ($LaPO_4$-Pr) emission by nanoparticles embedded in the polystyrene matrix.

Polystyrene composites with embedded nanoparticles of LaF_3, LaF_3-Gd, GdF_3, which have no intrinsic luminescence, show enhancement of X-ray exited luminescence intensity by ~20 times with the spectral composition of emission and the decay time constants characteristic for luminescence polystyrene. Presence of scintillation response of nanocomposite scintillators with imbedded non-luminescence nanoparticles confirms that the main mechanism of scintillation origin is the excitation of a polystyrene matrix by electrons, which are formed by the mechanism of photoelectric effect in nanoparticles under ionizing radiation influence.

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

A number of semiconductor compounds, in particular $CsPbX_3$ perovskites (X = Cl, Br, I), attracting attention of many researchers in view of their possible use as solar cells, lasers, phosphors, LEDs, etc., have some disadvantages connected is with hygroscopicity and/or photoblanching, and, accordingly, need protection from the negative effects of the external environment. A promising approach to ensure their protection is the introduction of such compounds in the form of micro- or nanocrystals into inert matrixes, which can be presented as bulk crystals or different kinds of polymers. This paper presents the results of studies of the conditions for microphase formation in crystalline matrixes on the example of phase formation of K_2LaCl_5 and $LaCl_3$ in the KCl and NaCl matrixes, respectively, during the growth of crystals with following long-time annealing.

Formation of $CsSnBr_3$ microphase in CsBr-Sn crystals in the process of temperature annealing and in Cs_4SnBr_6 crystals as a result of the solid state decay on the $CsSnBr_3$ and CsBr phases by the characteristic luminescence parameters and microscopic studies was revealed. $CsPbBr_3$ nanocrystals with a size of ~200 nm, embedded in polymeric granules in the size of ~1 microns have been obtained. Temperature dependences of luminescence intensity of the bound and self-trapped excitons of $CsPbBr_3$ nanocrystals embedded in polymeric granules can be used to determine the temperature of microbiological objects in the temperature range of 77–300 K.

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