МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Вістовський Віталій Володимирович

УДК 535.333:535.373.2

РЕЛАКСАЦІЯ ТА МІГРАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ У СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ ЗА УМОВИ ПРОСТОРОВОГО ОБМЕЖЕННЯ

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експериментальної 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, професор
Галунов Микола Захарович
Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків, завідувач відділу молекулярних та гетероструктурованих матеріалів

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

доктор фізико-математичних наук, професор
Пелещак Роман Михайлович
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри загальної фізики

Захист відбудеться "15" листопада 2017 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/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розісланий "11" жовтня 2017 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доцент А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вимоги до технічних параметрів сцинтиляційних матеріалів (просторове, часове й енергетичне розділення, світловихід, коефіцієнт поглинання іонізуючого випромінювання) постійно зростають. Однак динаміка поліпшення характеристик традиційних монокристалічних та пластмасових сцинтиляторів є досить повільною. Тому значні надії у розробці сцинтиляційних матеріалів нового покоління покладають на використання нанотехнологій. Це стосується як поліпшення властивостей об'ємних сцинтиляторів уведенням у них наночастинок, так і розробки безпосередньо наносцинтиляторів, зокрема, медико-біологічного призначення.

Особливо поширеними сьогодні є сцинтилятори на основі об'ємних неорганічних кристалів. Сцинтиляційні кристали мають переваги та недоліки, що й визначають галузі їхнього застосування. Серед них можна виділити такі: монокристал NaI-Tl, який має високий світловихід (41 тис. фотонів/МеВ), проте порівняно малу швидкодію (тривалість сцинтиляції – 230 нс); сцинтилятор на основі монокристала ортосилікату лютецію, активованого церієм – Lu_2SiO_5–Ce, який має світловихід 26 000 фотонів/МеВ, коротку тривалість сцинтиляційних імпульсів (40 нс), однак технологія його отримання є складною і дорогою. Окремо виділимо недавно розроблені сцинтиляційні кристали типу $LaCl_3$–Ce, $LaBr_3$–Ce, LuI_3–Ce з рекордними сцинтиляційними параметрами для неорганічних сцинтиляторів: світловий вихід є у межах 49–98 тис. фотонів/МеВ, енергетичне розділення сягає 4,5±0,5 %, а тривалість сцинтиляційного імпульсу ~ 24 нс. Останнім часом значну увагу приділяють монокристалам галоїдів лужноземельних металів типу MeX_2, (Me = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I), активованих іонами Eu^{2+}, які виявляють надвисокий світловихід. Наприклад, світловихід SrI_2–Eu перевищує 100 тис. фотонів/МеВ. Однак ці кристали є гігроскопічними і потребують захисту від атмосферного впливу. Крім того, низька симетрія їхньої кристалічної ґратки створює додаткові труднощі для вирощування кристалів великого розміру. Ці недоліки частково можна усунути утворенням вкраплених мікро- чи нанокристалів MeX_2–Eu та LnX_3–Ce (Ln = La, Lu) у простих кубічних лужно-галоїдних матрицях. Такий підхід вивчено в даній роботі.

Значно поширене також використання пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу або полівінілтолуолу, які демонструють високий світловихід і короткі (порядку одиниць наносекунд) тривалості сцинтиляційних імпульсів. Однак вони виявляють низьку ефективність щодо реєстрації гамма квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання. Цю проблему частково вирішують завдяки збільшенню Z_{eff} полістирольної матриці введенням металоорганічних комплексів, що містять елементи важких металів. Проте неузгодженість металокомплексів і полімерної матриці створює дефектний сцинтиляційний інтерфейс на межі наповнювач–полімерна матриця в композиті, що призводить до зменшення прозорості композитного матеріалу і обмежує концентрацію наповнювачів. Крім того,

енергія збуджених станів металоорганічних комплексів часто є меншою, ніж енергія збудження полімерних молекулярних комплексів. Це погіршує передавання енергії з металоорганічних комплексів до полімерної матриці. Альтернативним способом підвищення ефективності полімерних сцинтиляційних матеріалів є розробка композитних матеріалів на основі полімерних матриць, наповнених неорганічними наночастинками.

Аналізують також можливість використання сцинтиляційних наночастинок для підвищення ефективності радіотерапії. Уведення неорганічних наночастинок, що містять важкі елементи, у патологічні тканини дає змогу збільшити ефективність поглинання рентгенівського випромінювання, що призведе до зменшення необхідних доз опромінення та ліпшої локалізації променевої дії. Завдяки можливості перетворювати високоенергетичне випромінювання в кванти ультрафіолетового чи видимого діапазону спектра сцинтиляційні наночастинки можуть бути як самостійними засобами знищення патологічних утворень, так і перетворювачами випромінювання, збуджуючи органічні фотосенсибілізатори синглетного кисню.

Нанорозмірні об’єкти мають низку фізико-хімічних властивостей, які суттєво відрізняють їх від об’ємних аналогів. Для наночастинок характерні прояви квантово-розмірних ефектів, інтерференція когерентних збуджень, явище суперлюмінесценції та скорочення часів релаксації екситонної люмінесценції. Ці особливості, а саме – одночасне збільшення інтенсивності люмінесценції та скорочення часів загасання, є актуальними для створення наносцинтиляторів або нанокомпозитів на основі наночастинок. Однак здебільшого інформація про випромінювальну релаксацію таких об’єктів відома у випадку збудження в області створення вільних екситонів. Досліджень квантово-розмірних ефектів у наночастинках у разі збудження в області зона-зонних переходів або ж перебігу рекомбінаційних процесів за участю домішкових станів практично нема.

Описані вище підходи до використання мікро- і наночастинок з метою модифікації властивостей сцинтиляційних матеріалів та створення наносцинтиляторів потребують знань про особливості взаємодії з ними як оптичного, так і іонізуючого випромінювання та про процеси релаксації енергії збудження в наноматеріалах. Певні аспекти цих проблем, пов’язані зі співвідношенням розмірів наночастинок та електронних збуджень для низки діелектричних матеріалів, розкриває ця робота.

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрі експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем: “Люмінесцентна спектроскопія високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних системах” (реєстраційний №0106U001287, термін виконання з 1 січня 2006 р. по 31 грудня 2008 р.), “Трансформація та міграція електронних збуджень у

наноструктурованих оптичних матеріалах” (реєстраційний № 0109U002075, термін виконання з 1 січня 2009 р. по 31 грудня 2011 р.), науково-дослідної роботи “Фізико-хімія наносистем” (реєстраційний № 01090005911, термін виконання з 1 липня 2009 р. по 31 грудня 2010 р., Науково-навчальний центр “Фрактал”), науково-дослідної роботи “Проведення фундаментальних досліджень щодо визначення властивостей нанодисперсних люмінесцентних матеріалів та механізмів їх еволюції під час компактування в об’ємні зразки”, яку виконували в рамках державної програми “Нанотехнології та наноматеріали” на 2010–2014 роки (номер держреєстрації 0110U004825, термін виконання з 1 вересня 2010 р. по 31 грудня 2014 р.), “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471, термін виконання з 1 січня 2012 р. по 31 грудня 2014 р.) та “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996c, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2017 р.).

Дослідження з використанням синхротронного випромінювання проводили в міжнародному центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина) в рамках низки проектів: “Radiative relaxation of high-energy electronic excitations in nanosize materials” (№ I-20110883, термін виконання: 2011–2012); “Core/shell luminescent nanoparticles” (№ II-20100104, термін виконання: 2010–2011); “Nanostructured luminescent materials” (№ II-20060121, термін виконання: 2006–2009).

Мета і завдання дослідження. Мета дослідження полягала у з’ясуванні особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у діелектричних наночастинках, що мають різні види люмінесценції, та у системах із вкрапленими мікрокристалами з урахуванням просторового обмеження.

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

1. Отримання люмінесцентно-кінетичних параметрів нанорозмірних та об’ємних матеріалів за умови збудження в області фундаментального поглинання та в області прозорості оптичним, рентгенівським і синхротронним випромінюванням. Проведення вимірювань спектрів люмінесценції, збудження люмінесценції з субнаносекундним часовим розділенням, кривих кінетики загасання люмінесценції в діапазоні 10^{-10}–10^{-2} с, температурних залежностей люмінесцентних параметрів в інтервалі температур 8–300 К.

2. З використанням люмінесцентно-кінетичних методик досліджень з’ясувати особливості процесів агрегатування домішкових іонів Me^{2+} та La^{3+} в кристалічних матрицях AX (A = Na, Cs; X = Cl, Br, I; Me = Ba, Sr, Ca). Визначити спектрально-кінетичні особливості люмінесценції вкраплених мікрокристалів та механізми перенесення до них енергії збудження від кристалічних матриць.

3. З'ясувати закономірності зміни люмінесцентно-спектральних властивостей залежно від розмірів наночастинок фторидів MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) та фосфатів $LnPO_4$–Re (Ln = La, Lu; Re = Pr, Ce, Eu), яким властиві різні види люмінесценції: екситонна, остовно-валентна, домішкова.

4. Дослідити процеси випромінювальної релаксації енергії у наночастинках різних розмірів у разі збудження квантами, що відповідають певним механізмам люмінесценції у випадку внутрішньоцентрового, екситонного поглинання, поглинання з перенесенням заряду, зона-зонного поглинання, фотонного помноження.

5. З'ясувати закономірності впливу розміру наночастинок фторидів та фосфатів на інтенсивність і кінетику їхньої рентгенолюмінесценції. Дослідити вплив розмірних ефектів, поверхні частинки на процеси перетворення високоенергетичного збудження в оптичне випромінювання.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси, що є в основі взаємодії електромагнітного випромінювання з наноструктурованими діелектричними матеріалами (нанодисперсні матеріали, вкраплені мікрокристали) за умови збудження в домішковій та фундаментальній області поглинання.

Предмет дослідження – люмінесцентно-кінетичні параметри екситонів, домішкових іонів лантанідів, процеси релаксації та міграції електронних збуджень, вплив розмірних і поверхневих ефектів на спектрально-кінетичні та сцинтиляційні параметри діелектричних наночастинок і вкраплених мікрокристалів.

Методи досліджень. Структуру, фазовий склад та розміри нанокристалів вивчали з використанням методик рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE STADI та методами електроної мікроскопії на просвіт, морфологію та розміри вкраплених мікрокристалів – за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A. Люмінесцентно-кінетичні дослідження в спектральному інтервалі 200–800 нм і діапазоні часів 1 нс – 10 мкс проводили на лабораторному обладнанні з використанням стаціонарного й імпульсного оптичних джерел та імпульсного рентгенівського збудження. Люмінесцентні дослідження з застосуванням методик із часовим розділенням у широкому діапазоні енергій збуджувальних квантів (3,5–40 еВ) та температурному інтервалі 9–300 К виконували з використанням синхротронного випромінювання прискорювача DORIS, станції SUPERLUMI, у міжнародному науковому центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург).

Наукова новизна роботи.

1. Уперше синтезовано ряд кристалічних систем на основі вкраплених у кристалічних матрицях мікрокристалів, активованих іонами лантанідів, типу $NaX–MeX_2–EuX_3$, $CsI–MeX_2–EuX_3$ та $NaX–LaX_3–LnX_3$ (Me = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I, Ln = Ce, Eu). З'ясовано природу вкраплених мікрокристалів і локалізацію домішкових іонів у кристалічних матрицях NaX та CsI. Визначено оптимальні умови температурного відпалу для формування вкраплених мікрокристалів. Виявлено, що передавання енергії збудження від матриць NaX та CsI до

вкраплених мікрокристалів відбувається перепоглинанням власного випромінювання матриць.

2. Для низки наночастинок MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba), що виявляють люмінесценцію автолокалізованих екситонів, отримано залежності інтенсивності люмінесценції від їхніх розмірів для різних енергій збуджувальних квантів. З'ясовано, що в разі прямого оптичного створення екситонів розмірні залежності інтенсивності люмінесценції визначені процесами передавання енергії збудження від екситонів до приповерхневих дефектів. У випадку збудження квантами в області зона-зонного поглинання у наночастинках малого розміру основну роль у процесах гасіння люмінесценції відіграють втрати енергії на етапі міграції вільних носіїв заряду.

3. Уперше доведено, що параметри остовно-валентної люмінесценції у наночастинках BaF_2 значно менше залежать від розмірів наночастинок порівняно з параметрами екситонної люмінесценції. Незначне гасіння остовно-валентної люмінесценції спричинене міграцією остовних дірок до поверхні наночастинок.

4. Визначено, що інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $RePO_4$:Ln (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce) є найменш чутливою до їхніх розмірів у випадку внутрішньоцентрового збудження та в разі збудження в смугах з перенесенням заряду. Найзначніше зменшення інтенсивності домішкової люмінесценції в разі зменшення розмірів наночастинок є у випадку збудження в діапазоні низькоенергетичних зона-зонних переходів. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок у випадку збудження в області фотонного помноження має проміжний характер порівняно з двома попередніми випадками збудження.

5. З'ясовано, що залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) та $RePO_4$:Ln (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce) від їхнього розміру у випадку рентгенівського збудження має різкий, пороговий характер. У разі переходу від наночастинок великого розміру (~100 нм) до наночастинок малого розміру (~10 нм) інтенсивність зменшується на порядки. Визначено мінімальні розміри наночастинок, які ще мають інтенсивну люмінесценцію в разі рентгенівського збудження.

6. Розроблено методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру. З'ясовано, що основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок, є відношення довжини термалізації електронів до розмірів наночастинок. Виявлено параметри, що є визначальними для створення наносцинтиляторів, які б мали інтенсивну рентгенолюмінесценцію за мінімальних розмірів зерна наночастинок.

Практичне значення отриманих результатів.

Отримані результати щодо особливостей фазоутворення домішкових мікрокристалів у кристалічних матрицях та локалізації домішкових люмінесцентних іонів роблять можливим цілеспрямоване створення нових

люмінесцентних матеріалів, які містять кристалічні фази з різною валентністю катіонів, та можуть бути використані як люмінесцентні матеріали, зокрема, у випадках, коли потрібні дві люмінесцентні домішки різної валентності. З'ясовані закономірності процесів агрегатизації домішок у таких популярних сцинтиляційних матеріалах, як NaI та CsI, є необхідні для цілеспрямованої модифікації та поліпшення їхніх сцинтиляційних властивостей, оскільки один із напрямів поліпшення параметрів згаданих сцинтиляторів вирішують за допомогою співлегування.

Експериментальні результати стосовно механізмів міграції та трансформації високоенергетичного збудження в нанокристалах можуть бути основою для створення нових сцинтиляційних матеріалів і люмінофорів різного призначення. Виявлені залежності інтенсивності внутрішньоцентрової та рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок для різної природи люмінесцентних центрів дають змогу визначити обмеження на мінімальні розміри наночастинок для різних практичних застосувань. Зокрема, виявлений пороговий характер зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції в разі зменшення розмірів наночастинок визначає мінімальний розмір (близько 50 нм) для наночастинок фторидів, що можуть бути використані як наносцинтилятори для радіотерапії.

Отримані результати щодо значно слабшого впливу розміру наночастинок на інтенсивність остовно-валентної люмінесценції порівняно з люмінесценцією автолокалізованих екситонів дають підстави пропонувати використання наночастинок BaF_2 як швидкодіючого сцинтиляційного матеріалу, у якому пригнічена тривала компонента загасання екситонної люмінесценції. Клас наночастинок, що мають остовно-валентну люмінесценцію, може бути перспективним як наповнювач для швидкісних нанокомпозитних полімер-неорганічних сцинтиляторів.

Запропонований механізм гасіння рекомбінаційної люмінесценції, пов'язаний із захопленням вторинних електронів дефектами поверхні наночастинок у процесі їхньої термалізації або їхнього вильоту за межі наночастинки, дає змогу відшукувати матеріали для створення якнайменших наночастинок, які б мали достатню інтенсивність люмінесценції за умови рентгенівського збудження. Такі матеріали треба шукати серед сполук з мінімальною довжиною термалізації електронів. Розроблений підхід щодо моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок може бути використаний для непрямої оцінки параметрів матеріалу, зокрема, ефективної маси електрона у зоні провідності.

Особистий внесок здобувача. Наведені в роботі результати досліджень отримані автором та за його безпосередньої участі в період з 2007 по 2016р. Автором обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано завдання, виконано вибір об'єктів і методик, узагальнено результати та сформульовано висновки.

У працях [1–6, 17–19, 28–33, 40] автором ідентифіковано мікрокристали, утворені в кристалічних матрицях, визначено механізми передавання енергії

збудження від матриць до вкраплених мікрокристалів, систематизовано отримані результати. В роботах [7, 8, 20, 34] проінтерпретовано особливості екситонної люмінесценції наночастинок різних розмірів за умови високоенергетичного збудження. З використанням методики із часовим розділенням у [9,10,21] доведено стабільність остовно-валентної люмінесценції щодо зменшення розмірів наночастинок. У працях [11–14, 22–24, 35–39] проінтерпретовано особливості залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок для різних енергій збуджувальних квантів. Автором сформульовано задачу, розроблено модель та необхідне програмне забезпечення для розрахунків теоретичних залежностей інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок у [15, 16, 25–27].

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідали на конференціях: 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR-2006), 19–23 June 2006, Lviv, Ukraine; International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies 2008”, Riga, Latvia, April 1–4 2008. “Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии” (ИСМАРТ 2008), Харків, 17–21 листопада 2008 р. The tenth International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT-2009), Корея, 8–12 червня, 2009 р. “Люминесцентные процессы в конденсированных средах” LUMCOS 2009, Харків, 17–20 листопада 2009 р. “Актуальні проблеми теоретичної та експериментальної фізики” АПТЕФ 2010, Тернопіль, 27–28 січня 2010 р. XVI th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, Ukraine, June 6–9, 2010. EURODIM 2010 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials PÉCS, Hungary, July 12–16, 2010. ”First International Conference on Luminescence of Lanthanides” Odessa, Ukraine, September 5–9 2010. “Инженерия сцинтиляционных материалов и радиационные технологии” (ИСМАРТ 2010), Харків, 14–19 листопада 2010 р. “Functional materials and nanotechnologies 2011” Riga, Latvia, April 5–8 2011. The Third International Workshop and Advanced Spectroscopy and Optical Materials, July 17–22, 2011 Gdansk, Poland; 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), Halle (Saale), Germany, September 10-14 2012. III Международная конференция “Наноструктурные материаллы – 2012: Россия–Украина–Беларусь”, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 19–22 ноября 2012 г. 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application (SCINT 2013), Shanghai, China, April 15–19 2013; VI International conference “Physics of Disordered Systems” (PSD-2013), Lviv, October 14–16, 2013. International conference “Advanced Scintillation Materials – 2013” (ASM-2013), Kharkiv, Ukraine, September 23–27 2013. The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wroclaw, Poland, July 13–18, 2014; 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUDMETR 2015, Tartu, Estonia, September 20–25 2015.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 40 працях. Цей список налічує 27 статей у реферованих фахових журналах, із них 21 – у журналах, індексованих у Scopus, 6 статей у вітчизняних реферованих фахових журналах, 1 патент та 12 статей у нереферованих фахових журналах.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 339 сторінках машинописного тексту, складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та п'яти додатків. Робота ілюстрована 10 таблицями та 134 рисунками. Список використаних джерел містить 256 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

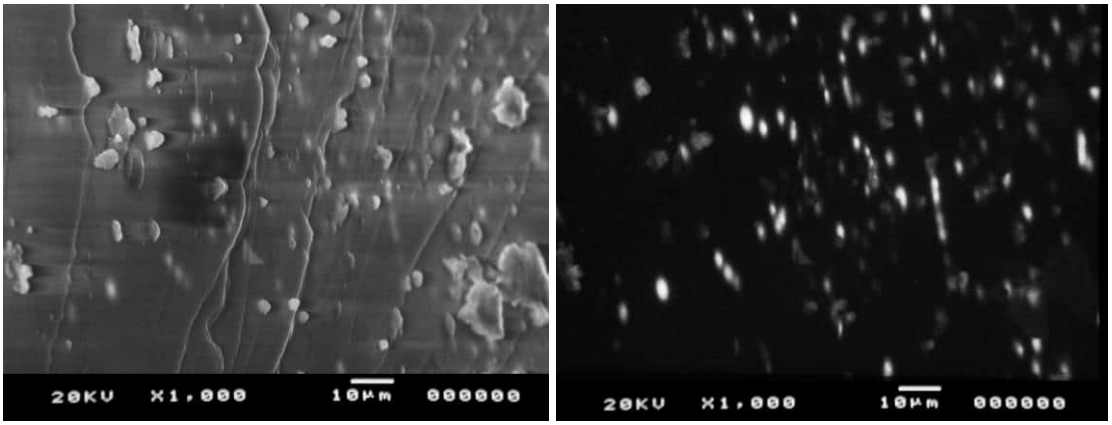
У **вступі** обґрунтовано доцільність виконання досліджень та актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання роботи, наведено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації на тему дисертації.

У **першому** розділі розглянуто процеси фазоутворення та люмінесцентно-кінетичні властивості кристалічних систем типу $NaX–MeX_2$(1 моль.%)$–EuX_3$(0,01 моль.%), $CsX–MeX_2$(1 %)$–EuX_3$(0,01 %) та $NaX–LaX_3–EuX_3$ (Me = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I).

Кристалічні системи, що містять вкраплені мікрокристали, вирощували в такий спосіб. Наприклад, у випадку кристалічної системи $NaCl–SrCl_2–EuCl_3$ у вихідну шихту NaCl додавали 1 мол.% $SrCl_2$ та 0,02 мол.% $EuCl_3$. Монокристал вирощували методом Бріджмена–Стокбаргера в відкачаній кварцовій ампулі. Після росту кристал для стимулювання процесів агрегатоутворення піддавали відпалу за температури T = 200 °C протягом трьох діб. Первинний контроль утворення в матриці NaCl включень чужорідної фази проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) JEOL JSM-T220A.

З'ясовано, що у випадку активування кристалів NaX домішками MeX_2 (1 моль.%) (Me = Sr, Ba) вже на стадії росту кристалів простежується утворення вкраплених мікрокристалів з хімічним складом, який відповідає хімічному складу домішки. Розмір переважної частини мікрокристалів є в межах 1-10 мкм (рис. 1). У разі співактивування даних систем люмінесцентними домішковими іонами Eu^{2+} додаванням у шихту EuX_2 (0,01 моль.%) у випадку ефективного утворення вкраплених мікрокристалів іони Eu^{2+} локалізуються, головно, у вкраплених мікрокристалах MeX_2, що чітко видно у спектрах люмінесценції (рис. 2). Серед досліджуваних систем на основі кристалічних матриць NaX найбільш ефективно утворення мікрокристалів типу MeX_2 (Me = Sr, Ba) спостерігають у матриці NaCl. У випадку переходу від хлоридів до бромідів і йодидів ефективність утворення мікрокристалів MeX_2 зменшується. Утворення вкраплених мікрокристалів з хімічним складом домішки простежується також у випадку, коли галоїдний іон домішки відрізняється від галоїду матриці, тобто є

агрегатування не тільки катіонів, а й аніонів, зокрема, у матриці NaI виявлено утворення вкраплених мікрокристалів $SrCl_2$.



а б

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні сколу кристала $NaCl–SrCl_2$(1 мол.%)–$EuCl_3$(0,02 мол.%) у режимах реєстрації вторинних електронів (а) та реєстрації катодолюмінесценції (б).

Особливо ефективно утворення вкраплених мікрокристалів у матрицях NaX зафіксовано у випадку додавання тривалентних іонів La^{3+}. У всіх досліджуваних системах NaX–LaX_3(1 моль%)–LnX_3 (0,01 моль%) (X = Cl, Br, I; Ln = Eu, Ce) спостерігали утворення вкраплених мікрокристалів типу LaX_3. У цьому разі люмінесцентні домішки Ce та Eu, як засвідчують спектрально-кінетичні дослідження, практично повністю локалізуються у вкраплених мікрокристалах.

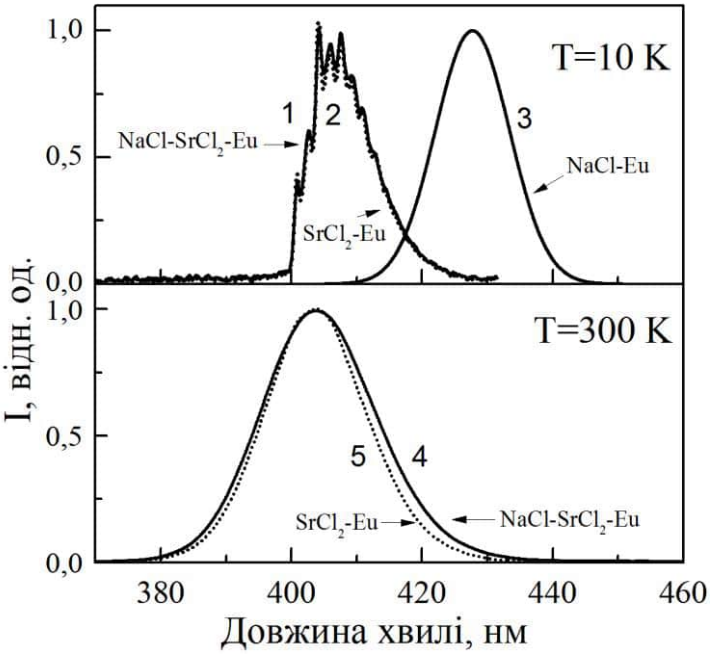


Рис. 2. Спектри люмінесценції кристалів $NaCl–SrCl_2$(1 мол.%)–$EuCl_3$(0,02 мол.%) (криві 1 і 4), $SrCl_2$–Eu(0,1 мол.%) (криві 2 і 5) за температури рідкого гелію та кімнатної і кристала NaCl–Eu (крива 3, T = 10 K) за умови збудження квантами синхротронного випромінювання із довжиною хвилі $\lambda_{зб}$=330 нм.

У кристалічній матриці CsI в разі додавання домішок MeI_2 (1 моль%) (Me= Ba, Ca, Sr) простежується утворення мікрокристалів потрійних сполук із хімічним складом, що містить як домішкові іони, так і іони матриці, зокрема, $CsBa_2I_5$, $CsCaI_3$, $CsSrI_3$. Люмінесцентні домішкові іони Eu^{2+} у таких системах локалізуються як у матриці CsI так і у вкраплених мікрофазах. У випадку додавання в матрицю CsI домішок $MeCl_2$ спостерігається утворення вкраплених мікрокристалів подвійних сполук з хімічним складом домішки. Люмінесцентні іони Eu^{2+} у цих

кристалах локалізуються переважно у вкраплених мікрокристалах. У таблиці 1 підсумовано результати досліджень фазоутворення у ряді кристалічних систем на основі матриць NaX та CsI, активованих галоїдами лужно-земельних металів MeX_2 і лантану LaX_3 та люмінесцентними домішками Eu^{2+} і Ce^{3+}.

Таблиця 1. Особливості фазоутворення у матрицях NaX та CsI

Матриця	Основна домішка	Люмінесцентна домішка	Виявлені мікрокристали	Характер входження люмінесцентної домішки Eu^{2+} або Ce^{3+} у вкраплені мікрокристали
NaCl	$SrCl_2$	Eu^{2+}	$SrCl_2$–Eu	Майже повне
NaCl	$BaCl_2$	Eu^{2+}	$BaCl_2$–Eu	Переважне
NaCl	$LaCl_3$	Ce^{3+}	$LaCl_3$–Ce	Майже повне
NaCl	$LaCl_3$	Eu^{2+}	$LaCl_3$–Eu^{2+}	Майже повне
NaBr	$SrBr_2$	Eu^{2+}	$SrBr_2$–Eu	Часткове
NaBr	$BaBr_2$	Eu^{2+}	$BaBr_2$–Eu	Слабке входження як і утворення мікрокристалів
NaBr	$LaBr_3$	Ce^{3+}	$LaBr_3$–Ce	Майже повне
NaI	LaI_3	Ce^{3+}	LaI_3–Ce	Майже повне
NaI	BaI_2	Eu^{2+}	Не виявлено	-
NaI	$BaCl_2$	Eu^{2+}	Незначне утворення неідентифікованої фази	Слабке
NaI	SrI_2	Eu^{2+}	Неідентифікована мікрофаза	Часткове
NaI	$SrCl_2$	Eu^{2+}	$SrCl_2$–Eu	Часткове
NaI	CaI_2	Eu^{2+}	CaI_2–Eu	Переважне
CsI	BaI_2	Eu^{2+}	Імовірно $CsBa_2I_5$–Eu	Часткове
CsI	CaI_2	Eu^{2+}	$CsCaI_3$–Eu	Часткове
CsI	SrI_2	Eu^{2+}	Досить імовірно $CsSrI_3$–Eu	Часткове
CsI	$SrCl_2$	Eu^{2+}	$SrCl_2$–Eu	Часткове
CsI	$BaCl_2$	Eu^{2+}	$BaCl_2$–Eu	Переважне

Агрегатизація домішкових іонів і, відповідно, утворення вкраплених мікрокристалів відбувається вже на етапі вирощування кристалів. Додатковий післяростовий відпал за порівняно низьких температур (~200 ^{o}C) підвищує ефективність утворення вкраплених мікрокристалів. Відпал систем за високих

температур (~600 °C) з подальшим швидким охолодженням до кімнатної температури призводить до часткового руйнування вкраплених мікрокристалів та переходу люмінесцентних домішок із вкраплених мікрокристалів у матрицю кристала. У цьому разі мікрокристали виявляють різну температурну стабільність, зокрема, мікрокристали $SrCl_2$–Eu, вкраплені у матриці NaCl, виявляють більшу стійкість до високотемпературного відпалу порівняно з вкрапленими мікрокристалами $BaCl_2$–Eu.

Структура спектрів випромінювання й кінетика загасання люмінесценції домішкових іонів Ce^{3+} та Eu^{2+} у вкраплених мікрокристалах подібні до таких показників у їхніх об'ємних аналогах. Люмінесценція домішкових іонів Ce^{3+} та Eu^{2+}, локалізованих у вкраплених мікрокристалах, у всіх досліджуваних системах зазнає збудження у разі поглинання квантів із енергією, що потрапляє в області внутрішньоцентрових $4f \rightarrow 5d$-переходів та власного поглинання вкраплених мікрокристалів. Збудження домішкових іонів фотоквантами з енергією, що потрапляє в область фундаментального поглинання матриць кристала (NaX чи CsI), є лише завдяки перепоглинанню іонами Ce^{3+} чи Eu^{2+} власного випромінювання матриць. Передавання енергії збудження від матриць NaX та CsI до вкраплених мікрокристалів міграцією екситонів або вільних носіїв заряду не простежується. Це видно з порівняння спектрів збудження люмінесценції матриці та системи з вкрапленими мікрокристалами (рис. 3).

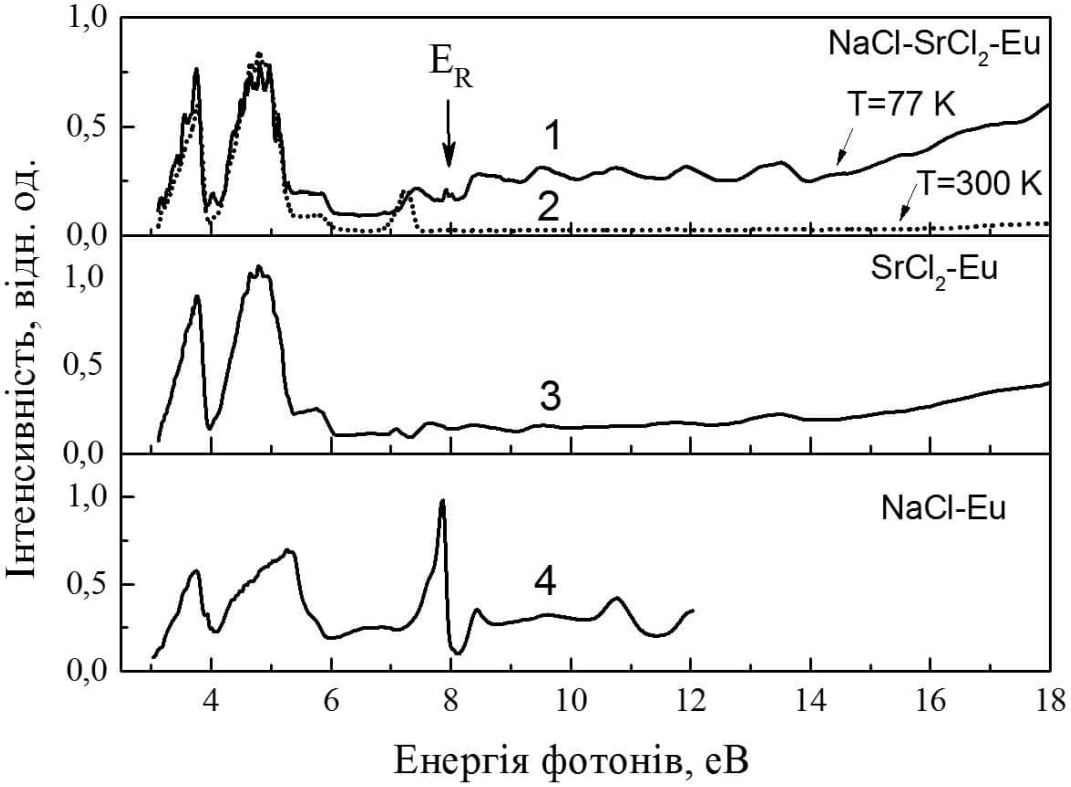


Рис. 3. Спектри збудження європієвої люмінесценції (λ_{max}=404 нм) у кристалах NaCl–$SrCl_2$–Eu при T = 8 K (1) і T = 300 K (2), $SrCl_2$ (3) і NaCl–Eu (4) при T = 8 K. Екситонний пік відбивання матриці NaCl показано стрілкою.

У випадку опромінення кристалічних систем з вкрапленими мікрокристалами рентгенівськими квантами ефективне збудження люмінесценції домішкових іонів, локалізованих у мікрокристалах, є лише тоді, коли вони перепоглинають власне випромінювання кристалічних матриць NaX чи CsI. За кімнатної температури, коли екситонне світіння матриць NaX практично погашене, збудження домішкової люмінесценції мікрокристалів виникає, головно, завдяки безпосередньому поглинанню рентгенівських квантів вкрапленими мікрокристалами або утвореними високоенергетичними носіями заряду матриці, однак основна частина енергії поглинутого рентгенівського випромінювання втрачається в матриці NaX. Це продемонстровано у системах NaX–LaX_3–Ce, де простежується різке наростання інтенсивності рентгено-люмінесценції в разі зменшення температури кристала, яке корелює зі зростанням інтенсивності випромінювання автолокалізованих екситонів матриці NaX.

Підсумовуючи результати досліджень вкраплених мікрокристалів у матрицях NaX та CsI слід відзначити, що практично в усіх випадках передавання енергії збудження від основної матриці до вкраплених мікрокристалів (чи безпосередньо до люмінесцентних домішок, локалізованих у них) відбувається лише внаслідок перепоглинання власного світіння основної матриці. Тобто за кімнатної температури, якщо власне світіння матриці погашене, як у NaX, люмінесцентні домішки, локалізовані в мікрокристалах, практично не зазнають збудження рентгенівським випромінюванням. Це суттєвий недолік описаних систем, який не дає змоги пропонувати їхнє використання як детекторів іонізуючого випромінювання. Водночас ці матеріали, які містять два види кристалічних фаз із різною валентністю катіонів, можна використати як люмінесцентні матеріали, зокрема, у випадках, коли матеріал потрібно активувати двома люмінесцентними домішками різної валентності. Це суттєво розширює можливості інженерії люмінесцентних матеріалів з використанням галоїдних сполук. Крім того, розуміння процесів агрегатизації домішок у таких популярних сцинтиляційних матеріалах, як NaI та CsI, необхідне для свідомої модифікації та поліпшення їхніх сцинтиляційних властивостей, адже низку завдань, які пов’язані з вирощуванням цих кристалів високої якості з рівномірним розподілом домішок та без кисневих центрів, вирішують, зокрема, за допомогою співлегування. Також зазначимо, що у випадку утворення вкраплених мікрокристалів у лужно-галоїдних матрицях практично неможливо контролювати їхні розміри, що не дає змоги досліджувати можливі розмірні ефекти, тому подальша частина роботи стосуватиметься порошкових зразків нано- та мікрокристалів, які можна отримати низькотемпературними хімічними методами.

У **другому розділі** наведено результати досліджень особливостей люмінесценції автолокалізованих екситонів за умови оптичного та рентгенівського збудження в наночастинках CaF_2 і SrF_2 різного розміру.

Наночастинки MeF_2 синтезували методом осадження з використанням водно-спиртових розчинів $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ та NH_4F (або KF). Отримані після синтезу наночастинки мали найменший із необхідного нам ряду розмір. Для отримання наночастинок з більшими розмірами їх піддавали температурному відпалу протягом 2 год. за температур 200, 400, 600, 800, 1000 ºС). Структуру та розміри отриманих наночастинок досліджували за допомогою методів рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра STOE STADI P. У такий спосіб отримували ряди наночастинок MeF_2 з різним середнім розміром зерна у діапазоні 20–140 нм. Спектри люмінесценції наночастинок MeF_2 різного розміру виявляють структуру, аналогічну до монокристалів (рис. 4).

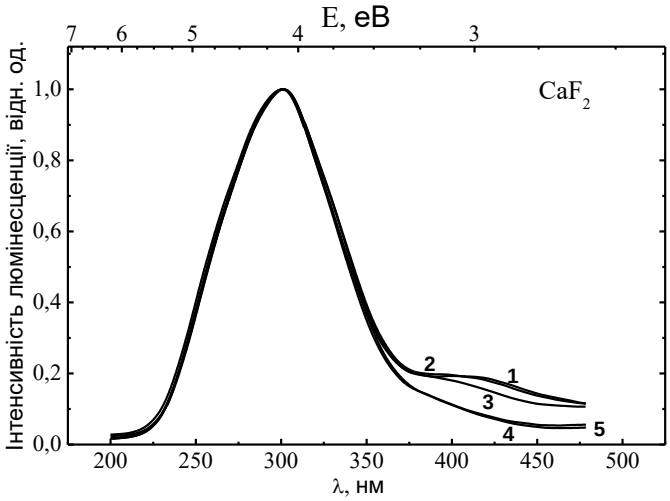


Рис. 4. Нормовані спектри люмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за умови збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією $h\nu_{зб}$ = 11.25 еВ. Розміри наночастинок, нм: 20 (1); 37 (2), 50 (3); 60 (4); 140 (5). T = 300 K.

З'ясовано, що люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2 і SrF_2 суттєво залежать від їхніх розмірів. У випадку прямого оптичного створення екситонів зміни люмінесцентних параметрів зі зменшенням розмірів наночастинок визначені щораз більшою роллю поверхні та поверхневих дефектів, взаємодія з якими автолокалізованих екситонів приводить до безвипромінювальних втрат енергії збудження. У разі високоенергетичного збудження, окрім безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів унаслідок взаємодії з поверхневими дефектами, важливу роль у наночастинках малого розміру відіграють втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Це добре видно зі зміни спектрів збудження люмінесценції в разі зменшення розмірів наночастинок. Інтенсивність власної люмінесценції наночастинок CaF_2 і SrF_2 виявляє різну залежність від їхнього розміру для різних енергій збуджувальних фотоквантів (рис. 5). Так, інтенсивність власної люмінесценції є найменш чутливою до зміни розмірів наночастинок за умови збудження квантами з енергією $h\nu < E_g$. Найбільш різка залежність інтенсивності екситонної люмінесценції простежується в разі збудження в низькоенергетичній ділянці зона-зонного поглинання $E_g < h\nu < 2E_g$, де утворення екситонів відбувається з вільних електронів і дірок після завершення процесу їхньої термалізації. Тут різке зменшення інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок зумовлене втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду у наночастинках малих розмірів. Основним параметром, що визначає міграційні

втрати, є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Якщо довжина термалізації електронів є сумірною чи перевищує розмір наночастинки, електрони, утворенні внаслідок поглинання збуджувального світла, з великою імовірністю досягають поверхні наночастинок, не створюючи екситонних збуджень у їхньому об'ємі. Це призводить до різкого зменшення інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції у наночастинках малого розміру.

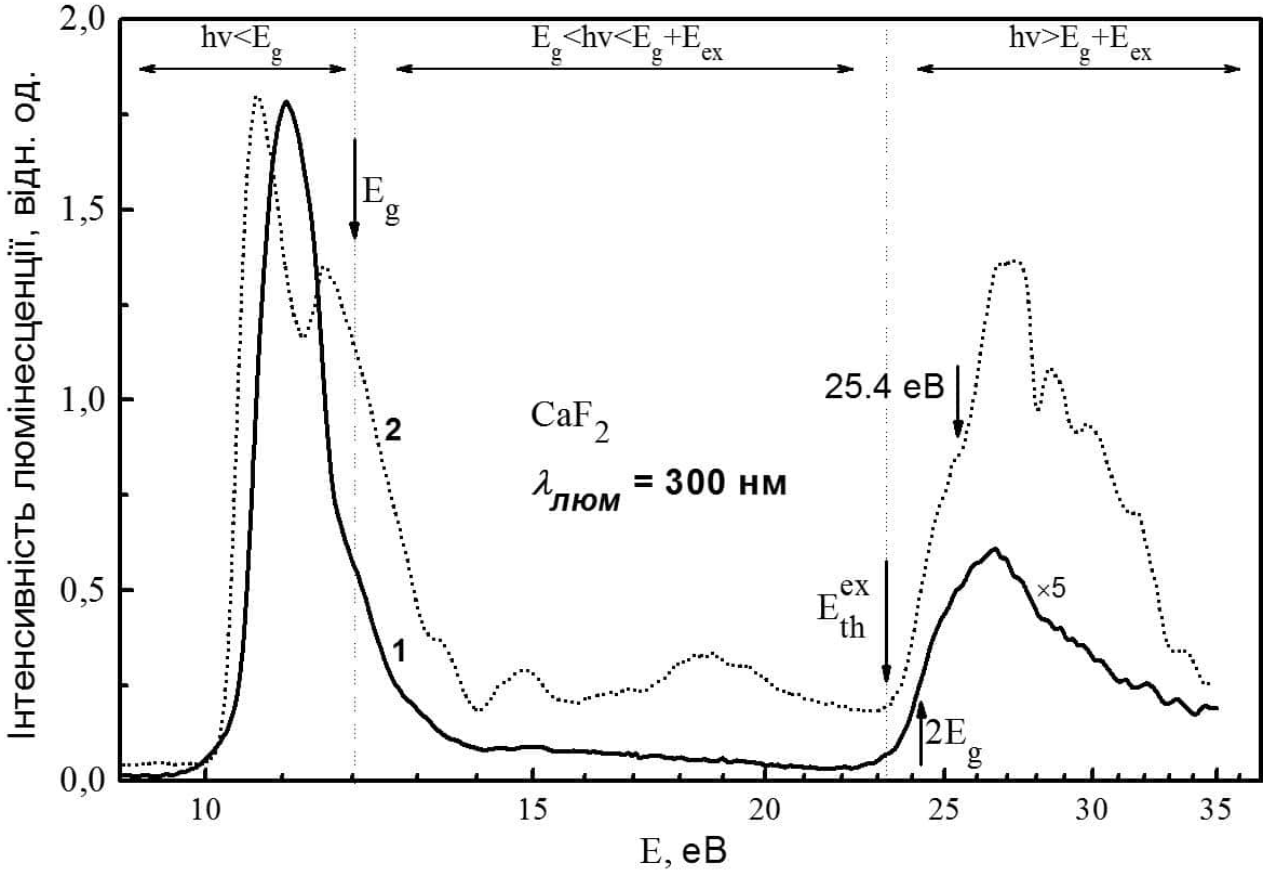


Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) для наночастинок CaF_2 із розмірами 20 (крива 1) та 140 нм (крива 2), нормовані за максимумом. T = 300 K.

Процеси фотонного помноження у наночастинках CaF_2 і SrF_2 відбуваються за двома механізмами: з утворенням вторинних екситонів та вторинних електрон-діркових пар. Темп зменшення інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів зі зменшенням розмірів наночастинок за умови фотозбудження квантами з енергією $h\nu > (E_g+E_{exc})$ є проміжним між випадками прямого оптичного створення екситонів та рекомбінаційного низькоенергетичними електрон-дірковими парами.

У наночастинках CaF_2 і SrF_2 найменших із досліджуваних розмірів, на противагу аналогічним об'ємним кристалам, де фотонне помноження відбувається з утворенням вторинних екситонів та вторинних електрон-діркових пар, основним механізмом помноження електронних збуджень є екситонний.

У випадку збудження наночастинок CaF_2 і SrF_2 квантами рентгенівського випромінювання також простежується різке зменшення інтенсивності люмінесценції в разі зменшення розмірів наночастинок, темп якого корелює з такою залежністю для випадку низькоенергетичного зона-зонного збудження $E_g < h\nu < 2E_g$ (рис. 6). Тоді як інтенсивність рентгенолюмінесценції в разі переходу від великих до малих наночастинок зменшується на порядки, скорочення кінетики загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів не є таким суттєвим, зокрема, у CaF_2 константа загасання змінюється в діапазоні 1,2–0,7 мкс зі зменшенням розміру наночастинок від 140 до 20 нм (рис. 7). Це є доказом того, що основні втрати енергії збудження в наночастинках малого розміру у випадку рентгенолюмінесценції виникають на етапі міграції вільних носіїв заряду.

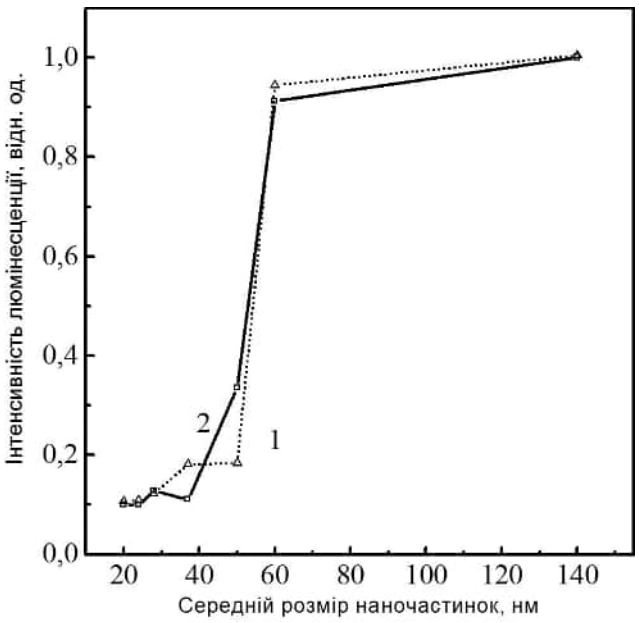


Рис. 6. Залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2 для випадку зона-зонного фотозбудження ($h\nu_{зб}$ = 16 еВ) (1) та рентгенівського збудження (2).

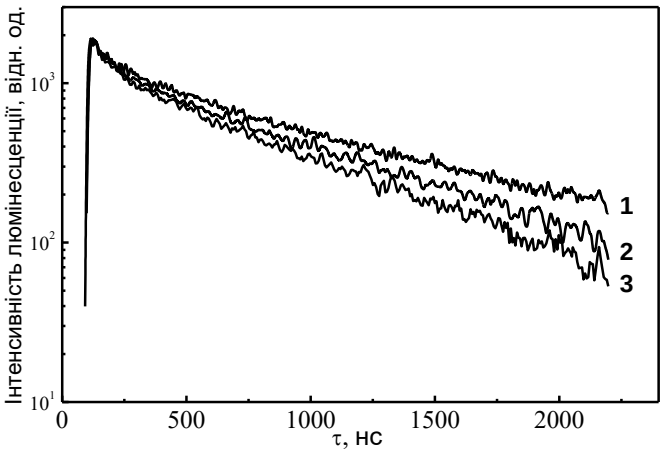


Рис. 7. Криві кінетики загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) у наночастинках CaF_2 різного розміру у разі збудження рентгенівськими квантами. Розміри наночастинок, нм: 140 (1); 37 (2), 20 (3). T = 300 K.

Ще одним видом власної люмінесценції кристалів є остовно-валентна люмінесценція (ОВЛ). Оскільки ОВЛ виявляє дуже малі часи загасання люмінесценції (субнаносекундного діапазону), то кристали, яким вона властива, використовують як надшвидкісні сцинтилятори. Кристали BaF_2 мають за кімнатної температури як люмінесценцію автолокалізованих екситонів, так і остовно-валентну люмінесценцію, тому дослідження власної люмінесценції наночастинок BaF_2 надає унікальну можливість порівняти особливості впливу їхніх розмірів на різні види власної люмінесценції. Особливо цікаво це зробити

для випадку рентгенівського збудження, оскільки на етапі релаксації вільних носіїв заряду для ОВЛ визначальними будуть процеси релаксації дірок, а не електронів, як у випадку люмінесценції автолокалізованих екситонів. Це зумовлено тим, що остовно-валентна люмінесценція виникає у випадку створення дірок у найближчій до валентної остовній зоні. У разі утворення така дірка релаксує до вершини остовної зони за час порядку 10^{-12} с і якщо матеріал задовольняє умови виникнення остовно-валентної люмінесценції, рекомбінує з будь-яким електроном валентної зони. Отже, остовно-валентна люмінесценція не залежить від особливостей релаксації електронів, а визначена лише поведінкою остовних дірок. У **третьому розділі** наведено результати досліджень особливостей люмінесценції автолокалізованих екситонів та остовно-валентної люмінесценції за умови оптичного й рентгенівського збудження в наночастинках BaF_2 різного розміру.

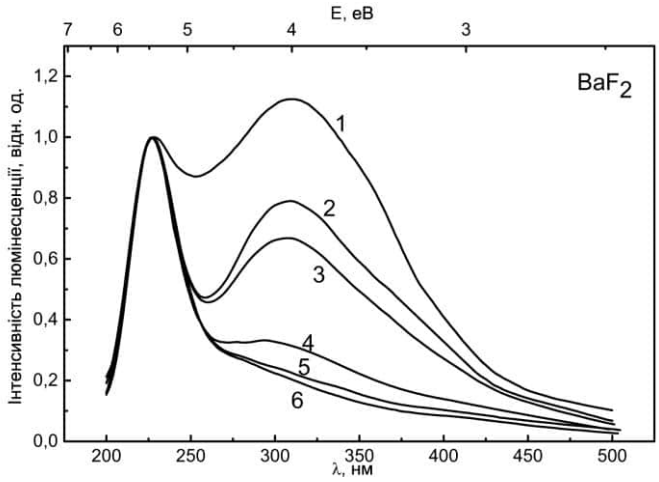


Рис. 8. Вплив розмірів наночастинок BaF_2 на їхню люмінесценцію у разі фотозбудження квантами з енергією $h\nu$ = 18,8 еВ. Спектри пронормовано за максимумом інтенсивності смуги ОВЛ. Крива 1 – спектр люмінесценції монокристала BaF_2. Розміри наночастинок, нм: 113 (2); 78 (3); 58 (4); 32 (5) та 20 (6). T = 300 К.

Визначено закономірності випромінювальної релаксації високоенергетичного електронного збудження в наночастинках BaF_2 різних розмірів. Зі зменшенням розмірів наночастинок простежується суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів. Закономірності зменшення інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів для різних енергій збуджувальних квантів є такими ж, як і у наночастинках CaF_2 і SrF_2.

Інтенсивність остовно-валентної люмінесценції в наночастинках BaF_2 (смуга випромінювання – 225 нм, рис. 8) у разі фотозбудження квантами синхротронного випромінювання значно менше залежить від розмірів наночастинок порівняно з інтенсивністю випромінювання автолокалізованих екситонів: тоді як світіння автолокалізованих екситонів при переході від найбільших із досліджуваних наночастинок (140 нм) до найменших (20 нм) зменшується у шість разів, інтенсивність остовно-валентної люмінесценції зменшується лише на 30 % (рис. 9). Це спричинене меншою чутливістю остовно-валентної люмінесценції до щораз більшої ролі поверхні зі зменшенням розмірів наночастинок, оскільки гасіння ОВЛ може бути спричинене міграцією остовних дірок до поверхні, для яких характерна довжина міграції становить 1,5–7,0 нм, що менше від розмірів досліджуваних наночастинок.

У випадку збудження наночастинок BaF_2 квантами рентгенівського випромінювання різке зменшення інтенсивності люмінесценції (на порядок) зі зменшенням розмірів наночастинок від 115 до 20 нм зафіксовано лише для люмінесценції автолокалізованих екситонів, інтенсивність остовно-валентної люмінесценції зменшується лише на 25 % (рис. 10), що корелює з таким значенням для випадку фотозбудження. Час загасання рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів у разі переходу від монокристала до наночастинок з середнім розміром 20 нм скорочується незначно – від $\tau = 620$ нс до $\tau = 520$ нс.

Відмінність залежності від розміру наночастинок остовно-валентної люмінесценції та люмінесценції автолокалізованих екситонів може мати практичне використання. Оскільки BaF_2 використовують як надшвидкий сцинтилятор (за умови реєстрації лише ОВЛ), то зрозуміло, що інтенсивне світіння автолокалізованих екситонів, яке виявляє константу загасання люмінесценції порядку мікросекунди, є небажаним. Існує чимало досліджень у яких зроблено спробу погасити світіння АЛЕ в кристалах BaF_2, зокрема через уведення домішок. Як бачимо з досліджень наночастинок BaF_2, зробити крок у цьому напрямі можна, формуючи об'ємний сцинтиляційний матеріал з наночастинок BaF_2 малого розміру, позаяк у них сильно погашене світіння автолокалізованих екситонів, а остовно-валентна люмінесценція відрізняється за інтенсивністю від об'ємних аналогів незначно. Для цього можна, наприклад, використати

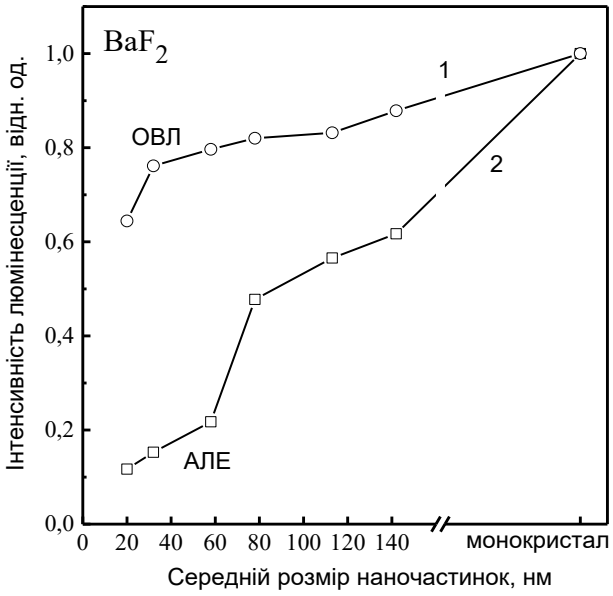


Рис. 9. Залежності інтенсивностей остовно-валентної люмінесценції (1) та люмінесценції автолокалізованих екситонів (2) від розміру наночастинок BaF_2 для енергії збуджувальних квантів hν = 18,8 еВ.

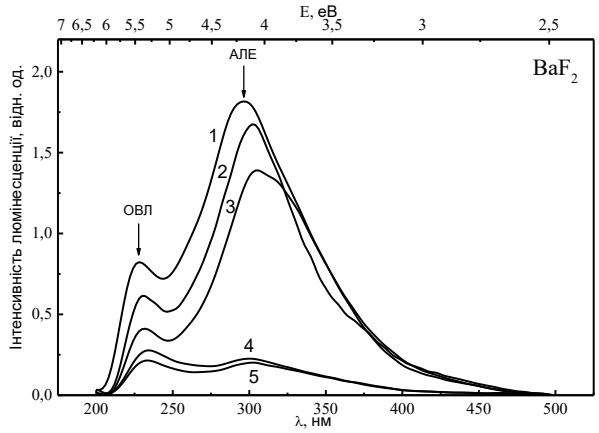


Рис. 10. Спектри люмінесценції монокристала (1) та наночастинок BaF_2 у разі рентгенівського збудження. Розміри наночастинок, нм: 115 (2), 88 (3), 32 (4), 20 (5). $T = 300$ K. Для чіткого виділення смуги ОВЛ спектри отримано із використанням методики вимірювання з часовим розділенням, де реєстрували лише кванти люмінесценції, що виникали не пізніше ніж через 50 нс після імпульсу збудження.

кераміку, отриману пресуванням нанопорошку BaF_2. Холодне пресування не повинно привести до зростання розмірів зерен кераміки, що дасть змогу отримати об'ємний матеріал, який матиме люмінесцентні властивості, притаманні наночастинкам, у яких випромінювання автолокалізованих екситонів сильно погашене. Нанокераміку на основі BaF_2 можна застосовувати як часовий репер для вимірювань у схемах, що використовують метод лічення одиничних квантів чи як швидкодіючий сцинтилятор для реєстрації потоків високоенергетичних частинок високої інтенсивності.

У **четвертому і п'ятому** розділах наведено результати досліджень особливостей домішкової люмінесценції за умови оптичного та рентгенівського збудження у наночастинках $LnPO_4$–Pr, $LnPO_4$–Eu та $LnPO_4$–Pr,Ce різного розміру Ln = (La, Lu).

Для синтезу наночастинок обрано матриці $LnPO_4$ (La, Lu), які добре підходять для активування зазначеними рідкісноземельними елементами завдяки наявності тривалентних іонів Ln^{3+}, які заміщуватимуть домішки Eu^{3+}, Ce^{3+} та Pr^{3+}. Вибір $LaPO_4$ як матриці для синтезу активованих наночастинок зумовлений його широким використанням як основи люмінофорів для ламп денного світла. Зокрема, $LaPO_4$–Ce, який має люмінесценцію в ділянці 320 нм, є одним із найбільше використовуваних люмінофорів для люмінесцентних ламп ультрафіолетового діапазону косметичного й медичного призначення, а $LaPO_4$–Ce,Tb є одним з найбільш популярних люмінофорів зеленого світіння для ламп денного світла. Матрицю $LuPO_4$ обрано для порівняння з $LaPO_4$ як подібну за хімічним складом. Крім того, заміна іона La^{3+} на Lu^{3+} збільшує ефективне Z матриці, що поліпшує поглинання рентгенівських чи гамма-квантів. Це може бути цікаво у випадку можливого використання таких наночастинок як наносцинтиляторів чи компонент наноструктурованих об'ємних сцинтиляційних матеріалів.

Розгляд люмінесцентних властивостей домішкових іонів Eu^{3+}, Ce^{3+} та Pr^{3+} дає змогу вивчити особливості двох видів рекомбінаційної люмінесценції наночастинок: електронної (для випадку Pr^{3+} та Ce^{3+}) і діркової (для Eu^{3+}). У випадку електронної рекомбінаційної люмінесценції, утворені внаслідок зона-зонного збудження вільні носії заряду зазнають захоплення домішковим центром у такий спосіб: спочатку на домішці локалізується дірка (домішковий іон переходить у стан Re^{4+}), пізніше рекомбінує електрон (переводячи домішковий іон у Re^{3+} в збудженому стані). У разі діркової рекомбінаційної люмінесценції навпаки – першим на домішковому іоні зазнає захоплення електрон, а пізніше – дірка. Відмінності в рухливості електронів та дірок можуть спричинити відмінності в залежностях інтенсивностей електронної та діркової рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок.

Наночастинки $LnPO_4$–Eu синтезовано за допомогою методу гомогенної нуклеації з водного розчину солей. Для отримання ряду наночастинок за розмірами використовували відпал за різних температурах. Для наночастинок на основі $LaPO_4$ отримано ряд за розмірами в діапазоні 8–90 нм, а для $LuPO_4$ – у діапазоні 5–35 нм.

Спектри люмінесценції $LaPO_4$–Eu виявляють різну структуру за різних розмірів наночастинок (рис. 11). Зміна структури розщеплення смуг 4*f*-4*f*-люмінесценції іонів європію у $LaPO_4$–Eu в разі переходу від наночастинок малого розміру (8–16 нм) до більших (35–90 нм) свідчить про різну симетрію кристалічної ґратки наночастинок різних розмірів – гексагональну в малих наночастинках і моноклінну в більших. За скороченням кінетики загасання 4*f*-4*f*-люмінесценції іонів Eu^{3+} у разі зменшення розмірів наночастинок $LaPO_4$–Eu зафіксовано наявність гасіння європієвих центрів унаслідок безвипромінювальних переходів зі збуджених станів домішок на стани поверхневих дефектів.

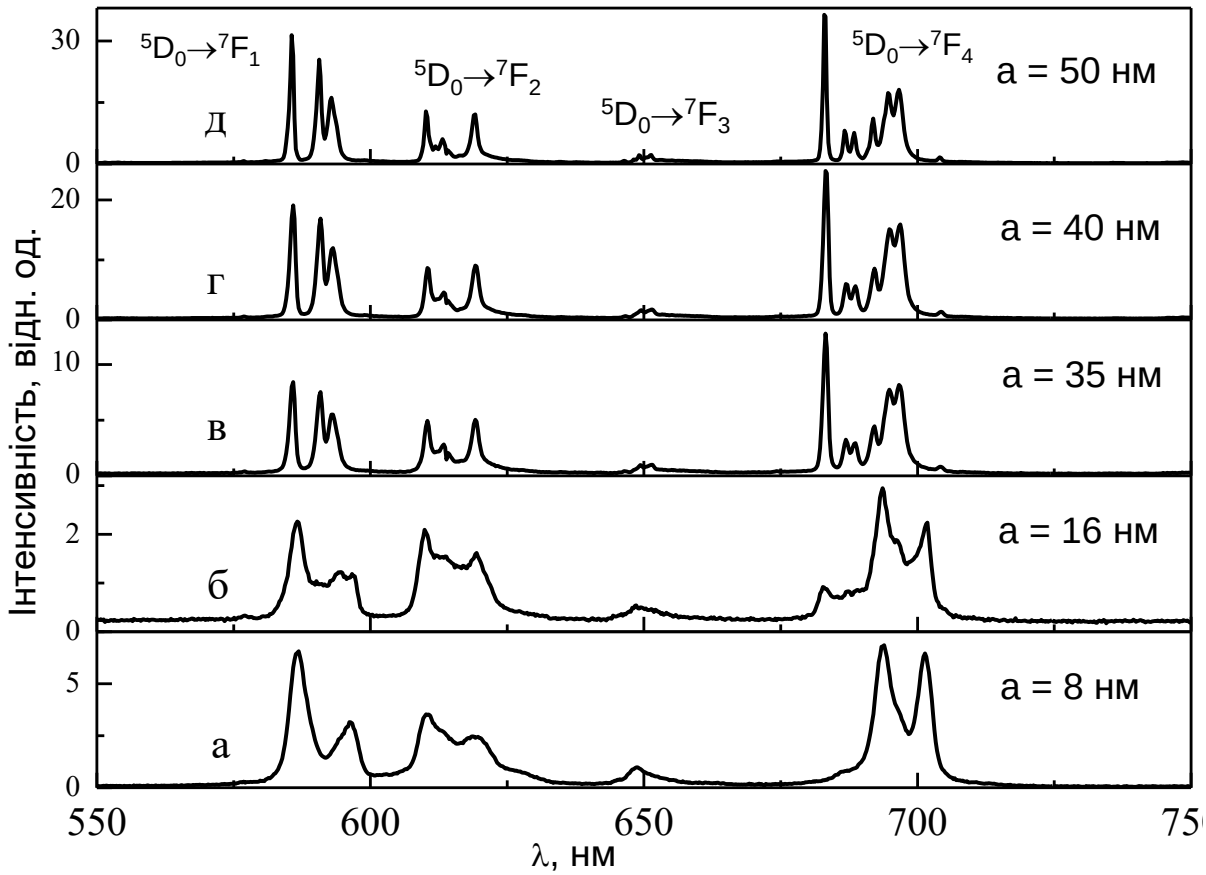


Рис. 11. Спектри люмінесценції домішкових іонів європію у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру в разі фотозбудження в смузі поглинання з перенесенням заряду $\lambda_{збуд}$ = 245нм. T = 8 K.

Структура спектрів збудження люмінесценції моноклінних наночастинок $LaPO_4$–Eu відтворює таку структуру для відповідних мікрокристалів (рис. 12). У спектрах простежуються смуга з перенесенням заряду, смуга біляактиваторного екситона та пороги фотонного помноження, спричинені процесами електронного розсіювання з утворенням (а) вторинних переходів із перенесенням заряду, (б) вторинних екситонів та (в) вторинних електрон-діркових пар. У наночастинках малого розміру з гексагональною симетрією ґратки смуга фотонного помноження формується, головно, процесами з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду. У наночастинках $LaPO_4$–Eu

інтенсивність люмінесценції є найменш чутливою до зменшення їхніх розмірів за умови збудження в смугах з перенесенням заряду та екситонного поглинання.

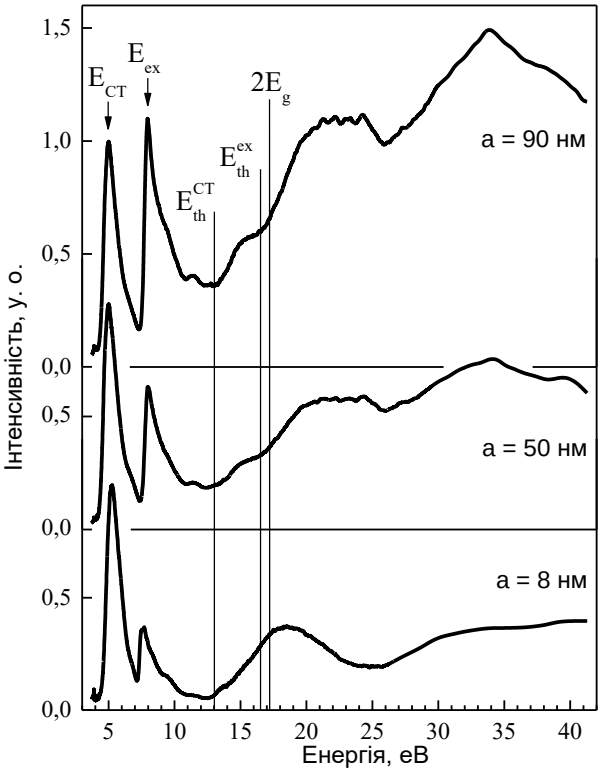


Рис. 12. Спектри збудження люмінесценції домішкових іонів Eu^{3+} ($\lambda_{люм}$ = 597 нм) у наночастнках $LaPO_4$–Eu різного розміру. T = 300 K

У спектрах наночастинок $LaPO_4$–Pr із моноклинною симетрією кристалічної ґратки за низьких температур (10 K) співіснують смуги 5*d*-4*f* та 4*f*-4*f* люмінесценції, за кімнатної температури в ультрафіолетовій частині спектра випромінювання іонів празеодиму виявляє лише 5*d*-4*f* люмінесценцію. Для наночастинок $LaPO_4$–Pr, що мають гексагональну симетрію, в усьому досліджуваному діапазоні температур (10–300 K) спектр люмінесценції іонів Pr^{3+} в ультрафіолетовій ділянці спектра містить лише смуги 5*d*-4*f*. Це означає, що рівень $^1S_0$ у цих наночастинках розташовано вище дна 5*d*-зони іонів празеодиму. Кінетика загасання міжконфігураційної люмінесценції іонів Pr^{3+} за умови внутрішньоцентрового збудження в наночастинках $LaPO_4$–Pr, окрім компоненти, що відповідає радіаційному часу життя празеодиму у збудженому 5*d*-стані, виявляє ще коротшу компоненту, внесок якої зростає зі зменшенням розмірів наночастинок. Це зумовлене гасінням люмінесценції іонів Pr^{3+} внаслідок їхньої взаємодії з поверхневими дефектами. У разі рекомбінаційного збудження крива загасання люмінесценції Pr^{3+}-центрів виявляє також довготривалу компоненту ($\tau > 5$ мкс), зумовлену наявністю в наночастинках глибоких пасток для носіїв заряду.

Інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr залежить від їхнього розміру та енергетичної ділянки збудження. Найменше зниження інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок простежується у випадку внутрішньоцентрового збудження іонів празеодиму, проміжну залежність від розмірів інтенсивність виявляє за умови збудження в області фотонного помноження, найбільш суттєва залежність зафіксована в разі збудження в області низькоенергетичних зона-зонних переходів.

Доведено наявність ефективного перенесення енергії між іонами празеодиму та церію в наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce. За зміною константи загасання внутрішньоцентрової люмінесценції іонів Pr^{3+} від 10,3 до 2,6 нс унаслідок співактивації іонами церію виявлено, що механізм перенесення енергії є безвипромінювальним. Ефективність безвипромінювального перенесення

енергії між іонами Pr^{3+} та Ce^{3+} становить близько 77 % і майже не залежить від розміру наночастинок.

З'ясовано, що для наночастинок $LaPO_4$–Pr і $LaPO_4$–Eu, які мають домішкову люмінесценцію, залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від їхнього розміру визначена, головно, втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Це добре видно з порівняння залежностей інтенсивності люмінесценції в разі внутрішньоцентрового та рекомбінаційного збудження (рис. 13). Різка залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів накладає обмеження на розміри наночастинок, які можна використовувати як наносцинтилятори. У випадку матриці $LaPO_4$ найменший розмір наночастинок, які ще виявляють помітну інтенсивність рентгенолюмінесценції, можна оцінити як 40 нм.

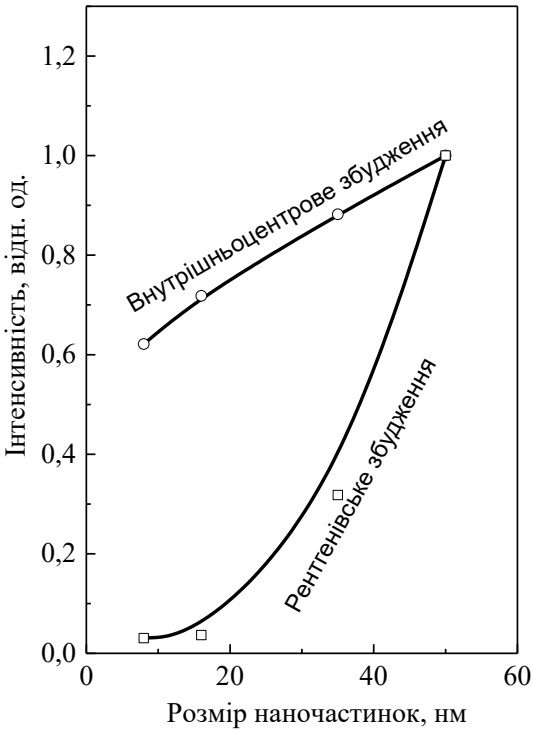


Рис. 13. Порівняння залежностей інтенсивності люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr за умови рентгенівського та фотозбудження в області внутрішньоцентрового поглинання. T = 300 К.

Отримані в ході досліджень наночастинок $LaPO_4$–RE (RE = Pr, Eu) відомості про вплив розміру частинок на домішкову люмінесценцію за різних механізмів її збудження з метою узагальнення вивчали на наночастинках $LuPO_4$–RE (RE = Eu, Pr, Ce). На відміну від $LaPO_4$–RE наночастинки $LuPO_4$–RE, відпалені за різних температур, виявляють однакову симетрію кристалічної ґратки, що дозволяє виключити вплив гратки на залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок.

Структура спектрів люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu є однаковою для наночастинок з розмірами в діапазоні 5–35 нм. Смуги люмінесценції найменших наночастинок виявляють спектральне уширення, спричинене флуктуаціями кристалічного поля. Спектри збудження люмінесценції іонів європію виявляють смугу з перенесенням заряду, смугу внутрішньоцентрового 4*f*-5*d*-поглинання, смугу оптичного створення автолокалізованих екситонів та пороги фотонного помноження, які відображають процеси електрон-електронного розсіювання з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду, вторинних екситонів та вторинних електрон-діркових пар.

Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr в ультрафіолетовому діапазоні виявляють лише смуги міжконфігураційних електронних 5*d*-4*f*-переходів, що свідчить про розташування стану $^1S_0$ вище від дна 5*d*-станів в

іонах Pr^{3+}. У найменших із досліджуваних наночастинок $LuPO_4$–Pr із розмірами < 5 нм переважна більшість домішкових іонів локалізована на їхній поверхні. Процеси помноження електронних збуджень у наночастинках $LuPO_4$–Pr відбуваються за механізмом утворення вторинних електрон-діркових пар.

У наночастинках $LuPO_4$–Ce виявлено суттєві зміни люмінесцентних властивостей зі зменшенням розміру в діапазоні 35–5 нм. Наночастинки з середнім розміром 35 нм виявляють люмінесцентно-кінетичні параметри, подібні до їхніх об'ємних аналогів. Зі зменшенням розмірів наночастинок до 12 нм простежується локалізація домішкових іонів на поверхні наночастинок.

Доведено наявність безвипромінювального передавання енергії збудження між домішковими іонами празеодиму та церію у наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce. Ефективність передавання енергії в системі $LuPO_4$–Pr,Ce є меншою (близько 35 %) порівняно з наночастинками $LaPO_4$–Pr,Ce, що зумовлено процесами сегрегації домішок на поверхні наночастинок $LuPO_4$.

Інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $LuPO_4$-Ln (Ln = Eu, Ce, Pr) виявляє загальну тенденцію до зменшення зі зменшенням розмірів наночастинок, при цьому темп зменшення є різним для різних ділянок збудження. Інтенсивність люмінесценції є найменш чутливою до розмірів наночастинок у разі збудження в області смуги поглинання з перенесенням заряду та в області внутрішньоцентрового поглинання. Найзначніше зменшення інтенсивності зі зменшенням розмірів наночастинок зафіксовано для випадку збудження в області низькоенергетичних зона-зонних переходів.

У наночастинках малого розміру діркова рекомбінаційна люмінесценція, яка є у $LuPO_4$–Eu, стійкіша щодо зменшення розмірів наночастинок порівняно з електронною рекомбінаційною люмінесценцією наночастинок $LuPO_4$–Pr. Причиною цього є більша рухливість електронів порівняно з дірками.

Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок $LuPO_4$-Ln (Ln = Eu, Pr, Ce) від їхнього розміру у випадку рентгенівського збудження має пороговий характер, у разі переходу від найбільших із досліджуваних наночастинок (35 нм) до найменших (5 нм) вона зменшується більш ніж на два порядки. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції корелює з залежністю для випадку фотозбудження в області низькоенергетичних зона-зонних переходів і визначена втратами енергії на етапі міграції вільних носіїв заряду.

Для підтвердження висловленої у роботі гіпотези про те, що визначальним для інтенсивності рентгенолюмінесценції є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок, у **шостому розділі** виконано моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок.

Поглинання кванта рентгенівського випромінювання твердими тілами відбувається за механізмом фотоефекту, тобто в підсумку утворюється високоенергетичний електрон, кінетична енергія якого становить різницю енергій поглинутого кванта та енергії іонізації іона, яка залежить від оболонки, з якої вибитий первинний фотоелектрон. Далі первинні фотоелектрони розмінюють кінетичну енергію внаслідок електрон-електронного розсіювання, утворюючи в зоні провідності вторинні електрони (електрон-діркові пари) або

плазмони, які, відповідно, розпадаються з утворенням електрон-діркових пар. Такий процес помноження електронних збуджень відбуватиметься доти, доки кінетична енергія всіх електронів, які опинились у зоні провідності, не стане меншою від E_g. Електрони з кінетичною енергією $E_k<E_g$ (вторинні електрони) не здатні утворювати нові електронні збудження і їхня подальша релаксація відбувається внаслідок процесу електрон-фононного розсіювання – термалізації. При цьому в ході релаксації енергії електрон-електронним та електрон-фононним розсіюванням, електрони можуть досягати поверхні наночастинок або покидати їх, не роблячи внеску у люмінесценцію. Тому для оцінки інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок потрібно розрахувати частку електронів, які після термалізації залишаються в об'ємі наночастинок і здатні збудити люмінесцентні центри. Для оцінки цієї частки електронів необхідно мати розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації.

Оскільки довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії вторинного електрона, то для розрахунку розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації потрібно отримати розподіл вторинних електронів за їхніми кінетичними енергіями. Кінетична енергія вторинних електронів є в діапазоні [0, E_g]. Однак розподіл електронів за енергіями в межах цього діапазону не є рівномірним. Частка електронів, що утворились у процесі розмінювання енергії первинного фотоелектрона, з малими кінетичними енергіями є більшою. Нерівномірність розподілу спричинена особливостями електрон-електронного розсіювання на кінцевому етапі процесу, коли розсіювання зазнають електрони, кінетична енергія яких незначно перевищує ширину забороненої зони матеріалу E_g. Для отримання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями виконували моделювання методом Монте-Карло, у якому розглядали процес розмінювання енергії збудження електронами внаслідок електрон-електронного розсіювання. Розподіл кінетичної енергії між електроном, що зазнає розсіювання, та електроном, на якому відбувається розсіювання, вибирали випадково з урахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності. Зокрема, імовірність вибивання електрона валентної зони з певного енергетичного стану визначена густиною електронних станів у валентній зоні (рис. 14), а імовірність отримання вторинним електроном певної кінетичної енергії – густиною електронних станів у зоні провідності.

Урахування в процесі моделювання густини електронних станів валентної зони та зони провідності (див. рис. 14) привносить у розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями структуру. Крива 1 отримана за таких параметрів: енергія поглинутих рентгенівських квантів – 20 кеВ (середня енергія рентгенівських квантів для джерела, яке використовували в експериментах), ширина забороненої зони $LaPO_4$ E_g = 8,5 еВ, ширина валентної зони ΔE_v = 7,5 еВ.

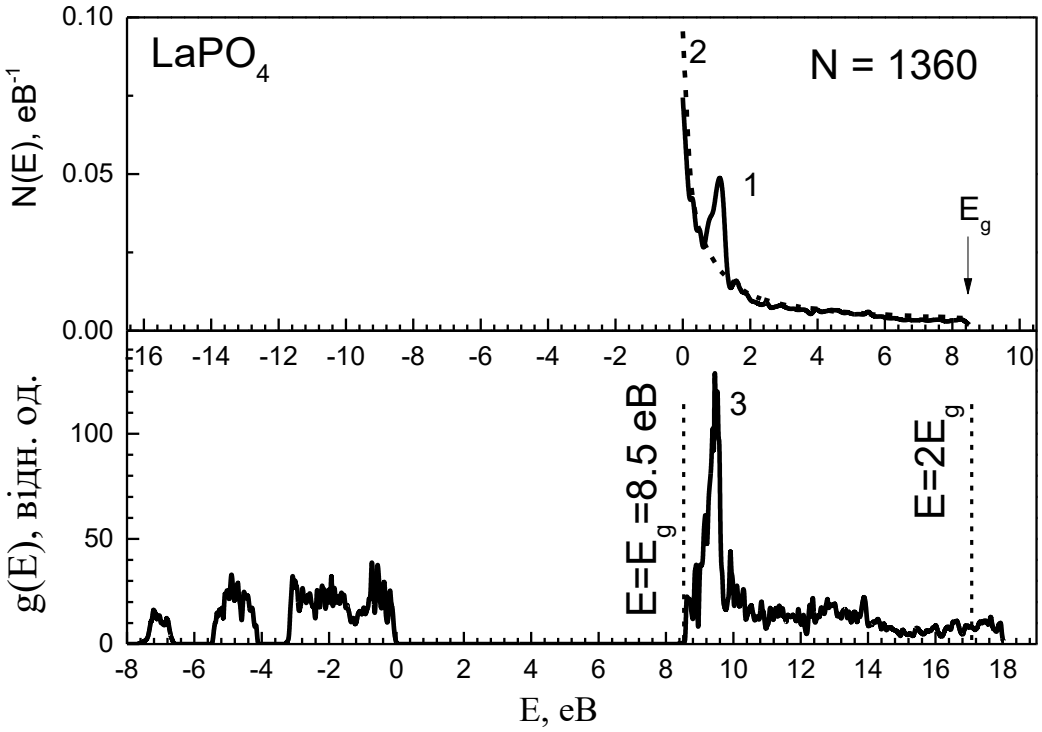


Рис. 14. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями для кристала $LaPO_4$ з урахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (крива 1). Для порівняння наведено розподіл, розрахований для випадку рівномірної густини електронних станів (крива 2). Крива 3 – густина електронних станів валентної зони та зони провідності $LaPO_4$; N – кількість вторинних електронів, утворених унаслідок поглинання кванта з енергією 20 кеВ.

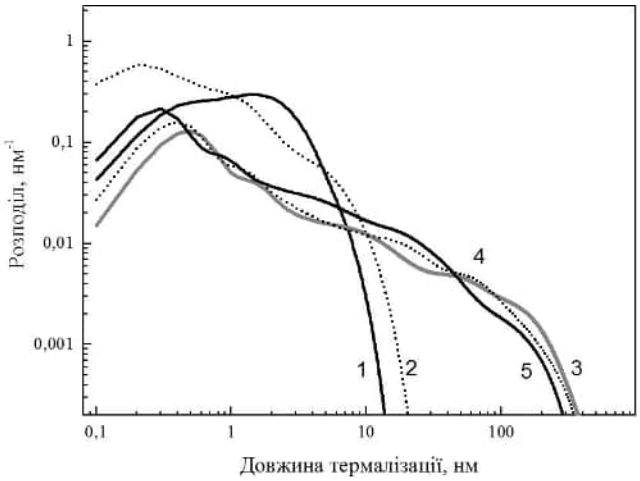


Рис. 15. Розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації для кристалів $LaPO_4$ (1), $LuPO_4$ (2), BaF_2 (3), SrF_2 (4), CaF_2 (5).

Із розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями розраховано розподіл за довжинами термалізації. Цей розподіл для фосфатів містить суттєво менші значення довжин термалізації порівняно з фторидами (рис. 15). Такий результат очікуваний, оскільки як енергії оптичних фононів, так і оцінені ефективні маси електронів у цих матеріалах є значно більшими. Для фторидів, як бачимо з рис. 15, довжина термалізації електронів зростає у ряді $CaF_2 \rightarrow SrF_2 \rightarrow BaF_2$. Серед досліджуваних фосфатів меншою довжина термалізації є у матеріалі $LuPO_4$, оскільки в його розподілі вторинних електронів за довжинами термалізації порівняно з $LaPO_4$ внесок електронів з малими довжинами термалізації більший.

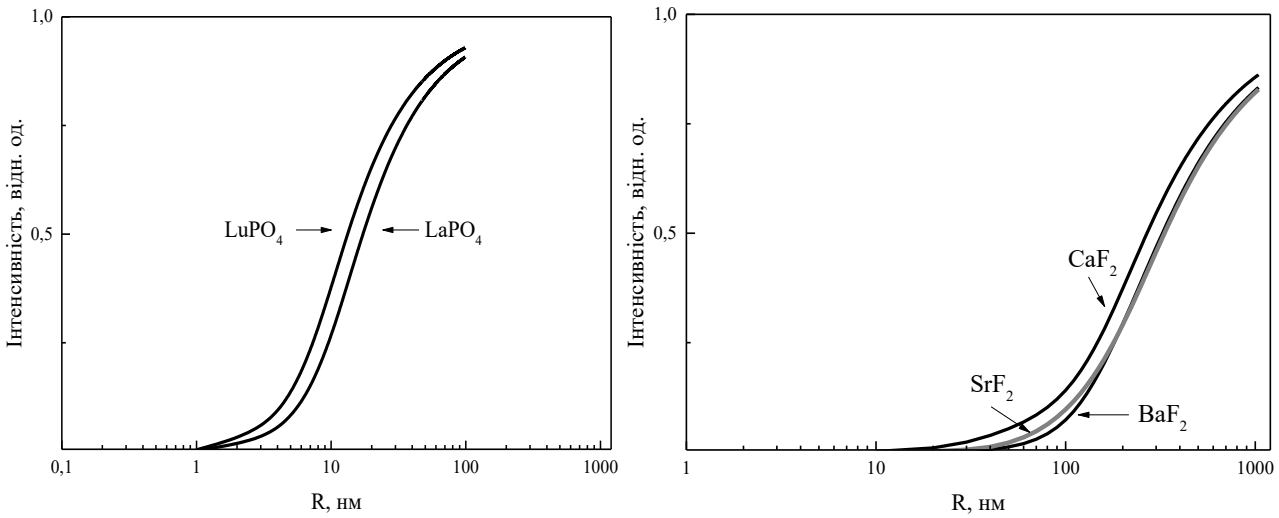


Рис. 16. Розраховані залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок $LnPO_4$ (Ln = La, Lu) та MeF_2 (Me = Ba, Sr, Ca). Інтенсивність, що дорівнює одиниці, відповідає інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції об'ємного кристала.

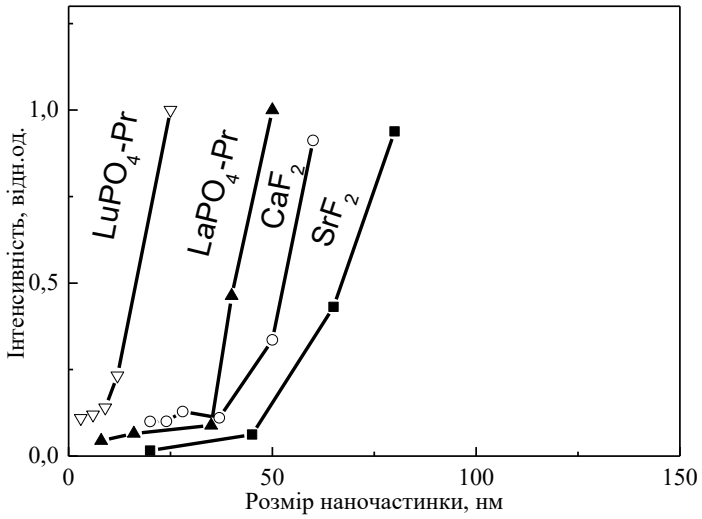


Рис. 17. Експериментальні залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, нормовані на інтенсивність наночастинок найбільшого розміру.

З'ясовано, що розраховані й експериментальні залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру виражають однакову тенденцію – у разі переходу від фосфатів до фторидів зростає мінімальний розмір наночастинок, за якого вони ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію (рис. 16). Виявлена якісна кореляція експериментальних і розрахункових кривих (див. рис. 16, 17) для залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок підтверджує гіпотезу про основний механізм гасіння рекомбінаційної люмінесценції, пов'язаний з захопленням вторинних електронів дефектами поверхні наночастинок у процесі їхньої термалізації або їхнього вильоту за межі наночастинок.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Синтезовано та проведено комплекс спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних досліджень ряду кристалічних систем на основі вкраплених у кристалічних матрицях мікрокристалів, активованих іонами лантанідів типу $NaX–MeX_2$(1 моль.%)–EuX_3(0,01 моль.%), $CsI–MeX_2$(1 %)–EuX_3(0,01 %) та $NaX–LaX_3–LnX_3$ (Me=Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, I, Ln = Ce, Eu) та порошкових зразків наночастинок з різними розмірами зерна, що мають власну (MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba)) та домішкову люмінесценцію ($RePO_4$:Ln (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce)). Виявлено закономірності випромінювальної релаксації енергетичних збуджень для об’єктів різного розміру, природи люмінесцентних центрів та енергетичного діапазону збуджувальних квантів. Отримані результати започатковують новий напрям у фізиці сцинтиляційних матеріалів – взаємодію високоенергетичного електромагнітного випромінювання з діелектричними кристалами за умови просторового обмеження.

До основних наукових результатів роботи належать такі:

1. Доведено, що у випадку активування кристалів NaX домішками MeX_2 (1 моль.%) (Me = Sr, Ba) утворюються вкраплені мікрокристали з хімічним складом, який відповідає хімічному складу домішки. Розмір переважної частини мікрокристалів є в межах 1–10 мкм. У разі співактивування цих систем люмінесцентними домішковими іонами Eu^{2+} вони локалізуються, головно, у вкраплених мікрокристалах MeX_2. У випадку переходу від хлоридів до бромідів і йодидів ефективність утворення мікрокристалів MeX_2 зменшується. Утворення вкраплених мікрокристалів з хімічним складом домішки простежується також у випадку коли галоїдний іон домішки відрізняється від галоїду матриці, тобто є агрегатування не тільки катіонів, а й аніонів. Особливо ефективно вкраплені мікрокристали у матрицях NaX утворюються у випадку додавання тривалентних іонів La^{3+}, у цьому разі люмінесцентні домішки Ce та Eu, практично повністю локалізуються у вкраплених мікрокристалах. У кристалічній матриці CsI в разі додавання домішок MeI_2(моль.%) (Me= Ba, Ca, Sr) та EuI_3 простежується утворення мікрокристалів потрійних сполук з хімічним складом, що містить як домішкові іони, так і іони матриці, зокрема, $CsBa_2I_5$:Eu, $CsCaI_3$:Eu, $CsSrI_3$:Eu. Люмінесцентні домішкові іони Eu^{2+} в таких системах локалізуються як у матриці CsI, так і у вкраплених мікрофазах. Післяростовий відпал за низьких температур (~200 ^oC) стимулює ріст мікрокристалів, тоді як за високих температур (~600 ^oC) відбувається часткове руйнування мікрокристалів.

2. Структура спектрів випромінювання і кінетика загасання люмінесценції домішкових іонів Ce^{3+} та Eu^{2+} у вкраплених мікрокристалах є подібною до таких показників у їхніх об’ємних аналогах. Збудження домішкових іонів фотоквантами з енергією, що потрапляє в область фундаментального поглинання матриць кристала (NaX чи CsI), є лише завдяки перепоглинанню іонами Ce^{3+} чи Eu^{2+} власного випромінювання матриць. Передавання енергії збудження від матриць NaX та CsI до вкраплених мікрокристалів міграцією екситонів або вільних носіїв заряду не зафіксовано. Це накладає обмеження на

використання систем кристалічна матриця/вкраплені мікрокристали як сцинтиляційних матеріалів.

3. З'ясовано, що люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) суттєво залежить від їхніх розмірів. У випадку прямого оптичного створення екситонів зміни люмінесцентних параметрів зі зменшенням розмірів наночастинок визначені щораз більшою роллю поверхні та поверхневих дефектів. У разі високоенергетичного збудження, окрім безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів унаслідок взаємодії з поверхневими дефектами, важливу роль у наночастинках малого розміру відіграють втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду.

4. Інтенсивність остовно-валентної люмінесценції в наночастинках BaF_2 у разі фото- та рентгенівського збудження значно менше залежить від розмірів наночастинок, ніж випромінювання автолокалізованих екситонів. Це зумовлене меншою чутливістю остовно-валентної люмінесценції як до щораз більшої ролі поверхні, так і до втрат енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду. Гасіння остовно-валентної люмінесценції визначене міграцією остовних дірок до поверхні, для якої характерна довжина становить 1,5–7,0 нм, що менше від розмірів досліджуваних наночастинок BaF_2.

5. Інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $RePO_4$–Ln (Re = La, Lu; Ln = Eu, Ce, Pr) виявляє загальну тенденцію до зменшення зі зменшенням розмірів наночастинок, при цьому темп зменшення є різним для різних ділянок збудження. Інтенсивність випромінювання наночастинок, що мають домішкову та власну люмінесценцію, є найменш чутливою до розмірів частинок у випадку опромінення фотоквантами, унаслідок якого утворюються локалізовані збудження: у разі внутрішньоцентрового збудження, у разі прямого оптичного створення екситонів, у разі збудження в смугах з перенесенням заряду. Найзначніше зменшення інтенсивності зі зменшенням розмірів наночастинок простежується для випадку збудження в області низькоенергетичних зона-зонних переходів. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок у випадку збудження в області фотонного помноження має проміжний характер порівняно з двома попередніми випадками збудження.

6. У наночастинках малого розміру діркова рекомбінаційна люмінесценція, яка є у $RePO_4$–Eu (Re = La, Lu), стійкіша щодо зменшення розмірів наночастинок порівняно з електронною рекомбінаційною люмінесценцією наночастинок $RePO_4$–Pr. Причиною цього є більша рухливість електронів порівняно з дірками.

7. Залежність інтенсивності люмінесценції наночастинок MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) та $RePO_4$:Ln (Re = La, Lu; Ln = Eu, Pr, Ce) від їхнього розміру у випадку рентгенівського збудження має різкий, пороговий характер. У разі переходу від найбільших із досліджуваних 35–100 нм до найменших (5–20 нм) вона знижується на порядки. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції корелює із такою залежністю для випадку фотозбудження в області

низькоенергетичних зона-зонних переходів і визначена втратами енергії на етапі міграції вільних носіїв заряду.

8. Запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру, вхідними даними якої є енергії оптичних фононів, ефективна маса електронів, діелектричні сталі та густина електронних станів валентної зони і зони провідності. З'ясовано, що розраховані й експериментальні залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру виражають однакову тенденцію – у разі переходу від фосфатів до фторидів зростає мінімальний розмір наночастинок, за якого вони ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію. Виявлена якісна кореляція експериментальних і розрахункових кривих для залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок підтверджує гіпотезу про основний механізм її гасіння пов'язаний із захопленням вторинних електронів дефектами поверхні або вильотом за межі наночастинок у процесі їхньої термалізації. Основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок, є відношення довжини термалізації електронів до їхніх розмірів.

9. Для отримання якомога менших наночастинок, які б мали інтенсивну рентгенолюмінесценцію, необхідно використовувати матеріали, у яких вільні носії заряду виявляють якомога менші довжини термалізації. Основними параметрами матеріалу, що впливають на довжину термалізації, є ефективна маса та енергія оптичних фононів. Для того щоб довжина термалізації була малою, значення цих величин повинні бути якнайбільшими. З огляду на це перспективними для такої цілі матеріалами можуть бути кисневмісні наночастинки на основі алюмінатів, силікатів, ванадатів, а також багатокомпонентних сполук, до складу яких входить декілька катіонів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

Статті у журналах індексованих SCOPUS

1. Vistovskyy, V. V, Savchyn, P. V, Stryganyuk, G.B., Voloshinovskii, A.S., Pidzyrailo, M.S.: Luminescence of Ce doped $LaCl_3$ microcrystals incorporated into a single-crystalline NaCl host. J. Phys. Condens. Matter. 20, 325218 (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/32/325218
2. Vistovskiĭ, V. V., Pushak, A.S., Myagkota, S. V., Demkiv, T.M., Voloshinovskiĭ, A.S., Rodnyĭ, P.A.: Luminescence properties of $LaBr_3$:Ce microcrystals dispersed in NaBr matrix. Opt. Spectrosc. 109, 352–357 (2010). doi:10.1134/S0030400X10090079
3. Pushak, A., Vistovskyy, V., Voloshinovskii, A., Savchyn, P., Antonyak, O., Demkiv, T., Dacyuk, Y., Myagkota, S., Gektin, A.: Luminescent properties of $BaCl_2$–Eu microcrystals embedded in a CsI matrix. Radiat. Meas. 56, 402–406 (2013)
4. Savchyn, P. V., Vistovskyy, V. V., Pushak, A.S., Voloshinovskii, A.S., Gektin, A. V., Pankratov, V., Popov, A.I.: Synchrotron radiation studies on

luminescence of Eu^{2+}-doped $LaCl_3$ microcrystals embedded in a NaCl matrix. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 274, 78–82 (2012)

5. Pushak, A.S., Savchyn, P. V., Vistovskyy, V. V., Demkiv, T.M., Dacyuk, J.R., Myagkota, S. V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence of $BaCl_2$:Eu^{2+} particles dispersed in the NaCl host excited by synchrotron radiation. J. Lumin. 135, 1–4 (2013)
6. Пушак, А.С., Вистовский, В.В., Демкив, Т.М., Галяткин, А.А., Дацюк, Ю.Р., Гектин, А.В., Мягкота, С.В., Родный, П.А., Волошиновский, А.С.: Люминесценция активированных ионами Eu^{2+} микрокристаллов SrX_2 (X = Cl, I), диспергированных в матрице NaI. Оптика и спектроскопия. 117, 611–615 (2014). doi:10.7868/S0030403414090219
7. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V., Vasil'ev, A.N., Voloshinovskii, A.S.: Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 112, 24325 (2012). doi:10.1063/1.4739488
8. Antonyak, O.T., Vistovskyy, V. V, Zhyshkovych, A. V, Kravchuk, I.M.: Defect luminescence in CaF_2 nanoparticles. J. Lumin. 167, 249–253 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.041
9. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Halyatkin, O.O., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Rodnyi, P.A., Vasil'ev, A.N., Gektin, A. V., Voloshinovskii, A.S.: The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation. J. Appl. Phys. 116, 54308 (2014). doi:10.1063/1.4892112
10. Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Chornodolskyy, Y.M., Myagkota, O.S., Gloskovskii, A., Gektin, A. V., Vasil'ev, A.N., Rodnyi, P.A., Voloshinovskii, A.S.: Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 114, 194306 (2013). doi:10.1063/1.4831953
11. Vistovskyy, V., Mitina, N., Shapoval, A., Malyy, T., Gektin, A., Konstantinova, T., Voloshinovskii, A., Zaichenko, A.: Luminescence properties of $LaPO_4$–Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template. Opt. Mater. (Amst). 34, 2066–2070 (2012). doi:10.1016/j.optmat.2012.04.010
12. Malyy, T.S., Vistovskyy, V. V, Khapko, Z.A., Pushak, A.S., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V, Voloshinovskii, A.S.: Recombination luminescence of $LaPO_4$–Eu and $LaPO_4$–Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 113, 224305 (2013). doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4808797
13. Vistovskyy, V., Malyy, T., Pushak, A., Vas'Kiv, A., Shapoval, A., Mitina, N., Gektin, A., Zaichenko, A., Voloshinovskii, A.: Luminescence and scintillation properties of $LuPO_4$–Ce nanoparticles. J. Lumin. 145, 232–236 (2014)
14. Vistovskyy, V., Malyi, T., Vas'kiv, A., Chylii, M., Mitina, N., Zaichenko, A., Gektin, A., Voloshinovskii, A.: Luminescent properties of $LuPO_4$–Pr and $LuPO_4$–Eu nanoparticles. J. Lumin. 179, 527–532 (2016). doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.064
15. Savchyn, P., Karbovnyk, I., Vistovskyy, V., Voloshinovskii, A., Pankratov, V., Cestelli Guidi, M., Mirri, ., Myahkota, O., Riabtseva, A., Mitina, N., Zaichenko,

A., Popov, A.I.: Vibrational properties of $LaPO_4$ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. J. Appl. Phys. 112, 124309 (2012). doi:10.1063/1.4769891
16. Vistovskyy, V., Chornodolskyy, Y., Gloskovskii, A., Syrotyuk, S., Malyi, T., Chylii, M., Zhmurin, P., Gektin, A., Vasil'ev, A., Voloshinovskii, A.: Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size. Radiat. Meas. 90, 174–177 (2016). doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.010
17. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Myagkota, S.V., Demkiv, T.M., Antonyak, O.T., Dacyuk, J.R., Savchyn, P.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescence properties of $SrCl_2$–Eu microcrystals embedded in NaCl host. Funct. Mater. 17, 294–300 (2010)
18. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Kotlov, A., Khapko, Z.A., Vas'kiv, A., Getkin, A., Voloshinovskii, A.S.: Formation and luminescent properties of $MeBr_2$–Eu (Me=Sr, Ba) microcrystals dispersed in NaBr matrix. Funct. Mater. 20, 279–283 (2013)
19. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Demkiv, T.M., Datsyuk, Y.R., Kravchuk, I.M., Karplyuk, L.T., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Luminescent properties of LaI_3–Ce microcrystals embedded in NaI host. Funct. Mater. 22, 434–439 (2015). doi:10.15407/fm22.04.434
20. Zhyshkovych, A.V., Vistovskyy, V.V., Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A.V., Voloshinovskii, A.S.: Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2, CaF_2:Eu^{2+} and CaF_2:Eu^{3+} nano-particles at high energy excitation. Funct. Mater. 21, 10–14 (2014)
21. Syrotyuk, S.V., Chornodolskyy, Y.M., Vistovskyy, V.V., Voloshinovskii, A.S., Gektin, A.V.: Band structure of $LaPO_4$. Funct. Mater. 20, 373–377 (2013)

Статті у фахових реферованих журналах

22. Жишкович, А.В., Вістовський, В.В., Булик, Л.-І.І., Цюмра, В.Б., Гектін, О.В., Волошиновський, А.С.: Рекомбінаційна домішкова люмінесценція наночастинок BaF_2:Eu^{3+}. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 72–80 (2014)
23. Вістовський, В., Малий, Т., Волошиновський, А., Гектін, А., Шаповал, О., Заіченко, О., Мітіна, Н.: Релаксація електронних збуджень у наночастинках $LaPO_4$–Eu і $LaPO_4$–Pr. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 47, 139–150 (2012)
24. Малий, Т., Вістовський, В., Волошиновський, А., Гектін, А., Васьків, А., Заїченко, О., Мітіна, Н.: Люмінесцентні властивості та механізми трансформації енергії у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 48, 138–147 (2013)
25. Шаповал, О.В., Мітіна, Н.Є., Заіченко, О.С., Волошиновський, А.С., Вістовський, В.В.: Синтез люмінесцентних нанокомпозитів $LaPO_4$–Eu з функціональною полімерною оболонкою. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 4, 63–66 (2011)
26. Вістовський, В.В., Чорнодольський, Я.М., Чилій, М.О., Гевик, В.Б., Сиротюк, С.В., Васьків, А.П., Жишкович, А.В., Волошиновський, А.С.:

Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок MeF_2 (Me = Ba , Ca , Sr). Вісник ЛНУ Сер. фіз. 50, 48–63 (2015)

27. Я. Чорнодольський, В. Вістовський, А. Жишкович, С. Сиротюк, О. Гектін, А. Васільєв, А.В.: Визначення довжини термалізації електронів у кристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 48, 120–129 (2013)

Статті у фахових нереферованих журналах

28. Vistovskyy, V.V., Stryganyuk, G.B., Pidzyrailo, M.S., Voloshinovskii, A.S., Antonyak, O.T., Pashuk, I.P.: Luminescence of LaI_3–Ce microcrystals embedded in NaI host. HASYLAB Annu. Rep. 685–686 (2007)
29. Voloshinovskii, A.S., Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Myagkota, S.V., Demkiv, T.M., Antonyak, O.T., Dacyuk, J.R., Savchyn, P.V.: Luminescent properties of $SrCl_2$–Eu microcrystals embedded in NaCl host, http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2009/2009749.pdf
30. Savchyn, P.V., Vistovskyy, V.V., Voloshinovskii, A.S., Pushak, A.S.: Luminescence of Eu^{2+} doped $LaCl_3$ microcrystals embedded into a NaCl host. HASYLAB Annu. Rep. (2010) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101412.pdf
31. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Voloshinovskii, A.S., Myagkota, S.V., Stryganyuk, G.B., Dacyuk, J.R., Savchyn, P.V., Demkiv, T.M.: Luminescence properties of Eu^{2+} doped Sr-containing aggregates in CsI host, http://hasylab.desy.de/annual_report/files/2010/20101411.pdf (2010)
32. Pushak, A.S., Vistovskyy, V.V., Khapko, Z.A., Voloshinovskii, A.S., Savchyn, P.V., Demkiv, T.M., Dacyuk, J.R., Myagkota, S.V.: Luminescence of Eu^{2+}-doped $SrCl_2$ and SrI_2 aggregates in the NaI matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2011). http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111671.pdf
33. Vistovskyy, V.V., Pushak, A.S., Antonyak, O.T., Voloshinovskii, A.S., Vas'kiv, A.P., Savchyn, P.V., Demkiv, T.M., Myagkota, S.V.: Luminescence of Eu^{2+}-doped microcrystals embedded in the NaBr matrix. HASYLAB Annu. Rep. (2011) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111670.pdf
34. Vistovskyy, V. V, Zhyshkovych, A. V, Mitina, N.E., Zaichenko, A.S., Gektin, A. V, Voloshinovskii, A.S.: Luminescence peculiarities of CaF_2 nanoparticles upon the high-energy excitation. HASYLAB Annu. Rep. (2011) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111828.pdf
35. Shapoval, O., Zaichenko, A.S., Mitina, N.E., Vistovskyy, V.V., Malyy, T.S., Zakordonskiy, V., Voloshinovskii, A.S.: Radiative relaxation of high energy excitations in $LaPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2009) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2009/2009769.pdf
36. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Intrinsic luminescence of $LaPO_4$ nanoparticles upon UV and VUV excitation. HASYLAB Annu. Rep. (2010)

http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101413.pdf
37. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Electronic excitations in $LaPO_4$–Eu and $LaPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2011) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111829.pdf
38. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Getkin, A., Shapoval, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Recombination luminescence in $LaPO_4$–Eu and $LaPO_4$–Pr nanoparticles. In: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, OMEE 2012. pp. 219–220 (2012)
39. Vistovskyy, V., Malyy, T., Voloshinovskii, A., Shapoval, A., Gektin, O., Zaichenko, A., Mitina, N.: Electronic excitations in $LuPO_4$–Eu and $LuPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2010) http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2010/20101423.pdf

Патент

40. Пат 36828 Україна, МПК: C09K 11/00, G21H 3/00, C09K 11/77 Сцинтиляційний матеріал / Г.Б. Стриганюк, П.В. Савчин, З.А. Хапко [та ін.]; заявник: ЛНУ імені Івана Франка – № u200806594; заявл. 150508 ; опубл. 101108, Бюл. 21 / Р. 1–6

АНОТАЦІЯ

Вістовський В.В. Релаксація та міграція електронних збуджень у сцинтиляційних матеріалах за умови просторового обмеження. – 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, 2017.

Робота присвячена вирішенню актуальної проблеми розробки нових люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалів на основі використання властивостей мікро- та наночастинок. Метою дослідження є з’ясування особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у наночастинках, що мають різні види люмінесценції, та у системах із вкрапленими мікрокристалами. Робота містить результати досліджень фазоутворення та люмінесцентно-кінетичних властивостей сцинтиляційних мікрокристалів, вкраплених у лужно-галоїдні матриці та досліджень процесів релаксації високоенергетичного збудження в наночастинках різної природи, що мають екситонну, остовно-валентну та домішкову люмінесценцію.

Визначено, що люмінесцентні властивості наночастинок суттєво залежать від їхніх розмірів. У випадку високоенергетичного збудження, окрім безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів унаслідок взаємодії з поверхневими дефектами, важливу роль у наночастинках малого

розміру відіграють втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Висунуто гіпотезу про те, що основні втрати енергії в наночастинках малого розміру у випадку рентгенівського збудження, як і в разі збудження в області низькоенергетичного зона-зонного поглинання, є на етапі термалізації носіїв заряду внаслідок досягнення ними поверхні, де вони можуть релаксувати за участю поверхневих дефектів, або вильоту за межі наночастинок. Для перевірки цього припущення виконано моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок. Виявлена якісна кореляція експериментальних і розрахункових кривих для залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок підтверджує висунуту гіпотезу.

Ключові слова: люмінесценція наночастинок, синхротронне збудження, рентгенолюмінесценція, вкраплені мікрокристали, системи кристал-у-кристалі, міграція електронних збуджень, довжина термалізації електронів.

АННОТАЦИЯ

Вистовский В.В. Релаксация и миграция электронных возбуждений в сцинтилляционных материалах при условии пространственного ограничения. - 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, 2017.

Работа посвящена решению актуальной проблемы разработки новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов на основе использования свойств микро- и наночастиц. Целью исследования является установление особенностей процессов излучательной релаксации энергии возбуждения в наночастицах, обладающих различными видами люминесценции, и в системах с вкрапленными микрокристаллами. Работа содержит результаты исследований фазообразования и люминесцентно-кинетических свойств сцинтилляционных микрокристаллов, вкрапленных в щелочно-галоидные матрицы, и исследований процессов релаксации высокоэнергетического возбуждения в наночастицах различной природы, обладающих экситонной, остовно-валентной и примесной люминесценцией.

Показано, что люминесцентные свойства наночастиц существенно зависят от их размеров. В случае высокоэнергетического возбуждения, кроме безызлучательного распада автолокализованих экситонов в результате взаимодействия с поверхностными дефектами, важную роль в наночастицах малого размера играют потери энергии возбуждения на этапе миграции свободных носителей заряда. Выдвинуто гипотезу о том, что основные потери энергии в наночастицах малого размера в случае рентгеновского возбуждения,

как и при возбуждении в области низкоэнергетического зона-зонного поглощения, возникают на этапе термализации носителей заряда за счет достижения ими поверхности, где они могут релаксировать с участием поверхностных дефектов, или вылета за пределы наночастиц. Для проверки данного предположения проведено моделирование зависимости интенсивности рентгенолюминесценции от размера наночастиц. Обнаруженная качественная корреляция экспериментальных и расчетных кривых для зависимости интенсивности рекомбинационной люминесценции от размера наночастиц подтверждает выдвинутую гипотезу.

Ключевые слова: люминесценция наночастиц, синхротронное возбуждение, рентгенолюминесценция, вкрапленные микрокристаллы, системы кристалл-в-кристалле, миграция электронных возбуждений, длина термализации электронов.

ANNOTATION

Vistovskyy V.V. Relaxation and migration of electronic excitations in scintillation materials in conditions of space confinement. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctor of physical-mathematical science degree in speciality 01.04.10 “Physics of semiconductors and dielectrics”. – Ivan Franko National university of Lviv, Ministry of Science and Education of Ukraine, Lviv, 2017.

The work is devoted to the actual problem of development of new luminescent and scintillation material on the basis of the properties of micro- and nanoparticles. Aim of the study is to establish the characteristics of the processes of excitation energy radiative relaxation in nanoparticles with different types of luminescence and systems with embedded microcrystals. The work contains the results of studies of phase formation and luminescence-kinetic properties of scintillation microcrystals embedded in a alkali halide matrixes and research of high excitation relaxation processes in nanoparticles of different nature possessing exciton, core-valence and impurity luminescence.

Number of studies of phase formation and luminescence-kinetic properties of $NaX–MeX_2$(1 моль.%)–EuX_3(0,01 моль.%), $CsX–MeX_2$(1 %)–EuX_3(0,01 %) and $NaX–LaX_3–EuX_3$ (Me = Ca, Sr, Ba; X=Cl, Br, I) crystalline systems were performed. It was found that in result of doping of NaX crystals with MeX_2 (1 mol.%) (Me = Sr, Ba) impurities embedded microcrystals formation occurs at the crystal. Chemical composition of embedded microcrystals matches the composition of impurities. The size of the majority of the microcrystals is in the range of 1–10 microns. Co-doping of these systems with Eu^{2+} luminescent impurity ions by adding EuX_2 (0,01 mol.%), in the case of effective formation of embedded microcrystals, Eu^{2+} ions are located mainly in embedded MeX_2 microcrystals. In the row from chloride to bromide and

iodide the efficiency of MeX_2 microcrystals formation decreases. Especially effective formation of embedded microcrystals in NaX matrices was observed in the case of doping with trivalent La^{3+} impurities. In CsI crystal matrix in result of doping with MeI_2 (mol.%) (Me = Ba, Ca, Sr) impurities the formation of microcrystals of ternary compounds with the chemical composition containing both impurity ions and ions of the matrix, in particular, $CsBa_2I_5$, $CsCaI_3$, $CsSrI_3$ was observed. Luminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} impurity ions localized in the embedded microcrystals in all the studied systems is excited photons with energy matching the range of intracenter $4f \rightarrow 5d$-transitions and range of fundamental absorption of embedded microcrystals. Excitation of impurity ions by photo quanta with energy matching the fundamental absorption range of the matrix (NaX or CsI) takes place only through the reabsorption of matrix intrinsic emission by Ce^{3+} or Eu^{2+} ions. The transfer of excitation energy from NaX or CsI matrix to embedded microcrystals by means of exciton or free charge carriers migration is not observed. Understanding the processes of aggregation of impurities in such popular scintillation materials as NaI and CsI is necessary for purposeful modification and improve their scintillation properties, since a number of such issues are solved using co-doping.

In the work a number of studies of self-trapped exciton luminescence upon optical and X-ray excitation were performed for CaF_2 and SrF_2 nanoparticles of various sizes in the range of 20–100 nm. It is shown that the properties of luminescent CaF_2 and SrF_2 nanoparticles significantly depend on their size. In the case of direct optical exciton creation the changes of luminescent parameters at reducing the size of nanoparticles are determined by the increasing role of surface defects. In the case of high energy excitation besides the non-radiative decay of self-trapped excitons due to interaction with surface defects, in small nanoparticles the important role plays excitation energy losses during migration of free charge carriers. The dependence of exciton luminescence intensity on CaF_2 and SrF_2 nanoparticle size are different for different energy ranges of exciting quanta. It is shown that the intensity of self-trapped exciton luminescence is the least sensitive to changes of nanoparticle sizes in the case of excitation by quanta with energy $h\nu < E_g$ (range of direct optical exciton creation). The strongest exciton luminescence intensity dependence is observed upon excitation in low energy range of band-to-band absorption $E_g < h\nu < 2E_g$, where exciton formation from free electrons and holes after the completion of their thermalization takes place. The rate of self-trapped exciton luminescence intensity decline with decreasing of nanoparticle sizes in the case of excitation by quanta with energy that matches the range of photon multiplication is intermediate.

Size effect for core-valence luminescence parameters was studied on BaF_2 nanoparticles. It was established that the intensity of core-valence luminescence of BaF_2 nanoparticles (emission band at 225 nm) upon the excitation with synchrotron radiation is much less dependent on the nanoparticle size compared to the intensity of self-trapped exciton luminescence. This is caused by less sensitivity of core-valence luminescence to increasing role of the surface at reducing the nanoparticle sizes, because quenching of core-valence luminescence may be caused only by migration of

core holes to the surface and migration length of core holes is 1.5–7.0 nm, which is smaller than the sizes of studied nanoparticles.

Features of impurity luminescence in nanoparticles of different sizes were studied in $LnPO_4$–RE^{3+} (Ln = La, Lu; Re^{3+} = Eu^{3+}, Pr^{3+}, Ce^{3+}) systems. Generally structure of impurity luminescence spectra and luminescence excitation spectra of $LnPO_4$–RE^{3+} nanoparticles are similar to that for the corresponding microcrystals. The intensity of impurity luminescence of $LnPO_4$–RE^{3+} nanoparticles depends on the size of nanoparticles and excitation energy range. The smallest decrease of luminescence intensity at decrease of nanoparticle sizes occurs in the case of intracenter excitation of impurity ions, intermediate dependence is observed for excitation energy matching the photon multiplication range, the most significant dependence is observed at excitation in the range of low energy band-to-band transitions. It was found that for $LnPO_4$–RE^{3+} nanoparticles, the dependence of impurity luminescence intensity on their size upon X-ray excitation is determined mainly by the excitation energy loss during migration of free charge carriers. This limits the smallest size of nanoparticles that can be used as nanoscintillators. For $LaPO_4$ smallest size of nanoparticles that still exhibit a significant X-ray excited luminescence intensity can be estimated as 40 nm.

The paper put forward the hypothesis that the main energy losses in small nanoparticles in the case of X-ray excitation and excitation in the range of low-energy band-to-band absorption occur during thermalization of charge carriers due to reach the surface, where they can relax interacting with surface defects or leave the nanoparticles. To test this assumption the simulation of X-ray excited luminescence intensity dependence on the size of the nanoparticles was performed. The observed qualitative correlation of experimental and calculated curves for recombination luminescence intensity dependence on the size of nanoparticles confirms the offered hypothesis. The proposed mechanism of X-ray excited luminescence quenching indicates the direction for search of nanomaterials that can possess an intense X-ray excited luminescence. Such materials should reveal as small as possible thermalization length of free charge carriers.

Key words: luminescence of nanoparticles, synchrotron excitation, X-ray excited luminescence, embedded microcrystals, crystal-in-crystal systems, migration of electronic excitations, electron thermalization length.