

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

Жишкович Андрій Володимирович

УДК 316.47: 321.7

**ВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕЛАКСАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗБУДЖЕНЬ
У НАНОРОЗМІРНИХ КРИСТАЛАХ ФТОРИДІВ**

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пелешак Роман Михайлович,
Дрогобицький державний педагогічний університету
імені Івана Франка,
завідувач кафедри загальної фізики

доктор фізико-математичних наук, професор
Шпотюк Олег Йосипович,
Науково-виробниче підприємство “Карат”, м. Львів,
заступник директора з наукової роботи

Захист відбудеться “4” листопада 2015 року о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: вул. Драгоманова, 5, Львів, 79005, Україна.

Автореферат розісланий “29” вересня 2015 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор фізико-математичних наук, професор



Павлик Б. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Щоб розв'язати практичні завдання із використанням сцинтиляційних нанорозмірних об'єктів, потрібні додаткові знання про взаємодію високоенергетичного випромінювання із наночастинками та особливості релаксації високоенергетичних електронних збуджень за умови просторового обмеження.

Процеси випромінювальної релаксації електронних збуджень, а також вплив поверхні на інтенсивність люмінесценції зі зміною розміру наночастинок добре вивчені в напівпровідникових нанорозмірних об'єктах переважно під час збудження в ділянці поглинання вільних екситонів і в діелектриках у випадку домішкового збудження. Результати цих досліджень практично використовують під час створення активних елементів лазерів, світлодіодів, люмінесцентних міток і т. д. У випадку широкозонних діелектричних нанокристалів недостатньо повно досліджено процеси випромінювання наночастинок під час високоенергетичного збудження, зокрема, в ділянці зона-зонних переходів, коли внаслідок поглинання утворюються зонні носії заряду. З огляду на це виникає потреба у вивченні ефективності поглинання енергії високоенергетичних квантів наночастинками чи сукупністю наночастинок, механізмів розсіяння високоенергетичних електронних збуджень на електронах та фонах, виявити вплив цих процесів на параметри рекомбінаційної люмінесценції залежно від розміру наночастинок та енергії поглинутого випромінювання. Оскільки розміри наночастинок можуть бути меншими від характерних параметрів електрон-електронного розсіяння (довжина вільного пробігу електрона) чи електрон-фононої взаємодії (довжина термалізації носіїв заряду), то слід очікувати відмінностей у перебігу релаксаційних процесів у нанорозмірних та об'ємних люмінесцентних матеріалах. З огляду на це проведені у дисертаційній роботі дослідження взаємодії високоенергетичних квантів із широкозонними діелектричними нанооб'єктами актуальні і з теоретичного, і практичного боку для встановлення особливостей взаємодії електромагнітного випромінювання за умов просторового обмеження та розроблення нових сцинтиляційних матеріалів на основі нанокомпозитів.

Дослідження впливу розміру наночастинок на процеси релаксації високоенергетичного збудження та світлових люмінесцентних широкозонних нанооб'єктів будуть корисними під час розроблення нових функціональних люмінесцентних матеріалів. До того ж, використання таких матеріалів відкриває додаткові можливості створення композитів або самих наночастинок, що можуть проникати в біологічні об'єкти і слугувати своєрідними зондами у низці біомедичних технологій для діагностики і лікування захворювань. Усе перелічене вище і визначає вагомість та актуальність дослідження і з наукового, і практичного боку.

Основну увагу в дисертаційній роботі спрямовано на встановлення взаємозв'язку спектрально-люмінесцентних, люмінесцентно-кінетичних характеристик наночастинок фторидів лужноземельних металів BaF_2 , CaF_2 , SrF_2 і чистих, і активованих йонами європію та церію з особливостями перебігу рекомбінаційних процесів залежно від розміру наночастинок та просторових розмірів електронних збуджень чи просторових параметрів електрон-електронного розсіяння та електрон-фононної взаємодії.

Зв'язок роботи з науковими проектами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем: “Трансформація та міграція електронних збуджень у наноструктурованих оптичних матеріалах” (реєстраційний номер № 0109U002075), “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471) та “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996с) у межах державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали”. Роботу виконували також у рамках спільного проекту з лабораторією HASYLAB (Лабораторія Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, м. Гамбург, Німеччина) № П-03-023 (2012).

Мета дослідження. Встановлення механізмів випромінювальної релаксації високоенергетичних електронних збуджень та перенесення енергії збудження до центрів випромінювання у нанорозмірних кристалах.

Щоб досягнути мету, у роботі треба було розв'язати такі завдання:

1. Синтезувати різного розміру наночастинок фториду кальцію, фториду стронцію, фториду барію і чистих, і активованих йонами лантанідів.
2. Визначити спектрально-люмінесцентні та люмінесцентно-кінетичні параметри наночастинок різних розмірів, збуджуючи люмінесценцію у широкому енергетичному діапазоні з використанням синхротронного та рентгенівського випромінювання.
3. Проаналізувати залежності параметрів внутрішньоцентрової, екситонної люмінесценції, люмінесценції з перенесенням заряду, електронної та діркової рекомбінаційної люмінесценції та остовно-валентної люмінесценції широкозонних діелектричних нанокристалів від розмірів частинок та енергії збуджувальних фотонів.

Об'єкт досліджень. Процеси випромінювальної релаксації високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних широкозонних діелектричних кристалах.

Предмет дослідження. Спектрально-кінетичні характеристики люмінесценції чистих і активованих європієм і церієм наночастинок фторидів кальцію, стронцію, барію та їхні залежності від розміру наночастинок.

Методи досліджень. Синтез наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) проводили методом хімічного осадження. Зміну розмірів наночастинок здійснювалася методом високотемпературного відпалу за різних температур (200–1200 °C). Визначення розміру наночастинок, структурних параметрів та ідентифікація фазового складу реалізовувалося за допомогою методу рентгенівської дифракції.

Дослідження спектрально-кінетичних характеристик люмінесценції зразків у видимій та УФ-ділянці спектра під час імпульсного оптичного та рентгенівського збудження проводили на кафедрі експериментальної фізики в лабораторії люмінесценції Львівського національного університету імені Івана Франка.

Вимірювання спектрів люмінесценції, спектрів збудження люмінесценції та кінетики загасання під час збудження синхротронним випромінюванням (4 ÷ 40 eV) проводили на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Наукова новизна одержаних результатів:

У дисертаційній роботі вперше:

1. Виявлено залежність параметрів рекомбінаційної люмінесценції наночастинок фторидів лужноземельних елементів від розмірів наночастинок та енергії збуджувальних квантів.
2. З'ясовано, що співвідношення між розміром наночастинок і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) є визначальним для інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$.
3. Показано, що інтенсивності внутрішньоцентрової люмінесценції, люмінесценції за участю перенесення зарядів, люмінесценції автолокалізованих екситонів, остовно-валентної люмінесценції BaF_2 залежить від співвідношення між радіусом електронного збудження та розмірами наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$.
4. З'ясовано, що темпи спаду інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від енергії збудження квантів визначаються елементарними механізмами збудження (зона-зонним або помноженням електронних збуджень) у MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$.
5. Установлено, що інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ у випадку зона-зонного збудження ($h\nu > E_g$) додатково залежить від електронного чи діркового механізму домішкової рекомбінаційної люмінесценції.

Практичне значення результатів роботи. Встановлені закономірності взаємодії високоенергетичного випромінювання з нанокристалами різного розміру, а також залежності інтенсивності люмінесценції та її параметрів від енергії збудження, радіусів електронних збуджень з одного боку та розмірів

нанокристалів з іншого дасть змогу вибрати оптимальні розміри зерна для їхнього подальшого використання як наносцинтиляторів чи як компонент композитних сцинтиляційних матеріалів.

Наночастинки MeF_2 активовані йонами Eu^{3+} та Eu^{2+} можуть бути успішно використані як наносцинтилятори для фотодинамічної терапії, люмінесцентні біомітки під час збудження оптичними та рентгенівськими квантами. Перекривання свічення наночастинок Eu^{3+} та Eu^{2+} люмінесценції з ділянкою прозорості біологічної тканини та висока прониклива здатність рентгенівських променів сприятимуть візуалізації процесів у глибині тканини.

Особистий внесок автора. Автор дисертаційної роботи провів синтез фторидних наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$), дослідження люмінесцентно-кінетичних характеристик, математичне опрацювання одержаних спектрів. Брав безпосередню участь в обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, а також у написанні наукових статей і доповідей на конференції.

У працях [1, 2, 8, 9, 10] дисертант встановив залежність люмінесцентних параметрів наночастинок CaF_2 від їхніх розмірів та енергії збуджувальних квантів. У працях [4, 7, 11, 12, 13, 14, 15] автор ідентифікував домішкову рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ та $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ різних розмірів, класифікував смуги з перенесенням заряду за участю вузлового і міжвузлового фтору та йонів кисню. Автор систематизував закономірності взаємодії високоенергетичних квантів з нанорозмірними кристалами фторидів [16, 18, 20]. У працях [5, 6, 17, 19] дисертант встановив, що інтенсивність основно-валентної люмінесценції BaF_2 не суттєво залежить від розміру частинок. Експериментально оцінив середню довжину термалізації електронів і порівняно із теоретичними розрахунками цієї величини для наночастинок CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 у праці [3].

Апробація результатів дисертаційної роботи. Про основні результати та положення дисертаційної роботи доповідали та обговорювали на українських і міжнародних конференціях та семінарах:

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2012, Львів, Україна, 19–22 квітня 2012.
- 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), Halle (Saale), Germany, September 10–14, 2012.
- III Международная конференция “Наноструктурные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь” (НАНО–2012), Санкт-Петербург, Российская Федерация, 19–22 ноября 2012.
- 12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application (SCINT 2013), Shanghai, China, April 15–19, 2013.

- International conference “Functional materials and nanotechnologies-2013” (FM&NT2013), Tartu, Estonia, April 21–24, 2013.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2013, Львів, Україна, 15–17 травня 2013.
- The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IV IWASOM), Gdańsk, Poland, July 14–19, 2013.
- International conference “Advanced Scintillation Materials – 2013” (ASM-2013), Kharkiv, Ukraine, September 23–27, 2013.
- VI INTERNATIONAL CONFERENCE “Physics of Disordered Systems” (PSD-2013), Lviv, October 14–16, 2013.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: Еврика-2014, Львів, Україна, 15–17 травня 2014.
- The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), Wrocław, Poland, July 13–18, 2014.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 праць, з яких 6 статей у фахових наукових виданнях, 1 стаття у реферованому збірнику наукових праць та 13 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах.

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, методичного розділу, трьох розділів оригінальних досліджень, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота містить 161 сторінку, зокрема 5 таблиць, 63 рисунки та список використаних джерел із 135 посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про їхню апробацію та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі “Фізика сцинтиляційного процесу”** розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в діелектричних кристалах, параметри сцинтиляційних матеріалів та їхні галузі застосування, зокрема: фізика високих енергій, медицина, геофізика, космічні дослідження, системи безпеки тощо. Проаналізовано та систематизовано особливості люмінесцентних процесів у нанорозмірних матеріалах. Показано, що в нанорозмірних широкозонних діелектричних кристалах, з розміром $a > 10$ нм, немає умов для прояву квантово-розмірних ефектів. Натомість визначальними для спостереження рекомбінаційної люмінесценції мають бути співвідношення між довжиною вільного пробігу, довжиною термалізації електрона та розмірами наночастинки.

У другому розділі “Об’єкти дослідження та методика експерименту” описано методику синтезу фторидних наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) методом хімічного осадження, що дає змогу отримати наночастинок із середнім мінімальним розміром $a = 20$ нм. Збільшення розміру наночастинок досягали в результаті температурного відпалу. Максимальний розмір досліджуваних зразків становив $a = 140$ нм. Визначення розміру наночастинок та ідентифікацію фазового складу здійснювали методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі STOE STADI P. Розподіл наночастинок за розмірами визначали за допомогою малокутового рентгенівського розсіяння.

Використані експериментальні методики дослідження спектрально-кінетичних параметрів наночастинок під час збудження оптичним, синхротронним та рентгенівським випромінюванням у широкому енергетичному та температурному діапазоні дали змогу отримати потрібний обсяг інформації про механізми релаксації електронних збуджень у досліджуваних зразках.

У третьому розділі “Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2 ” представлено результати досліджень залежності спектрально-кінетичних властивостей власної люмінесценції наночастинок CaF_2 та домішкової люмінесценції наночастинок $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ та $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ від розміру частинок під час збудження різними енергіями.

CaF_2 . У спектрах власної люмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру ($h\nu_{36} = 11.25$ eV), спостерігається свічення автолокалізованого екситона (АЛЕ) з максимумом при 300 нм. Виявлено, що під час зона-зонного збудження інтенсивність люмінесценції АЛЕ у наночастинках CaF_2 малих розмірів ($a \approx 20$ нм) є значно меншою, аніж у випадку великих ($a = 140$ нм). Це зумовлено перевищенням довжини термалізації фотоелектрона розмірів наночастинок. За такої умови можливий виліт електрона за межі наночастинок або захоплення електрона поверхневими дефектами, які приведуть до безвипромінювальних втрат енергії збудження.

Із аналізу спектрів збудження фотолюмінесценції (рис. 1) видно, що інтенсивність свічення на певних ділянках спектра збудження по різному залежить від розміру наночастинок CaF_2 . Для ділянки спектра з енергією збуджуючих квантів $h\nu < E_g$ розмірні ефекти виражені найслабше, оскільки за таких енергій електрон залишається в межах наночастинок, а послаблення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок зумовлено поверхневими втратами. Показано, що в діапазоні енергій $E_g < h\nu < 2E_g$ інтенсивності люмінесценції найбільшою мірою залежить від розміру наночастинок. Оскільки за таких енергій збудження довжина термалізації електронів може перевищувати розміри наночастинок і, відповідно, ймовірність утворення АЛЕ зменшується. Ділянка енергій $h\nu > 2E_g$, що відповідає

помноженню електронних збуджень, є помірно чутливою до зменшення розміру наночастинок, оскільки тут основний механізм втрати енергії високоенергетичних фотоелектронів пов'язаний із їхнім непружним розсіянням на електронах валентної зони, через що утворюється АЛЕ, який здатний випромінювати, та електрон-діркова пара, котра зазнає процесів гасіння люмінесценції, притаманних діапазону енергій $E_g < h\nu < 2E_g$.

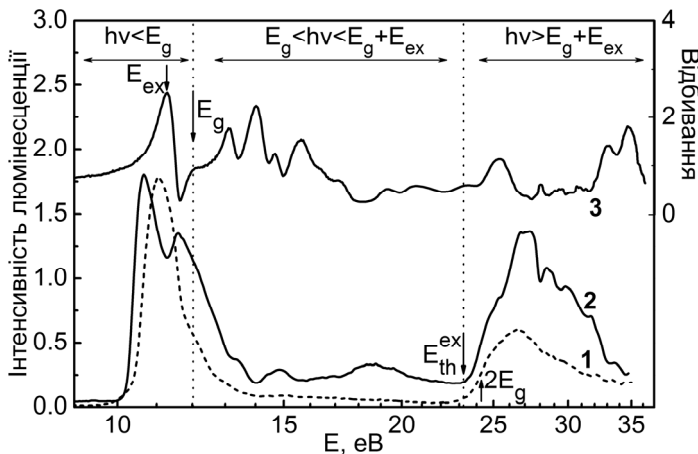


Рис. 1. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{\text{люм}} = 300$ нм) наночастинок розмірами: 20 нм (1) та 140 нм (2) за температури 300 К, а також спектр відбивання монокристалу CaF_2 за 8 К (3)

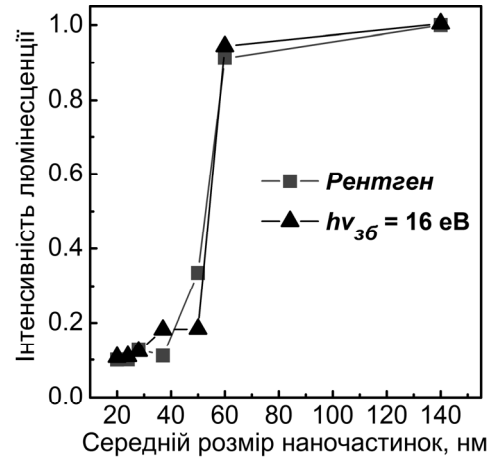


Рис. 2. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2 . \blacktriangle – збудження квантами з енергією $h\nu_{36} = 16$ еВ, \blacksquare – рентгенівське збудження. $T = 300$

Було виявлено, що під час збудження рентгенівськими квантами інтенсивність свічення наночастинок CaF_2 суттєво залежить від розмірів наночастинок, як і у випадку збудження синхротронним випромінюванням (рис. 2), оскільки тут не лише довжина термалізації електронів, а й довжина вільного пробігу фотоелектрона може перевищувати розмір наночастинок, що додатково зумовлює зменшення кількості електрон-діркових рекомбінацій у межах наночастинок із утворенням АЛЕ.

З аналізу кінетики загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ у CaF_2 (рис. 3) видно незначне зменшення часової константи від ~ 1200 до ~ 700 нс зі зменшенням розміру наночастинок, порівняно із зменшенням інтенсивності люмінесценції АЛЕ, яка падає на порядок. Такі співвідношення вказують на те, що основний механізм гасіння люмінесценції пов'язаний із вилітанням електронів за межі наночастинок, а не здійснюється завдяки взаємодії з поверхневими

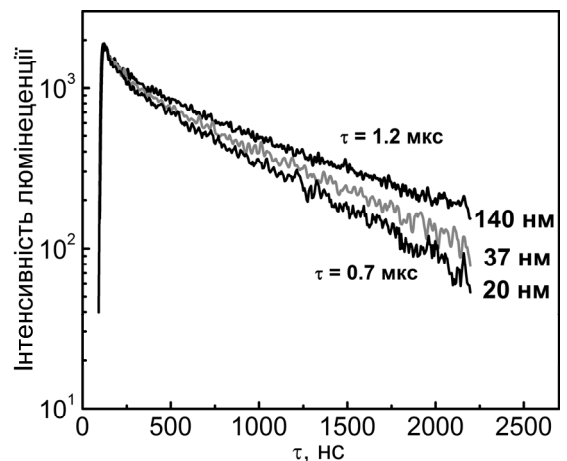


Рис. 3. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ ($\lambda_{\text{люм}} = 300$ нм) наночастинок CaF_2 різних розмірів. Криві: 1 – 140 нм, 2 – 37 нм, 3 – 20 нм. $T = 300$ К

дефектами. Спостережуване скорочення кінетики загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ зі зменшенням розміру наночастинок може бути зумовлене процесом перенесення енергії збудження від АЛЕ на енергетичні рівні дефектних станів.

CaF₂:Eu²⁺ та **CaF₂:Eu³⁺**. Результати досліджень домішкової рекомбінаційної люмінесценції залежно від розміру наночастинок CaF₂:Eu²⁺ та CaF₂:Eu³⁺ показали, що інтенсивність люмінесценції відтворює закономірності, характерні для рекомбінаційної люмінесценції АЛЕ, тобто зменшується зі зменшенням розмірів та залежить від енергії збуджувальних квантів.

Було встановлено, що рекомбінаційна люмінесценція наночастинок CaF₂:Eu²⁺ спостерігається під час утворення електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні за умови, коли $h\nu > E_g$. При цьому в міру зменшення розміру частинок суттєву роль починає відігравати такий просторовий параметр, як довжина термалізації, а також дефектність поверхні.

Ефективне збудження люмінесценції Eu³⁺ йонів у великих наночастинках CaF₂:Eu³⁺ ($a = 140$ нм) лише в ділянці прозорості наночастинок вказує на практичну відсутність збудження внаслідок передачі енергії від АЛЕ до Eu³⁺.

Аналіз спектрів збудження люмінесценції великих наночастинок CaF₂:Eu³⁺ ($a = 140$ нм) показав наявність смуг пов'язаних з перенесенням заряду за участю йонів регулярного, міжвузлового фтору та кисню. Для малих наночастинок CaF₂:Eu³⁺ ($a = 20$ нм) смуга з перенесенням заряду за участю регулярного фтору майже відсутня, і переважаючими стають смуги з перенесенням заряду за участі міжвузлового фтору та кисню.

Структура спектрів 4f-4f люмінесценції Eu³⁺ йона дуже залежить від локальної симетрії Eu³⁺ центру (рис. 4). Це дає змогу виявити різні позиції Eu³⁺ центрів у кристалічній ґратці. За характерними особливостями люмінесценції виявлено, що Eu³⁺ йони у наночастинках CaF₂:Eu³⁺ утворюються центри O_h- та C_{4v}-симетрії. Під час високоенергетичного збудження ($h\nu_{36} > 11.25$ еВ) випромінюють центри O_h- симетрії, в ділянці збудження екситонів –

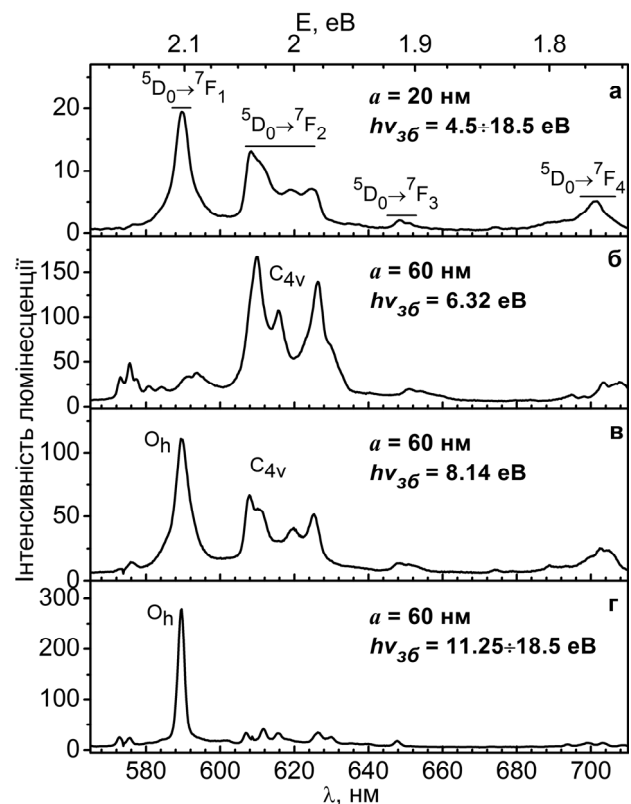


Рис. 4. Спектри люмінесценції наночастинок CaF₂:Eu³⁺ для розмірів: 20 нм (а) та 60 нм (б, в, г) і різних енергій збудження. $T = 300$ К

випромінюють центри O_h - та C_{4v} -симетрії. Люмінесценція Eu^{3+} центрів з перенесенням заряду від домішкових кисневих центрів до Eu^{3+} йонів ($h\nu_{36} = 6.32$ eV) є переважаючою у наночастинках $CaF_2:Eu^{3+}$ малих розмірів, а самі центри мають C_{4v} -симетрію.

Встановлено, що інтенсивність свічення Eu^{3+} центрів, при збудженні в області переходів з перенесенням заряду від регулярних або міжвузлових йонів фтору до Eu^{3+} , є менш чутлива до зменшення розмірів наночастинок.

У четвертому розділі “Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2 ” подано результати досліджень люмінесцентно-кінетичних властивостей наночастинок SrF_2 та $SrF_2:Ce$.

SrF_2 . Аналіз спектрів люмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів під час збудження квантами з енергією $h\nu > E_g$ та рентгенівськими квантами показав, що спектри є подібними між собою і відтворюють структуру, характерну для об’ємних кристалів SrF_2 . Максимум смуги люмінесценції при 310 нм відповідає свіченню АЛЕ. Спостерігається тенденція до послаблення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок.

Виявлено подібність люмінесцентно-кінетичних параметрів наночастинок SrF_2 та наночастинок CaF_2 , які є ізоструктурними між собою. Це дає змогу додатково підтвердити вплив величини довжини термалізації фотоелектронів на інтенсивність випромінювання АЛЕ.

Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок SrF_2 добре узгоджується із припущенням стосовно впливу величини довжини термалізації фотоелектронів на інтенсивність випромінювання АЛЕ.

Встановлено, що константи загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ у наночастинках SrF_2 несуттєво змінюються зі зменшенні розмірів наночастинок. Це свідчить про те, що гасіння люмінесценції АЛЕ відбувається не за механізмом перенесення енергії до поверхневих дефектів, а в результаті виходу носіїв заряду за межі наночастинок, що погіршує умови для електрон-діркової рекомбінації в об’ємі наночастинок.

$SrF_2:Ce$. На відміну від Eu^{3+} центрів у CaF_2 рекомбінаційна люмінесценція в $SrF_2:Ce^{3+}$ має дірковий характер, тобто насамперед йони Ce^{3+} рекомбінують з дірками. У спектрах випромінювання великих наночастинок $SrF_2:Ce$ ($a = 85$ нм) спостерігається характерний для випромінювання йонів Ce^{3+} добре розділений дублет з максимумами при 310 та 329 нм. Виявлено, що зменшення розміру наночастинок до 20 нм приводить до послаблення інтенсивності люмінесценції йонів Ce^{3+} у випадку збудження квантами з енергією $h\nu \approx 4.5$ eV. Це зумовлено тим, що зі зменшенням розміру наночастинок більша частка йонів церію знаходиться в приповерхневому шарі наночастинок та, відповідно, в іншому, ніж в об’ємі наночастинок,

кристалічному полі. В свою чергу суттєве розширення смуг люмінесценції пояснюється флуктуаціями кристалічного поля.

Часові константи загасання йонів церію у $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ зі зміною розмірів наночастинок від 85 до 20 нм у випадку внутрішньоцентрового збудження змінюються від 28.8 до 20.4 нс. Ці зміни можна трактувати як результат перенесення енергії від збуджених станів церію до приповерхневих дефектів.

Спектр збудження люмінесценції йонів Ce^{3+} лише у випадку малих наночастинок ($a = 20$ нм) зазнає суттєвих змін (рис. 5). Тут свічення Ce^{3+} збуджується лише у внутрішньоцентровій і незначно в екситонній ділянці поглинання (рис. 5, в). Збудження люмінесценції рекомбінаційним шляхом від носіїв заряду матриці майже відсутнє. Таким чином, за енергій збудження $h\nu > E_g$ довжина термалізації електронів перевищуватиме розмір наночастинок, а термалізовані електрони можуть захоплюватися дефектами поверхні або вилітати за межі наночастинок.

Для випадку міжзонного збудження виявлено різку залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Інтенсивність рентгенолюмінесценції зі зміною розмірів наночастинок від 85 до 20 нм зменшується майже на порядок. Водночас константа загасання рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ під час високоенергетичного збудження зменшується тільки вдвічі. Такі результати підтверджують той факт, що гасіння свічення у випадку рекомбінаційної домішкової люмінесценції зумовлено перевищенням довжини термалізації електрона розмірів наночастинок.

У п'ятому розділі “Люмінесцентні властивості наночастинок BaF_2 ” подано результати дослідження та аналіз власної екситонної та остовно-валентної люмінесценції наночастинок BaF_2 , а також домішкової люмінесценції наночастинок $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$.

BaF_2 . Дослідженні закономірності випромінювальної релаксації АЛЕ в наночастинок BaF_2 під час зоно-зонного збудження на ділянці фотонного

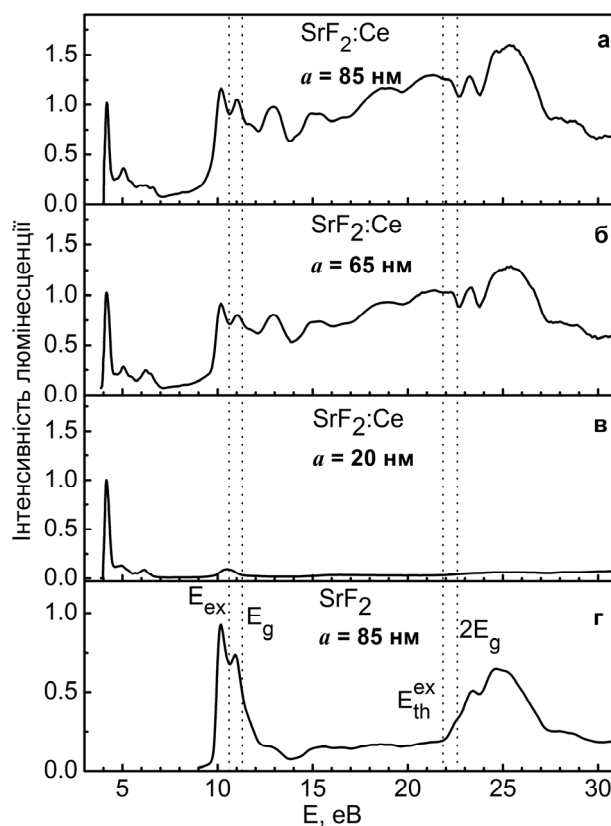


Рис. 5. Спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{\text{люм}} = 330$ нм наночастинок $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ із середніми розмірами 85 нм (а), 65 нм (б), 20 нм (в) та SrF_2 розміром 85 нм (г). $T = 300$ К

помноження підтверджують, що визначальним для інтенсивності люмінесценції АЛЕ є співвідношення між довжиною термалізації фотоелектрона та розміром наночастинки, як і у попередньо досліджуваних фторидах CaF_2 та SrF_2 , тоді як інтенсивність остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) у наночастинках BaF_2 (225 нм) майже не залежить від їхнього розміру порівняно з інтенсивністю люмінесценції АЛЕ (рис. 6 та 7). Відносну нечутливість інтенсивності ОВЛ до розмірів наночастинок можна пояснити тим, що остовно-валентні переходи відбуваються в межах квазімолекул (катіон + найближче оточення), при цьому діркова компонента, що локалізована на катіоні, може дифундувати на незначні відстані 1.5–7.0 нм, що менше, ніж розміри наночастинки. Цей результат вкотре підтверджує те, що основний механізм зменшення інтенсивності люмінесценції є вилітання електронів за межі наночастинки, і він реалізується лише у тому випадку, якщо довжина термалізації електрона перевищує розмір наночастинки.

$\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$. Під час розгляду спектрів домішкової рекомбінаційної люмінесценції в наночастинках $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ виявлено співіснування Eu^{3+} центрів O_h - та C_{3v} -симетрії (рис. 8). У випадку збудження квантами з енергією $h\nu > E_g$ основними випромінювальними центрами є O_h -центри Європію, а для $h\nu < E_g$ – Європієві центри O_h - та C_{3v} -симетрії. Такі особливості визначаються електронним рекомбінаційним механізмом люмінесценції Eu^{3+} центрів та особливостями компенсації заряду у випадку O_h - та C_{3v} -центрів. У випадку зменшення розмірів наночастинок інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції йонів Європію за $h\nu > E_g$ спадає і домінують стає люмінесценція, зумовлена перенесенням заряду від йонів кисню до йонів Європію.

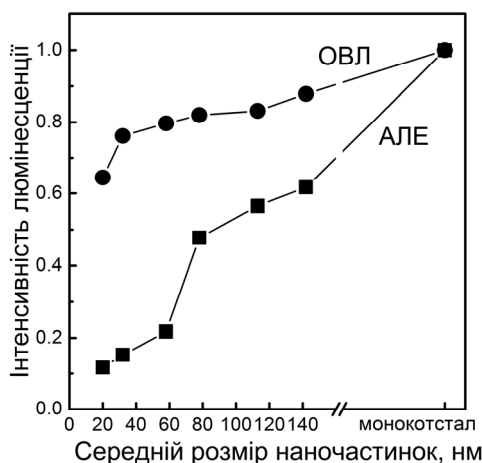


Рис. 6. Залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ (■) та ОВЛ (●) від розмірів наночастинок BaF_2 для збудження з енергією квантів $h\nu = 18.8$ еВ. $T = 300$ К

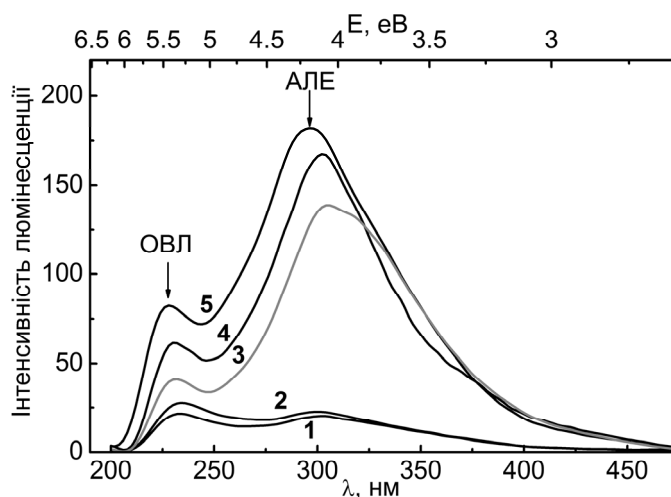


Рис. 7. Спектр рентгенолюмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру: 20 нм (1), 32 нм (2), 88 нм (3), 115 нм (4) та мікрокристалів BaF_2 (5). $T = 300$ К

На підставі залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розмірів наночастинок оцінено довжини термалізації електронів. Розміри наночастинок, за яких відбувається різке падіння інтенсивності свічення, приблизно відповідають величинам довжини термалізації електронів (рис. 9). Визначені довжини термалізації фотоелектрона для фторидів CaF_2 (55 нм), SrF_2 (70 нм) та BaF_2 (80 нм) узгоджуються з теоретичними оцінками.

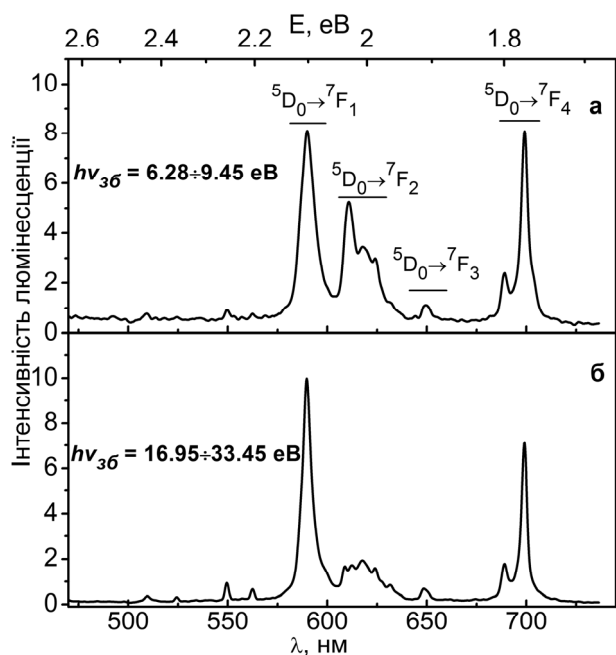


Рис. 8. Спектри люмінесценції наночастинок $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ розміром 50 нм за різних енергій збудження: $h\nu < E_g$ (а) та $h\nu > E_g$ (б). $T = 300$ К

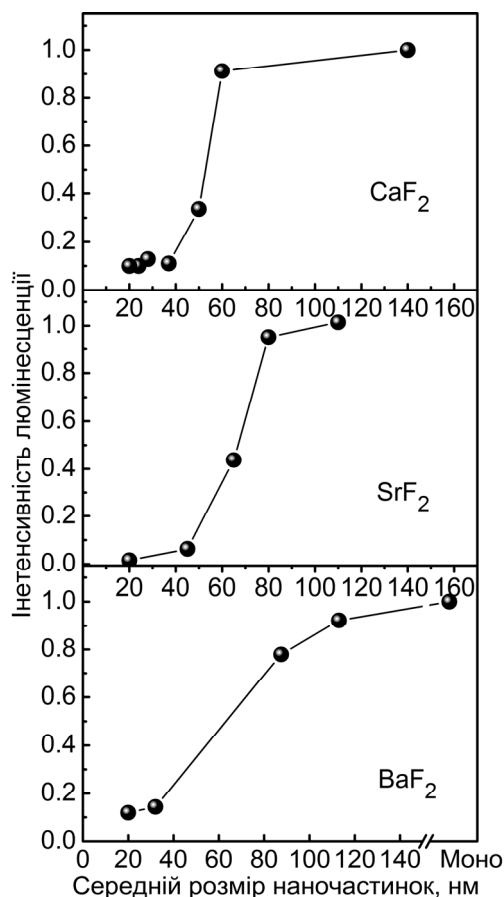


Рис. 9. Залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції АЛЕ від розмірів для наночастинок CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 . $T = 300$ К

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі проведено комплексне дослідження люмінесцентно-кінетичних параметрів фторидних наночастинок з використанням оптичного та рентгенівського імпульсного збудження з часовим розділенням. Вперше встановлено закономірності взаємодії високоенергетичного випромінювання з широкозонними діелектричними наночастинами залежно від їхніх розмірів.

1. Методом хімічного осадження синтезовано наночастинки MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$) кубічної сингонії з $Fm-3m$ просторовою групою та середніми розмірами 20–140 нм. Визначено люмінесцентні параметри взаємодії високоенергетичного збудження за умови просторового обмеження для наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$.
2. Встановлено, що за умови просторового обмеження сцинтиляційна ефективність визначається просторовими параметрами процесів релаксації електронних збуджень – електрон-електронного розсіяння (довжина вільного пробігу), електрон-фононної взаємодії (довжина термалізації), розмірами електронного збудження – з одного боку та розмірами наночастинок. Показано, що у випадку, коли просторові параметри релаксаційних процесів перевершують розміри наночастинок, фотоелектрони та термалізовані електрони виходять за межі наночастинок, суттєво зменшуючи інтенсивність рекомбінаційного процесу.
3. Виявлено залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ (люмінесценції автолокалізованих екситонів та рекомбінаційної домішкової люмінесценції) від енергії збуджувальних квантів, яка узгоджується із механізмами рекомбінаційних процесів. Для енергій збуджувальних квантів $h\nu < E_g$ (випадок оптичного створення АЛЕ, коли розміри екситонного збудження не перевершують розмірів наночастинок) розмірні ефекти виражені найслабше, а інтенсивність люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок залежать переважно від поверхневих втрат. У діапазоні енергій $E_g < h\nu < 2E_g$ залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок є найбільшою, оскільки довжина термалізації електронів може перевищувати розмір наночастинок. В діапазоні енергій $h\nu > 2E_g$, залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок є менш чутливою до розміру наночастинок, оскільки частина внеску в інтенсивність зумовлена процесами електрон-електронного розсіяння, для якого довжина вільного пробігу фотоелектронів є меншою порівняно із розмірами наночастинок.
4. Показано, що інтенсивність остово-валентної люмінесценції у BaF_2 набагато слабше залежить від розміру наночастинок порівняно з інтенсивністю люмінесценції АЛЕ, оскільки остовно-валентні переходи відбуваються в межах квазімолекули (катіон + найближче оточення), а діркова компонента, що локалізована на катіоні, може дифундувати на незначні відстані 1.5–7.0 нм, що значно менше від розміру наночастинок.

5. Виявлено відносну стабільність інтенсивності домішкової люмінесценції $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ зі зменшенням розмірів наночастинок під час збудження на ділянці внутрішньоцентрового поглинання, смуги з перенесенням заряду та смуги помноження електронних збуджень за участю перенесення заряду. Така поведінка зумовлена меншими розмірами відповідних електронних збуджень порівняно із розмірами наночастинок. Для енергій $h\nu > E_g$ виявлено відмінності у залежності інтенсивності електронної та діркової домішкової рекомбінаційної люмінесценції, зумовлені різною рухливістю електронів та дірок.
6. Показано, що у випадку високоенергетичного збудження квантами з енергією $h\nu > E_g$ здебільшого випромінюють O_h -центри Європію, а за енергій збудження $h\nu < E_g$ – Європіїв центри O_h та C_{4v} -симетрії для $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ та O_h - та C_{3v} -симетрії для $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$. Такі особливості пов'язані з електронним рекомбінаційним механізмом люмінесценції Eu^{3+} центрів та особливостями компенсації заряду у випадку O_h -, C_{4v} - та C_{3v} -центрів. Зі зменшенням розмірів наночастинок інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції йонів Європію за $h\nu > E_g$ спадає і домінують стає люмінесценція, зумовлена перенесенням заряду від йонів кисню до йонів Європію.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Vistovsky V. V. Luminescence Peculiarities of CaF_2 Nanoparticles upon the High-Energy Excitation [Електронний ресурс] / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // HASYLAB Annual report 2011. – Режим доступу до журналу: http://photon-science.desy.de/annual_report/files/2011/20111828.pdf
2. Vistovsky V. V. Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, A. S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 024325–024332.
3. Чернодольский Я. Визначення довжини термалізації електронів у кристалах CaF_2 , SrF_2 та BaF_2 / Я. Чернодольський, В. Вістовський, А. Жишкович, С. Сиротюк, О. Гектін, А. Васільєв, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2013. – Вип. 48. – С. 120–129.
4. Zhyshkovych A. V. Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles at high energy excitation / A. V. Zhyshkovych, V. V. Vistovsky, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // Functional materials . – 2014. – Vol. 21, No. 1. – P. 10–14.

5. Vistovsky V. V. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolsky, O. M. Myagkota, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, P. A. Rodnyi, A. S. Voloshinovskii // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 114. – P. 194306–194313.
6. Vistovsky V. V. The luminescence of BaF₂ nanoparticles upon high-energy excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, P. A. Rodnyi, A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin, and A. S. Voloshinovskii // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 054308–054313.
7. Жишкович А. Рекombінаційна домішкова люмінесценція наночастинок BaF₂:Eu³⁺ / А. В. Жишкович, В. В. Вістовський, Л.-І. І. Булик, В. Б. Цюмра, О. В. Гектін, А. С. Волошиновський // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2014. – Вип. 49. – С. 72–80.
8. Жишкович А. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF₂ / А. Жишкович, С. Серкез // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЄВРИКА-2012, 19–22 квітня 2012: Тези доповідей.* - Львів, Україна, 2012. - С14.
9. Vistovsky V. V. Intrinsic Luminescence Peculiarities in CaF₂ Nanoparticles upon the High-Energy Excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, A. S. Voloshinovskii // *8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUDMETR 2012), September 10–14, 2012: Book of Abstracts.* – Halle (Saale), Germany, 2012. – O-Thu-19.
10. Вистовский В. В. Особенности собственной люминесценции наночастиц CaF₂ при высокоэнергетическом возбуждении / В. В. Вистовский, А. В. Жишкович, И. П. Пашук, Н. Е. Митина, А. С. Заиченко, А. В. Гектин, А. Н. Васильев, А. С. Волошиновский // *III Международная конференция “Наноструктурные материалы – 2012: Россия-Украина-Беларусь” (НАНО-2012), 19–22 ноября 2012: Тезисы докладов.* – Санкт-Петербург, Российская Федерация, 2012.
11. Zhyshkovych A. The luminescence properties of CaF₂:Eu³⁺ nanoparticles / A. Zhyshkovych, V. Vistovsky, N. Mitina, A. Zaichenko, A. Gektin, A. Voloshinovskii // *12th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application (SCINT 2013), April 15-19, 2013: Book of Abstracts.* - Shanghai, China, 2013. – P. 157.
12. Zhyshkovych A. The luminescence of CaF₂:Eu³⁺ nanoparticles / A. Zhyshkovych, V. Vistovsky, N. Mitina, A. Zaichenko, T. Shalapska, A. Gektin, A. Voloshinovskii // *International conference "Functional materials and nanotechnologies-2013" (FM&NT2013), April 21–24, 2013: Book of Abstracts.* – Tartu, Estonia, 2013 – P. 106.
13. Булик Л.-І. Люмінесценція наночастинок CaF₂:Eu³⁺/ Л.-І. Булик, А. Жишкович // *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЄВРИКА-2013, 15–17 травня 2013: Тези доповідей.* - Львів, Україна, 2013. – В8.

14. Vistovsky V. Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ and $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{3+}$ nanoparticles / V. Vistovsky, A. Zhyshkovych, N. Mitina, A. Zaichenko, A. Gektin, A. Vasil'ev, A. Voloshinovskii // The Fourth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IV IWASOM), July 14–19, 2013: Book of Abstracts. – Gdańsk, Poland, 2013 – P. 104.
15. Vistovsky V. Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2 , $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles at high energy excitation / V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii // International conference “Advanced Scintillation Materials – 2013” (ASM-2013), September 23–27, 2013: Book of Abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2013 – P-16.
16. Zhyshkovych A. Luminescence Processes in SrF_2 Nanoparticles / A. V. Zhyshkovych, V. V. Vistovsky, L.-I. I. Bulyk, I. P. Pashuk, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. S. Voloshinovskii // VI INTERNATIONAL CONFERENCE “Physics of Disordered Systems” (PSD-2013), October 14–16, 2013: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2013 – C2.52.
17. Жишкович А. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2 / А. Жишкович // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЄВРИКА-2013, 15–17 травня 2013: Тези доповідей. - Львів, Україна, 2013. – В1.
18. Voloshinovskii A. Electronic excitations in fluoride nanoparticles / A. S. Voloshinovskii, V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev // International conference “Advanced Scintillation Materials – 2013” (ASM-2013), September 23–27, 2013: Book of Abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2013 – Thu-8.
19. Жишкович А. Люмінесцентна візуалізація емісії електронів у наночастинках BaF_2 / А. Жишкович, О. Галяткін // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЄВРИКА-2014, 15–17 травня 2014: Тези доповідей. - Львів, Україна, 2014. – С. 65.
20. Vistovsky V. Luminescence decay and electron thermalization length in CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 nanocrystals / V. V. Vistovsky, Ya. M. Chornodolsky, A. V. Zhyshkovych, S. V. Syrotyuk, A. V. Gektin, A. N. Vasil'ev, A. S. Voloshinovskii // The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014), July 13-18, 2014: Book of Abstracts. – Wroclaw, Poland, 2014 – P-244.

АНОТАЦІЯ

Жишкович А. В. Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка. – Львів, 2015.

Дисертація присвячена вивченню механізмів випромінювальної релаксації високоенергетичних електронних збуджень та перенесення енергії збудження до центрів випромінювання у нанорозмірних широкозонних діелектричних кристалах фторидів залежно від їхнього розміру та просторових розмірів електронних збуджень, а також просторових параметрів електрон-електронного розсіяння та електрон-фононої взаємодії.

Уперше показано, що співвідношення між довжиною термалізації фотоелектрона та розміром фторидних наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) є визначальним для інтенсивності власної та домішкової рекомбінаційної люмінесценції. З'ясовано, що залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок є відмінною для різних елементарних механізмів збудження: внутрішньоцентрового збудження, збудження за участю станів з перенесенням заряду, екситонного збудження, утворення електрон-діркових пар, помноження електронних збуджень з утворенням вторинних екситонів, електрон-діркових пар та станів із перенесенням заряду. Показано, що інтенсивність домішкової люмінесценції у випадку зонно-зонного збудження залежить від електронного чи діркового механізму домішкової рекомбінаційної люмінесценції. Встановлено, що інтенсивність випромінювальних остовно-валентних переходів мало залежить від розміру наночастинок унаслідок невеликого значення довжини дифузії остовної дірки.

Запропоновано експериментальний метод оцінки довжини термалізації електронів. Установлено оптимальні розміри наночастинок для створення на їхній основі наносцинтиляторів та нанокомпозитних сцинтиляційних матеріалів.

Ключові слова: наночастинок фторидів, власна люмінесценція, рекомбінаційна люмінесценція, остовно-валентна люмінесценція, перенесення заряду, довжина вільного пробігу, довжина термалізації, наносцинтилятор.

АННОТАЦИЯ

Жишкович А. В. Излучательная релаксация электронных возбуждений в наноразмерных кристаллах фторидов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко. – Львов, 2015.

Диссертация посвящена изучению механизмов излучательной релаксации высокоэнергетических электронных возбуждений и переноса энергии возбуждения к центрам излучения в наноразмерных широкозонных диэлектрических кристаллах фторидов в зависимости от их размера и пространственных размеров электронных возбуждений, а также пространственных параметров электрон-электронного рассеивания и электрон-фононного взаимодействия.

Впервые установлены закономерности рекомбинационной люминесценции и особенности взаимодействия высокоэнергетического излучения разной энергии с наночастицами фторидов MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) в зависимости от их размеров. Выявлено значительное уменьшение интенсивности люминесценции автолокализованного экситона при уменьшении размеров наночастиц. Установлено, что соотношение между длиной термализации фотоэлектрона и размером наночастицы является определяющим для интенсивности собственной и примесной рекомбинационной люминесценции. Выяснено, что зависимость интенсивности люминесценции от размеров наночастиц является отличительной для разных элементарных механизмов возбуждения: внутрицентрального возбуждения, возбуждения при участии состояний с перенесением заряда, экситонного возбуждения, образования электрон-дырочных пар, умножения электронных возбуждений с образованием вторичных экситонов, электрон-дырочных пар и состояний с перенесением заряда. Выявлено, что интенсивность излучательных остожно-валентных переходов мало зависит от размера наночастиц в результате небольшого значения длины диффузии остожной дыры. Показано, что интенсивность примесной люминесценции в случае зонно-зонного возбуждения дополнительно зависит от электронного или дырочного механизма примесной рекомбинационной люминесценции.

Предложен экспериментальный метод оценки длины термализации электронов. Установлено оптимальные размеры наночастиц для создания на их основе композитных сцинтилляционных материалов и наносцинтилляторов для медицинских целей.

Ключевые слова: наночастицы фторидов, собственная люминесценция, рекомбинационная люминесценция, остожно-валентная люминесценция, перенесение заряда, длина свободного пробега, длина термализации, наносцинтиллятор.

ANNOTATION

Zhyshkovich A. V. Radiative Relaxation of Electronic Excitations in Fluorides Nanodimensional Crystals. – Manuscript.

The thesis for a Candidate Degree of Sciences in Physics and Mathematics by Speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Insulators. – Ivan Franko National University of Lviv. – Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the study of the radiative relaxation mechanisms of high-energy electronic excitations and the excitation energy transfer to the luminescence centers of wide band gap dielectric fluoride nanocrystals depending on their size, the spatial size of electronic excitations, spatial parameters of an electron-electron scattering and an electron-phonon interaction.

The dependences of the recombination luminescence and the features of interaction of the high-energy radiation with fluoride nanoparticles MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) depending on their sizes are determined. The considerable decrease of the self-trapped exciton luminescent intensity with nanoparticle size decrease is revealed. The ratio between photoelectron thermalization length and the nanoparticle size is established to be determinative for intrinsic and impurity recombination luminescence. The dependence of the luminescent intensity on the nanoparticle sizes is found to be different for the various elementary mechanisms of excitation: intracenter excitation, excitation with participation of the charge transfer states, exciton excitation, creation of electron-hole pairs, multiplication of electronic excitations with formation of secondary excitons, electron-hole pairs and states with a charge transfer. Intensity of the radiative core-valence transitions is revealed to depend slightly on the nanoparticle size because of a small value of core hole diffusion length. In a case of band-to-band excitation the impurity luminescence intensity is shown to depend additionally on the electronic or hole mechanism of the impurity recombination luminescence.

The experimental method for estimation of the electron thermalization length is offered. The optimal nanoparticles sizes for creation of the nanoparticle-based composite scintillation materials and nanoscintillators for the medical purposes are established.

Keywords: fluoride nanoparticles, intrinsic luminescence, recombination luminescence, core-valence luminescence, charge transfer, mean free path, thermalization length, nanoscintillators.