Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

Жишкович Андрій Володимирович

УДК 535.37

Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів

Спеціальність 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

ДИСЕРТАЦІЯ
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
Волошиновський Анатолій Степанович,
доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри експериментальної фізики
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Львів – 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 4

ВСТУП 5

РОЗДІЛ 1 ФІЗИКА СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ 12

1.1. Взаємодія жорсткого електромагнітного випромінювання з неорганічними матеріалами 12
1.1.1. Конверсійний процес 14
1.1.2. Процес перенесення енергії 16
1.1.3. Процес випромінювальної рекомбінації 20

1.2. Особливості люмінесценції у фторидах 21
1.2.1. Екситонна люмінесценція 21
1.2.2. Остовно-валентні переходи 23

1.3. Сцинтиляційні матеріали та їхні параметри 25
1.3.1. Характеристики сцинтиляційних матеріалів 25
1.3.2. Застосування сцинтиляційних матеріалів 34

1.4. Особливості люмінесцентних процесів в нанорозмірних матеріалах 39
1.4.1. Розмірні ефекти для власної люмінесценції в широкозонних діелектричних нанокристалах 40
1.4.2. Електрон-фононне розсіяння, довжина термалізації електронів у широкозонних діелектричних нанокристалах 41
1.4.3. Електрон-електронне розсіяння та довжина вільного пробігу електронів у широкозонних діелектричних нанокристалах 43
1.4.4. Довжина вільного пробігу електронів при збудженні рентґенівськими та гамма квантами у широкозонних діелектричних нанокристалах 45
1.4.5. Вплив поверхні та дефектів на люмінесцентні параметри у нанокристалах 46

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 47

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 48

2.1. Методика синтезу наночастинок 48

2.2. Методика рентґеноструктурних досліджень 49

2.3. Результати рентґено-дифрактометричних досліджень 50

2.4. Дослідження наночастинок BaF_2 методами малокутового рентґенівського розсіяння (SAXS) 53

2.5. Методика спектрально-кінетичних вимірювань 54
2.5.1. Спектрально-кінетичні вимірювання при синхротронному збудженні 54
2.5.2. Методика дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції 57

2.5.3. Методика дослідження спектрів люмінесценції під час рентгенівського збудження 59
2.5.4. Дослідження кінетики загасання люмінесценції 61
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2 64
РОЗДІЛ 3 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК CaF_2 65
3.1. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2 у випадку збудження ВУФ-випромінюванням 66
3.2. Рентґенолюмінесценція наночастинок CaF_2 74
3.3. Люмінесценція наночастинок $CaF_2:Eu^{2+}$ 79
3.4. Особливості люмінесценції наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$ 84
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 90
РОЗДІЛ 4 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК SrF_2 92
4.1. Механізм люмінесценції наночастинок SrF_2 при високоенергетичному збудженні 92
4.2. Релаксація високоенергетичних електронних збуджень у наночастинках SrF_2 96
4.3. Рентґенолюмінесценція та часові параметри сцинтиляційних імпульсів у наночастинках SrF_2 98
4.3. Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce 103
4.3. Рентґенолюмінесценція та часові параметри сцинтиляцій у наночастинках SrF_2:Ce 109
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 111
РОЗДІЛ 5 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК BaF_2 113
5.1. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2 113
5.2. Остовно-валентна люмінесценція у наночастинках BaF_2 120
5.3. Люмінесцентно-кінетичні характеристики люмінесценції наночастинок BaF_2 під час рентґенівського збудження 126
5.4. Рекомбінаційна домішкова люмінесценція наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ 130
5.5. Оцінка параметрів дожини шляху термалізації фотоелектронів у фторидних сполуках 137
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 140
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЛЕ – автолокалізований екситон

ОВЛ – остовно-валентна люмінесценція

УФ – ультрафіолет

ВУФ – вакуумний ультрафіолет

ФЕП – фотоелектронний помножувач

ВСТУП

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 фононах, 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-фононної 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 світловихід люмінесценції 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.

<u>Зв'язок роботи з науковими проектами</u>

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами 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

№ 0113U003996c) 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. Гамбурґ, Німеччина) № II-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 наночастинки 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 рентґенівського 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 досліджень

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 MeF_2:Ln (Me = Ca, Ba, Sr; Ln = Ce^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}) проводили методом хімічного осадження. Зміну розмірів наночастинок здійснювалася методом високотемпературного відпалу за різних температур (200–1200 ºC). Визначення розміру наночастинок, структурних параметрів та ідентифікація фазового складу реалізовувалося за допомогою методу рентґенівської дифракції.

Дослідження спектрально-кінетичних характеристик люмінесценції зразків у видимій та УФ-ділянці спектра під час імпульсного оптичного та рентґенівського 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 еВ) проводили на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбурґ, 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 наночастинки і просторовими параметрами розсіяння електронів (довжиною вільного пробігу та довжиною термалізації фотоелектрона) є визначальним для інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 та MeF_2: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 MeF_2: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 MeF_2:Ln.
5. Установлено, що інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок MeF_2: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 рентґенівськими квантами. Перекривання свічення наночастинок Eu^{3+} та Eu^{2+} люмінесценції з ділянкою прозорості біологічної тканини та висока проникнива здатність рентґенівських променів сприятимуть візуалізації процесів у глибині тканини.

Особистий внесок автора

Автор дисертаційної роботи провів синтез фторидних наночастинок MeF_2 та MeF_2:Ln (Me = Ca, Ba, Sr; Ln = Ce, Eu^{2+}, 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, 3, 4, 5] дисертант встановив залежність люмінесцентних параметрів наночастинок CaF_2 від їхніх розмірів та енергії збуджувальних квантів. У працях [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] автор ідентифікував домішкову рекомбінаційну люмінесценцію наночастинок $CaF_2:Eu^{2+}$, $CaF_2:Eu^{3+}$ та $BaF_2:Eu^{3+}$ 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 [13, 14, 15]. У працях [16, 17, 18, 19] дисертант встановив, що інтенсивність остовно-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 [20].

<u>Апробація результатів дисертаційної роботи</u>

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 (LUMDETR 2012), Halle (Saale), Germany, September 10–14, 2012.
- III Международная конференция “Наноструктурные материаллы – 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 nanothechnologies-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), Wroclaw, 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.

РОЗДІЛ 1
ФІЗИКА СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

1.1. Взаємодія жорсткого електромагнітного випромінювання з неорганічними матеріалами

З моменту поглинання збуджуючого кванту до акту випромінювання в сцинтиляторі відбивається цілий ряд складних процесів, які впливають на кінцевий результат свічення кристала. Ці процеси прийнято називати сцинтиляційними [21].

Сцинтиляційний процес розпочинається з моменту поглинання сцинтилятором йонізуючого випромінювання. Поглинуте випромінювання (високоенергетичний квант світла) викликає зміни в основній кристалічній ґратці, однак практично не впливає на домішкові центри.

Початкова стадія сцинтиляційного процесу, що характеризується розміном енергії (передачею енергії), проходить в наступній послідовності. Спочатку відбувається акт первинної йонізації, при якому зв’язаному електрону різноманітним способом передається запас енергії, достатньої для набуття ним швидкості, щоб покинути межі атома. В результаті утворюється позитивно заряджений йон і вільний електрон із запасом кінетичної енергії. Такий вільний електрон проходить певну відстань створюючи вздовж свого треку акти вторинної йонізації. На цьому етапі відбувається подальша передача енергії випромінювання середовищу. Розтрачаючи в такий спосіб кінетичну енергію на йонізацію та збудження, вільний електрон сповільнює свій рух й захоплюється нейтральним атомом, утворюючи негативно заряджений йон. В результаті таких процесів електрон повністю втрачає свою кінетичну енергію. Наступним етапом після розміну енергії є утворення швидких електронів, які далі будуть збуджувати кристалічну ґратку утворюючи при цьому електрони та дірки. Відтак, збудження буде переноситися на центри свічення. Центрами свічення можуть бути власними – це дефекти кристалічної структура (катіонні і аніонні вакансії, міжвузлові

атоми та йони), так і домішковими – це активатори (спеціально вводяться атомами та йонами). Завершується такий процес поверненням електрона на свій першочерговий енергетичній рівень, внаслідок чого відбувається випромінювання світла [22].

В цілому, сцинтиляційний процес можна розділити на три основні етапи: конверсію, перенесення енергії та люмінесценцію (рис. 1.1).

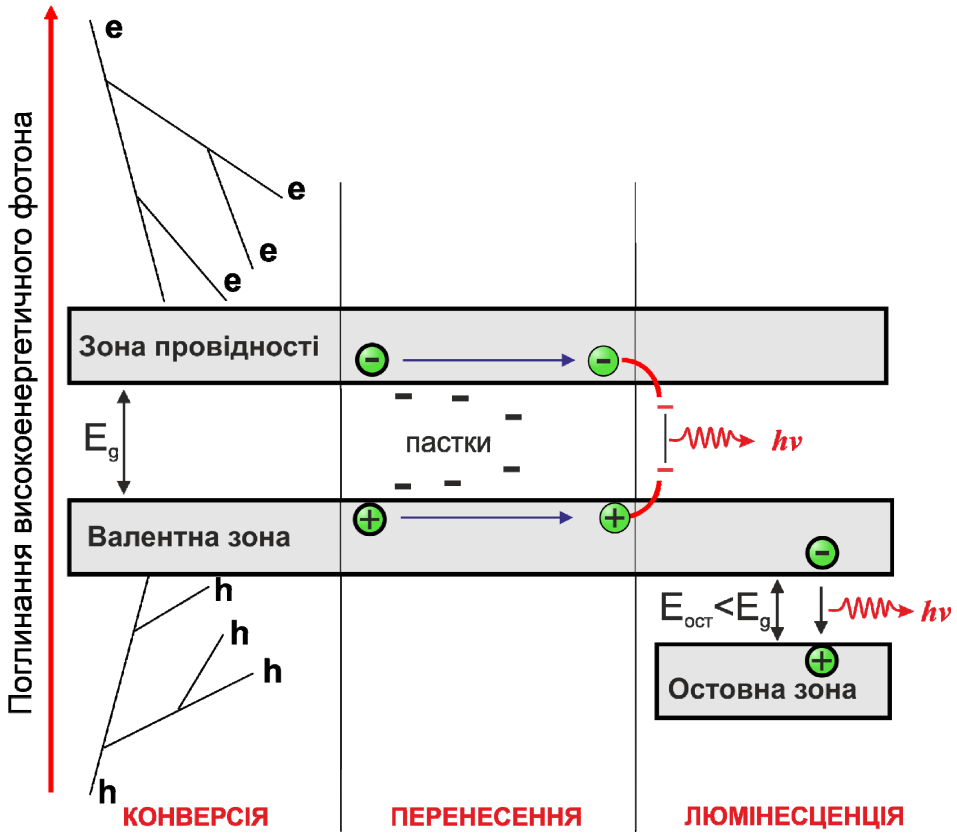


Рис. 1.1. Схема сцинтиляційного механізму у широкозонному монокристалі [23].

Конверсія характеризується взаємодією високоенергетичного фотона із матеріалом через фотоефект, ефект Комптона, появою, релаксацією та подальшою термалізацією електрон-діркових пар. Процес перенесення енергії характеризується дифузією електрон-діркових пар (екситонів) крізь матеріал, можливістю (повторного) захоплення на дефектах, безвипромінювальною рекомбінацією. Завершальним етап сцинтиляційного процесу є люмінесценція, тобто захоплення носіїв заряду на центрах люмінесценції та їхня випромінювальна рекомбінація [23].

Розглянемо ці етапи детальніше, беручи за основу модель сцинтиляційного процесу в діелектричних кристала запропоновану автором Васільєвим в [24] (рис. 1.2).

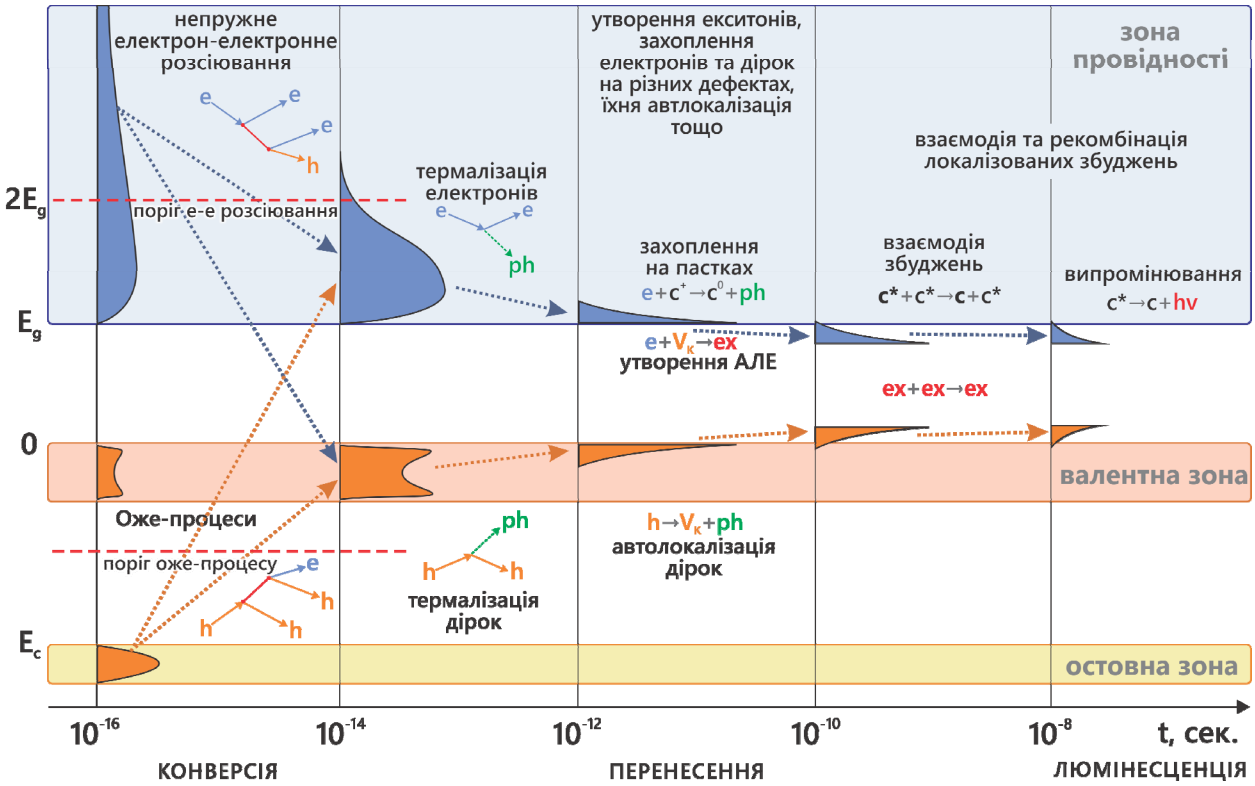


Рис. 1.2. Загальна схема сцинтиляційного процесу в діелектричному кристалі з простою зонною структурою.

1.1.1. Конверсійний процес

Першим етапом сцинтиляційного процесу, є процес конверсії, тобто перетворення поглинутої енергії йонізуючого випромінювання (електрони, α-, β-, γ-частинки, рентґенівське випромінювання). На цьому етапі спочатку відбувається поглинання кванта йонізуючого випромінювання сцинтилятором та утворення первинних високоенергетичних електронів в зоні провідності та дірок у валентні зоні (електрон-діркова пара). При цьому енергія первинних електронів та дірок перевищує ширину забороненої зони E_g у десятки – сотні разів. В подальшому, за дуже короткий проміжок часу 10^{-16}–10^{-14} с, первинні електрони при зіткненні з електронами кристалічної ґратки, втрачатимуть свою надлишкову енергію, утворюючи велику кількість вторинних електронів (непружне електрон-електронне розсіяння) та дірок (Оже-процеси) з різною

кінетичною енергією [25]. Такий лавинний процес триває до моменту, коли електрони та дірки не витратять всю свою надлишкову енергію і не зможуть надалі утворювати електрони та дірки (чергові електрон-діркових пари), тобто до моменту, коли енергія електронів в зоні провідності буде меншою за E_g (поріг електрон-електронного розсіяння) та всі дірки займуть валентну зону, якщо немає остовного рівня вище порогу Оже-процесів (загальний випадок). Кількість таких електронних збуджень є обмежена і визначається відношенням енергії фотона до середньої енергії утворення одного електронного збудження. Для широкозонних кристалів середня енергія утворення електрон-діркових пар становить $E_{eh} \sim (1.5 \div 3)E_g$ [26, 27]. Також на цьому етапі формується просторове розташування електронних збуджень, яке визначається відношенням середньої довжини вільного пробігу до електрон-електронного розсіяння. Довжина вільного пробігу є немонотонною функцією енергії електрона, яка має мінімум ~ 0.2 нм для енергії електрона ~ 25 еВ (рис. 1.3) [28]. Для малих та великих енергій довжина вільного пробігу електрона зростає. Для електронів з енергією вище порогу електрон-електронного розсіяння ($2E_g$), і для електронів з енергією порядку 1 кеВ довжина становить порядку 1 нм. Така залежність довжини вільного пробігу від енергії електрона зумовлює неоднорідне просторове розташування електронних збуджень з областями великої щільності електронних збуджень розміру порядку 1–5 нм. Аналогічний розподіл виникає і після Оже-розпаду остовних дірок. Ці області, внаслідок йонізації кристала відносно високоенергетичними електронами та дірками, можуть бути і досить добре ізольовані одні від інших (відстані між ними більші за їхні типові розміри), і перекриватися під час збудження важкими йонами, які створюють переважно низько енергетичні вторинні електронні збудження. Оцінити просторове розташування таких електронних збуджень можна використовуючи метод Монте-Карло [21, 25, 29, 30].

В певний момент часу, коли кінетичної енергії буде не достатньо для протікання лавинного процесу, надлишкова енергія ($2E_g > h\nu > E_g$) буде переважно витрачена на процеси термалізації і збудження оптичних фононів.

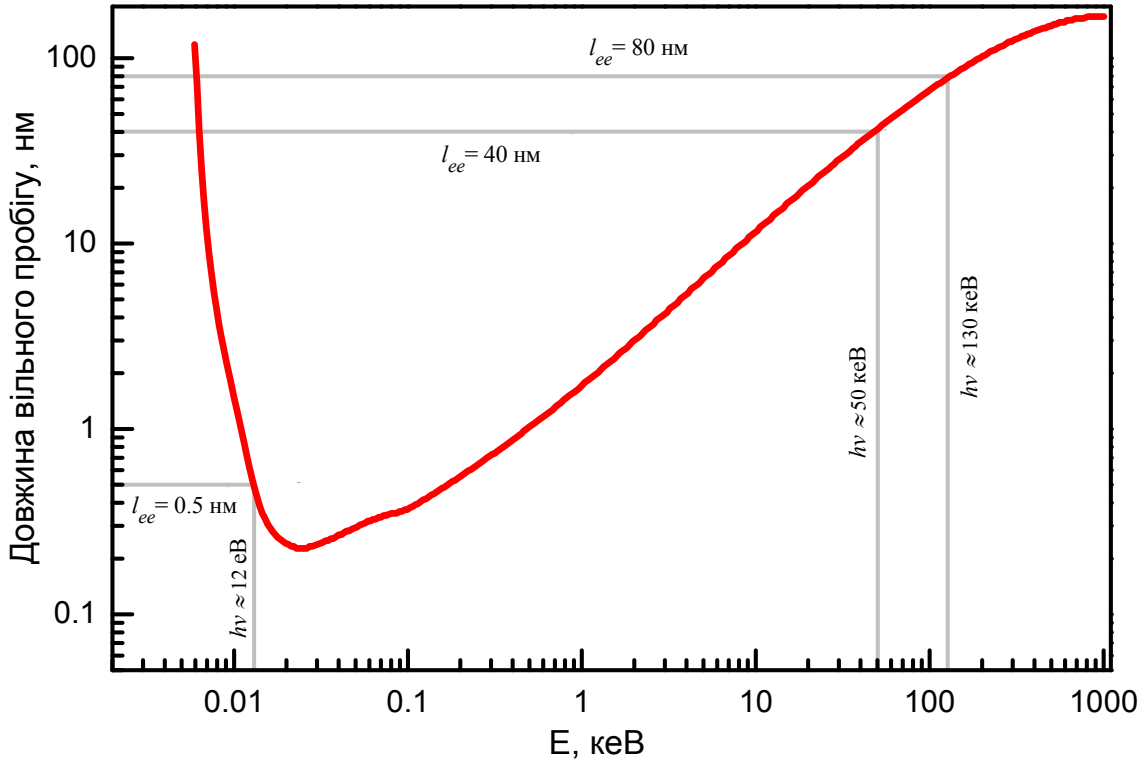


Рис. 1.3. Універсальна крива електрон-електронного розсіяння [28].

Для опису процесів втрати енергії первинними електронами та дірками, а також створення електрон-діркових пар, у випадку широкозонних діелектричних кристалів, часто користуються “плазмонною моделлю”. За цією моделлю, гарячі електрони в твердому тілі втрачають свою енергію в основному через плазмони, котрі, в свою чергу, розпадаються на електрон-діркові пари [31].

1.1.2. Процес перенесення енергії

Другий етап сцинтиляційного процесу характеризується термалізацією електронів та дірок, утворенням френкелівських дефектів, захопленням електронів та дірок на пастках (локалізація) і перенесенням енергії від електрон-діркових пар на центри свічення.

Процес термалізації електронів та дірок триває 10^{-14}–10^{-12} с, і настає тоді, коли енергія електрона становить порядку теплової енергії ґратки. При цьому, на будь-якому етапі втрати енергії, електрон може рекомбінувати з

йонами [32]. Термалізації зазнають електрони та дірки, кінетична енергія яких є меншою за величину забороненої зони E_g.

Відомо, що атоми в кристалі, за певної скінченної температури, перебувають в хаотичному коливному русі, зміщуючись з положення рівноваги. Відтак, між атомами передаються коливання, і як наслідок кристалом поширюється хвиля атомних зміщень – фонон. Таким чином, для електронів та дірок втрата кінетичної енергії буде відбуватися через взаємодію із фононами ґратки, і через народження чергових фононів. На народження фононів, при одному енергетичному збудженні, іде енергія порядку $E_{eh}–E_g \sim (0.5÷2.0)E_g$ [29]. Приблизну кількість народжених фононів можна оцінити так: якщо енергія електрона ~ 10 еВ, а на створення фонона йде ~ 0.1 еВ, тоді народжується близько 100 фононів маленької енергії. Отже, шлях, який проходить вторинний електрон чи дірка в результаті взаємодії із фононами ґратки називається довжиною термалізації. При цьому, довжина термалізації для електрона й дірки відрізняється і якщо для електрона вона може становити десятки або сотні нанометрів, то для дірки всього лиш кілька нанометрів. Такі процес втрати енергії наблизять електрони до дна зони провідності та дірки до вершини валентної зони [21, 33].

Основний вклад у процес термалізації дає розсіяння на оптичних фононах. Довжини термалізації електрона з початковою кінетичною енергією E_{e0} при розсіянні на поздовжніх оптичних фононах можна оцінити завдяки співвідношенню [34]:

$$l_{e,LO}^2(E_{e0}) = \frac{1}{24} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^* / m_0} \right)^2 \tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T} \right) \mathrm{Ei}\left(3\ln\left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}} \right) \right), \qquad (1.1)$$

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність, m_e^* – ефективна маса електрона, m_0 – маса електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія поздовжнього оптичного фонона, k_B – стала Больцмана, T – температура, $\mathrm{Ei(z)} = \int_{-z}^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$ – експоненціальна інтегральна функція.

Зважаючи на той факт, що для широкого класу кристалів відомі частоти оптичних фононів, то задача зводиться до знаходження ефективної маси електрона. Ефективну масу електрона можна визначити за формою енергетичних рівнів зони провідності [20].

Модельні розрахунки залежності довжини термалізації електрона від енергії оптичного фотона внаслідок розсіяння на фононах приведено на рисунку 1.4.

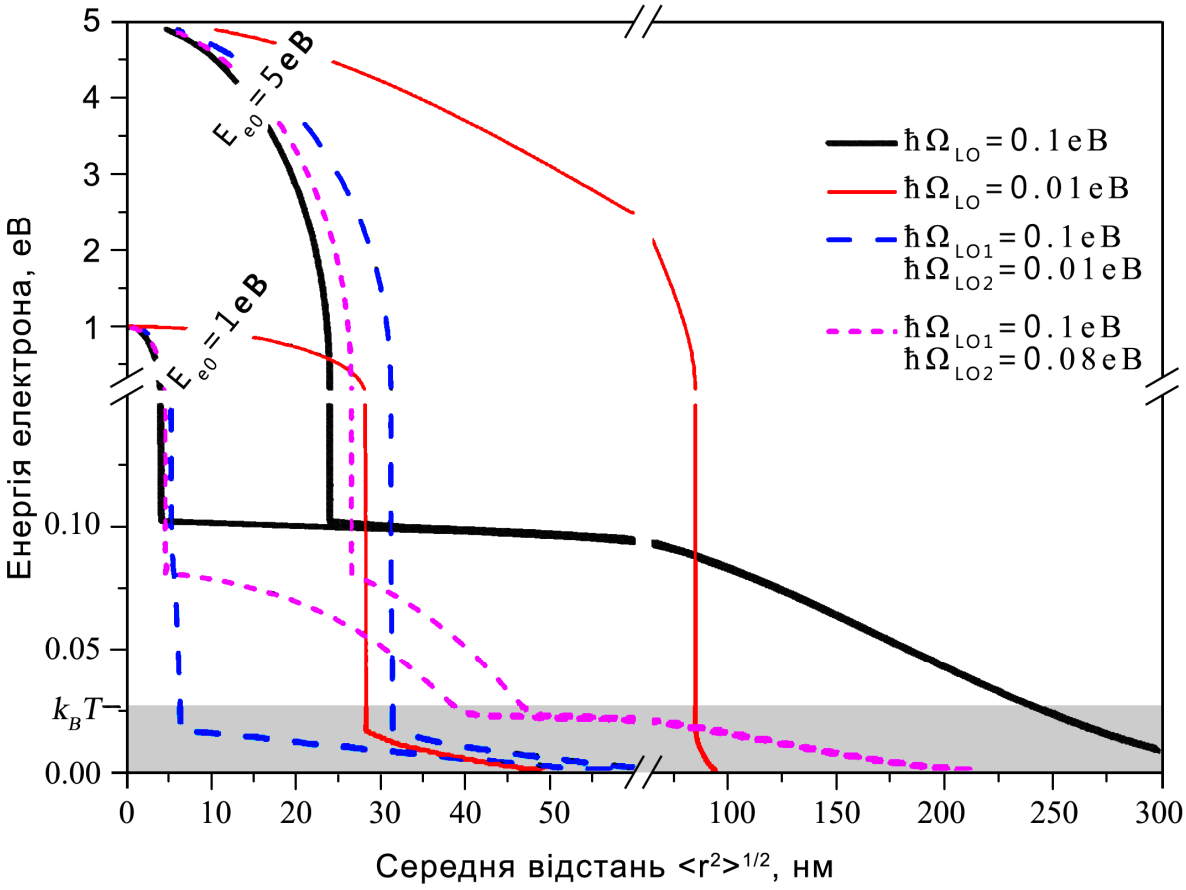


Рис 1.4. Залежність довжини термалізації електрона від енергії оптичного фотона ($\hbar\Omega_{LO}$) [34].

В процесі термалізації електрони описують дуже складну ламану траєкторію у вигляді броунівської лінії. Кількість зіткнень залежить від матеріалу, в якому відбувається процес, і може сягати від сотень до сотень тисяч. Шлях, який проходить електрон в процесі термалізації, складається з його окремих пробігів між зіткненнями – вільних пробігів. Теоретичні й

експериментальні роботи по дослідженню термалізації електронів тільки починають появлятися, особливо для складних систем [32].

Після процесу термалізації, за проміжок часу 10^{-12}–10^{-10} с, відбуваються процеси пов'язані із утворенням екситонів, тобто зв'язування між собою силами кулонівської взаємодії електронно-діркових пар, після чого можливе захоплення електронів та дірок на неглибоких відносно зон локальних рівнях в забороненій зоні або безвипромінювальна рекомбінація, шляхом передачі енергії коливанням атомів на поверхні кристала або на будь-якому структурному дефекті.

Таким чином, відбувається локалізація екситонів через їхню взаємодію із структурними дефектами та домішками у сцинтиляторі. Наприклад, електрони та дірки можуть бути захоплені різними пастками або автолокалізовані у кристалічній ґратці. Екситони, автолокалізовані екситони і автолокалізовані дірки (V_k–центр) можуть бути утворені разом із випромінюванням фононів. Локалізація екситонів іноді може супроводжуватися зміщенням атомів (утворення дефектів, фотостимульована десорбція) [21].

Слід відзначити, що наявність пасток негативно відображається на часовому розділенні сцинтилятора, оскільки вони затягують процес висвічування, а також інтенсивність подовженого свічення, будучи нижчою за шумовий фон приладу, не даватиме вкладу у корисний сигнал.

Процес рекомбінації термалізованих електрона та дірки в екситон виникає внаслідок кулонівської взаємодії протилежно заряджених частинок. Коли довжина вільного пробігу електрона є малою, то ймовірність рекомбінації електрона та дірки описується за допомогою моделі Онзагера. У цій моделі припускається, що немає ніяких інших носіїв заряду, які б утворювали електричне поле. У цьому випадку імовірність рекомбінації $p(r)$ електрона та дірки, які будуть розташовані на відстані r після процесу розміну енергії, записується так [34, 35, 36]:

$$p(r) = 1 - e^{-R_{Ons}/r}, \tag{1.2}$$

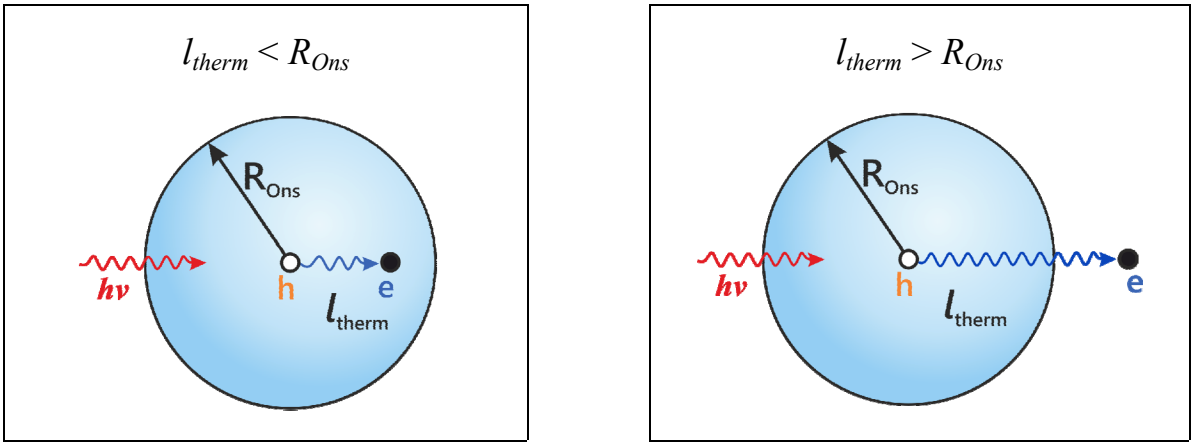
де R_{Ons} – радіус Онзагера, що також називається кулонівський радіус захоплення, визначається відстанню між електроном та діркою на якій енергія кулонівської взаємодії рівна тепловій енергії.

Радіус Онзагера визначається через теплову енергію носіїв заряду:

$$R_{Ons} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}, \tag{1.3}$$

де ε – статична діелектрична постійна, $k_B T$ – теплова енергія, e^2 – заряди взаємодіючих частинок.

Коли відстані між електроном та діркою є меншими за радіус Онзагера, тобто коли енергія кулонівської взаємодії буде перевищувати енергію теплового руху, то з великою імовірністю відбудеться рекомбінація (генетична, або парна, рекомбінація) (рис 1.5 а). В протилежному випадку електрони й дірки не прорекомбінувавши між собою розлетяться в різних напрямках (дисоціація й утворення вільного електрона та дірки) (рис 1.5 б) [35, 36].



а) б)

Рис 1.5. Сфера Онзагера та імовірність рекомбінації електрона та дірки.

1.1.3. Процес випромінювальної рекомбінації

Перед завершенням сцинтиляційного процесу і безпосередньо випромінювальною та (або) безвипромінювальною рекомбінацією, на

часовому проміжку 10^{-10}–10^{-8} с, відбуваються взаємодія та рекомбінація локалізованих збуджень.

У випадку успішного перенесення енергії від термалізованих електрон-діркових пар до випромінювальних центрів, сцинтиляційний процес завершується випромінювання оптичних фотонів, тобто люмінесценцією [21, 29].

Рекомбінаційні процеси можуть тривати як 10^{-9} с у випадку електрон-діркової рекомбінації, свічення вільного та зв'язаного екситона, остовно-валентної рекомбінації, так і хвилини у випадку сильно заборонених процесів [37].

Люмінесценція в сцинтиляційному матеріалі може бути: власною (електрон-діркова рекомбінація; люмінесценція вільного, автолокалізованого і захопленого на дефекті екситона; випромінювальні остовно-валентні переходи; переходи з перенесенням заряду всередині молекулярного комплексу) або домішковою – зумовленою люмінесценцією домішок, дефектів, серед яких йони перехідної групи металів, ртутеподібні центри, йони лантанідів і т.д. [37, 38].

1.2. Особливості люмінесценції у фторидах

Найбільш інформаційним з точки зору досліджень сцинтиляційних властивостей кристалів є останній етап сцинтиляційного процесу – люмінесценція. Звернемо увагу на люмінесцентні процеси, які забезпечують високу швидкодію сцинтиляторів – зокрема на екситонну люмінесценцію та остовно-валентну люмінесценцію (ОВЛ) [39].

1.2.1. Екситонна люмінесценція

Екситонна люмінесценція виникає при взаємодії електрона зони провідності з V_k–центром. При збудженні йонізаційним опроміненням дана люмінесценція буде ідентичною до випромінювання автолокалізованих екситонів створених оптичним збудженням у кристалі. Автолокалізація

екситонів виникає внаслідок сильної взаємодії електронів із кристалічною ґраткою, що призводить до зупинки екситона у власному деформованому полі ґратки. Коли говорять про люмінесценцію автолокалізованих екситонів (АЛЕ), то підрозумівають збуджений галогенний димер (X_2^{2-})*, котрий складається з автолокалізованої дірки (X_2^- чи V_k–центру) та зонного електрона [40]. Також, одним з невід'ємних наслідків автолокалізації екситона є генерація широких смуг випромінювання з великим Стоксівським зсувом [39].

Свічення АЛЕ спостерігається в результаті рекомбінації вільного або автолокалізованого електрона та автолокалізованої дірки. Виділяють дві смуги екситонної люмінесценції: σ- та π-поляризовані смуги. σ-люмінесценція спостерігається переважно за низьких температур в ділянці ближнього ультрафіолету, що на 1–2 еВ більше π-смуги. Тривалість життя σ-поляризованих переходів становить порядку наносекунд. Їхнє свічення пов'язане з диполь- та спін-дозволеними переходами із синглетного стану АЛЕ зі симетрією Σ_u на $^1\Sigma_g$ [41]. У випадку π-поляризованих переходів, тривалість життя становить від сотень наносекунд до кількох сотень мілісекунд. У цьому випадку свічення пов'язане з конфігурацією типу "Н-центр+електрон", збудженого сусіднім дефектом (вакансією міжвузлового галоїду) [42].

У випадку лужно-галоїдних кристалів в спектрах екситонної люмінесценції спостерігається одна або більше смуг випромінювання. Для таких кристалів, зазвичай екситонна люмінесценція спостерігається лише за низьких температур, а у випадку кімнатної її інтенсивність незначна, оскільки за вищих температуру домінують безвипромінювальні процеси. Максимум смуги екситонної люмінесценції в NaI знаходиться в області 300 нм, CsI – 340 нм [39].

Інша ситуація спостерігається в лужно-земельних фторидних кристалах. Так, за кімнатної температури спостерігається інтенсивне свічення екситонів, і лише за температур вищих за 400 К відбувається повне гасіння.

Максимум свічення екситонів в лужно-земельних фторидних кристалах (CaF_2, SrF_2 та BaF_2) спостерігається в околі 300 нм. За кімнатної температури спостерігається свічення лише триплетних екситонів, а під час охолодженні до 77 К появляються додаткове свічення синглетних екситонів [39].

1.2.2. Остовно-валентні переходи

Ще одним типом власної люмінесценції є випромінювальні остовно-валентні переходи [43]. Цей тип люмінесценції притаманний не усім кристалам. Зазвичай люмінесцентні переходи (екситонні, домішкові) виникають у верхній заборонені зоні кристала. Однак, у певному ряді кристалів (наприклад BaF_2, CsF, RbF, $KMgF_3$, $BaLu_2F_8$), під час високоенергетичного збудження, окрім того, що дірки утворюється у валентній зоні ($2pF^-$ в BaF_2), вони також утворюються й у найближчій остовній зоні ($5pBa^{2+}$ в BaF_2) (рис 1.6). Остовно-валентні дірки можуть рекомбінувати з електронами валентної зони. Переходи, які відбуваються між найближчою остовною та валентною зонами кристала, називаються остовно-валентними [44, 45]. У випадку кристалів BaF_2 ОВЛ спостерігаються в околі 230 нм. Остовно-валентні переходи відзначаються такими ознаками:

- ОВЛ збуджується лише за енергії достатніх для створення дірки в найвищій остовній зоні: $E_{зб} \geq E_g + \Delta E_v + E_g^*$;
- Смуга випромінювання ОВЛ знаходиться в спектральному діапазоні $E_g^* \leq h\nu \leq (\Delta E_v + E_g^*)$;
- Короткі часи загасання (~ 1 нс);
- Велика температурна стабільність світлового виходу;
- Незначний світловий вихід.

Наявність коротких часів загасання ОВЛ можна пояснити високою імовірністю випромінювальної рекомбінації валентних електронів та остовних дірок. Практична відсутність залежності інтенсивності та часових параметрів ОВЛ від температури зумовлено тим, що енергетична структура

кристала в області валентна–остовна зони слабо відчуває температуру. Однак можлива ситуація, коли за пониження температури ускладнюється структура спектрів ОВЛ (наприклад CsBr) [44, 46].

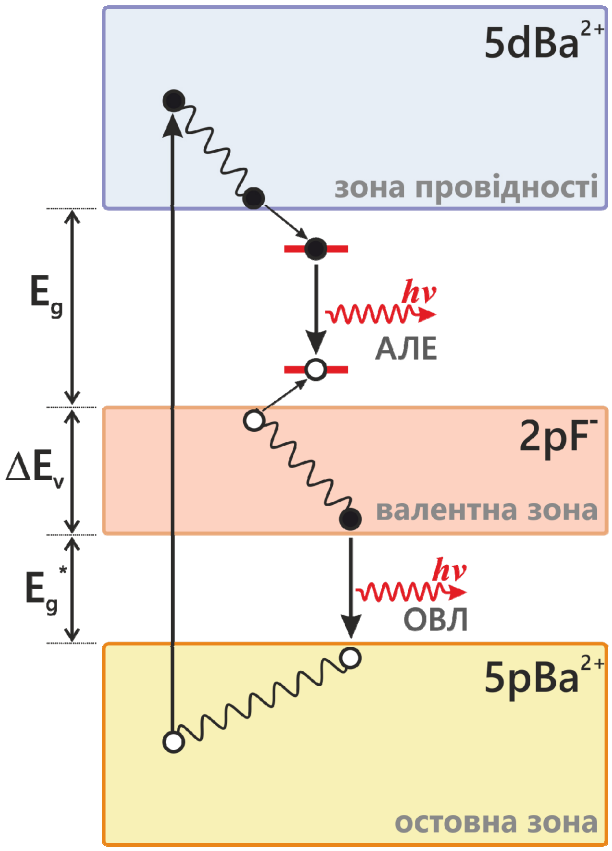


Рис 1.6. Зонна енергетична схема випромінювальних переходів на прикладі широкозонного йонного кристала BaF_2.

Такі температурні ефекти, як гасіння люмінесценції, фотонне розширення смуг і т.п. сильніше проявляться при низькоенергетичному збудженні, яке в основному задіює валентну зону та зону провідності. Вони є наслідком того, що елементарні збудження взаємодіють із фононами, для котрих час релаксації (~10^{-12} с) перевищує час релаксації електронних збуджень (10^{-9} с). Що стосується ОВЛ, то її характеристики (температурні, часові) практично не змінюються, оскільки взаємодія фотонів із остовними збудженнями є малою [44].

1.3. Сцинтиляційні матеріали та їхні параметри

1.3.1. Характеристики сцинтиляційних матеріалів

Сцинтиляційні матеріали є унікальними у своєму роді об'єктами здатними перетворювати світло одної енергії в іншу. На жаль, немає універсальних сцинтиляційних матеріалів, які б задовольняли усі параметри. До основних сцинтиляційних параметрів неорганічних кристалів відносять [39]:

- Світловихід, енергетична ефективність;
- Час загасання або тривалість сцинтиляційного світлового імпульсу;
- Післясвічення;
- Температурна стабільність світловиходу;
- Радіаційна стійкість;
- Спектр випромінювання;
- Енергетичне розділення;
- Густина матеріалу, атомний номер, імовірність повного поглинання падаючих фотонів або частинок;
- Оптичні властивості (прозорість, передача і показник заломлення);
- Механічні властивості (твердість, міцність, розколювання);
- Хімічна стабільність за нормальних атмосферних умовах (гігроскопічність);
- Можливість вирощування великих і чистих зразків;
- Рівномірний розподіл домішок (йонів активатора) в кристалі;
- Вартість.

Відсутність ідеального сцинтилятора змушує завжди іти на компроміс при виборі того чи іншого матеріалу. Таким чином, постійно ведуться пошуки найоптимальніших сцинтиляційних матеріалів, зокрема неорганічних [37,39]. Розглянемо детальніше найважливіші сцинтиляційні характеристики.

Світловий вихід

Світловий вихід (фотон/МеВ) – це кількість фотонів, що випромінюються сцинтилятором під час поглинання певної кількості енергії (зазвичай 1 МеВ). Великим світловим виходом вважається величина 50-70 тис. фотонів/МеВ. Проте для детектування високоенергетичних часток можуть використовуватися і сцинтилятори зі значно меншим світловим виходом (наприклад, $PbWO_4$).

Основна вимога до будь-якого сцинтилятора – бути ефективним перетворювачем йонізуючого випромінювання у видиме світло. Перетворення або енергетична ефективність сцинтилятора зазвичай оцінюється за допомогою триступеневої формули [47]:

$$LY = 10^6 \frac{SQ}{\beta E_g}, \tag{1.4}$$

де LY – світловий вихід сцинтилятора (фотонів/МеВ), E_g – ширина забороненої зони кристала (еВ), S – ефективність передачі енергії від електронних збуджень кристала до люмінесцентних центрів, Q – квантова ефективність люмінесценції оптичного центру, β – ефективність процесу створення нових електронний збуджень (розсіяння на електронах та Оже-процеси) [21, 39, 37].

Ефективність процесу створення нових електронний збуджень записується у наступному вигляді:

$$\beta = \frac{E_{eh}}{E_g}, \tag{1.5}$$

де E_{eh} – енергія створення електрон-діркових пар.

Максимальні значення для S та Q не перевищують одиниці. Стосовно константи β, то у випадку напівпровідників із шириною забороненої зони від 0.7 еВ (Ge) до 3 еВ (SiC) та широкої валентної зони, теоретичні й експериментальні дані становлять $\beta \approx 3$ [48]. Для кристалів з великою шириною забороненої зони значення лежать між 2 та 3 [49]. Детальне

обговорення можливих значень константи β та процесів втрати енергії в сцинтиляторах приведено Родним та іншими в [50].

Таким чином, світловий вихід сцинтилятора в значній мірі буде залежати від ширини забороненої зони матеріалу. Так, найбільшим світловим виходом будуть володіти матеріали з малою шириною забороненої зони. На рисунку 1.7 приведена залежність світлового виходу сцинтиляційного матеріалу від його ширини забороненої зони [49]. Суцільна лінія репрезентує максимально досяжний сцинтиляційний світловий вихід коли $\beta \approx 2.5$. З рисунку видно, що для деяких сцинтиляторів світловий вихід є значно меншим за максимально можливий (наприклад: CaF_2:Eu, BaF_2, $Lu_3Al_5O_{12}$:Sc), тоді як для інших досягає граничного значення (наприклад: LuI_3:Ce, $LaBr_3$:Ce, SrI_2:Eu). Одна із причин такої поведінки може стосуватися втрат під час передачі збудження активатору. Однак дані процеси ще знаходяться на стадії дослідження, саме тому важливими є дослідження пов'язані із механізмами перенесення енергії в сцинтиляторах.

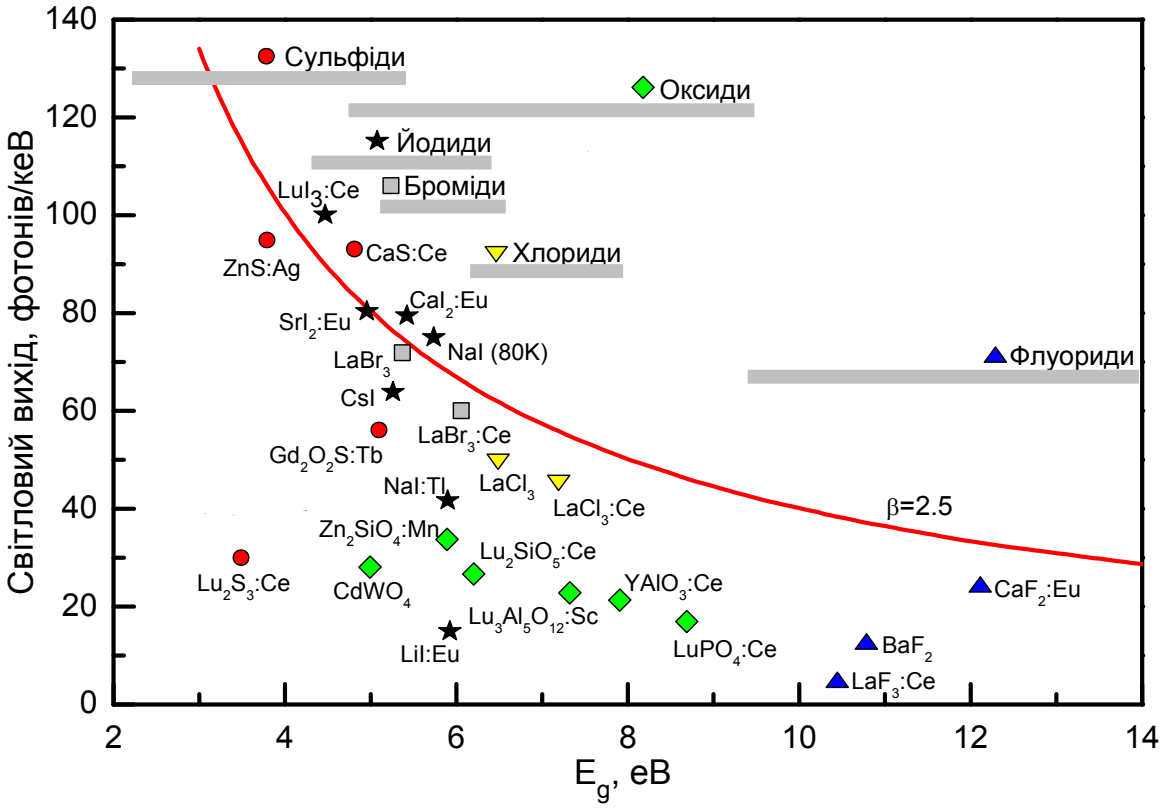


Рис. 1.7. Залежність абсолютного світлового виходу від ширини забороненої зони сцинтилятора [49, 51].

Спектр випромінювання

Спектр випромінювання сцинтилятора повинен потрапляти в діапазон максимальної чутливості фотоприймача, щоб максимально збільшити ефективність реєстрації. В основному використовують фотоелектронний помножувач (ФЕП) із бі-лужним (Sb-Rb-Cs, Sb-K-Cs) фотокатодом та скляним вікном, для такого випадку спектр випромінювання повинен потрапляти в діапазон довжин 280–500 нм. Використання кварцового чи MgF_2 вікна розширює чутливість ФЕП із бі-лужними фотокатодом в ділянці видимого та вакуумного ультрафіолету. Такий ФЕП спроможний реєструвати випромінювання BaF_2 (195 та 220 нм), $KMgF_3$, $BaLiF_3$ та інші. Квантова ефективність ФЕП складає до 30% [39].

Інший спосіб реєстрації сцинтиляційного світла кристала – використання кремнієвого фотодіода (CCD-матриця). Квантова ефективність кремнієвого фотодіода складає 70% для діапазону 500–900 нм, але стрімко зменшується нижче 500 нм. Тому зручно використовувати діапазон довжин хвиль більших за 500 нм (CsI:Tl, CdS:Te, CdI_2) [39].

Таким чином, спектр випромінювання повинен бути оптимально узгоджений зі світлочутливістю фотоприймача. Неузгоджений з чутливістю фотоприймача спектр випромінювання буде негативно впливати на енергетичне розділення.

Енергетичне розділення

В загальному випадку енергетичне розділення – це є здатність матеріалу розрізнити два випромінювання досить близьких за значенням енергій. Енергетичне розділення визначається як повна ширина піку виміряна на половині висоти спектра (FWHM від англ. Full Width on Half Maximum), також відома як півширина спектра (рис. 1.8). Енергетичне розділення виражається у відсотках (%). Таким чином, чим менше по величині енергетичне розділення, тим краща роздільна здатність сцинтилятора.

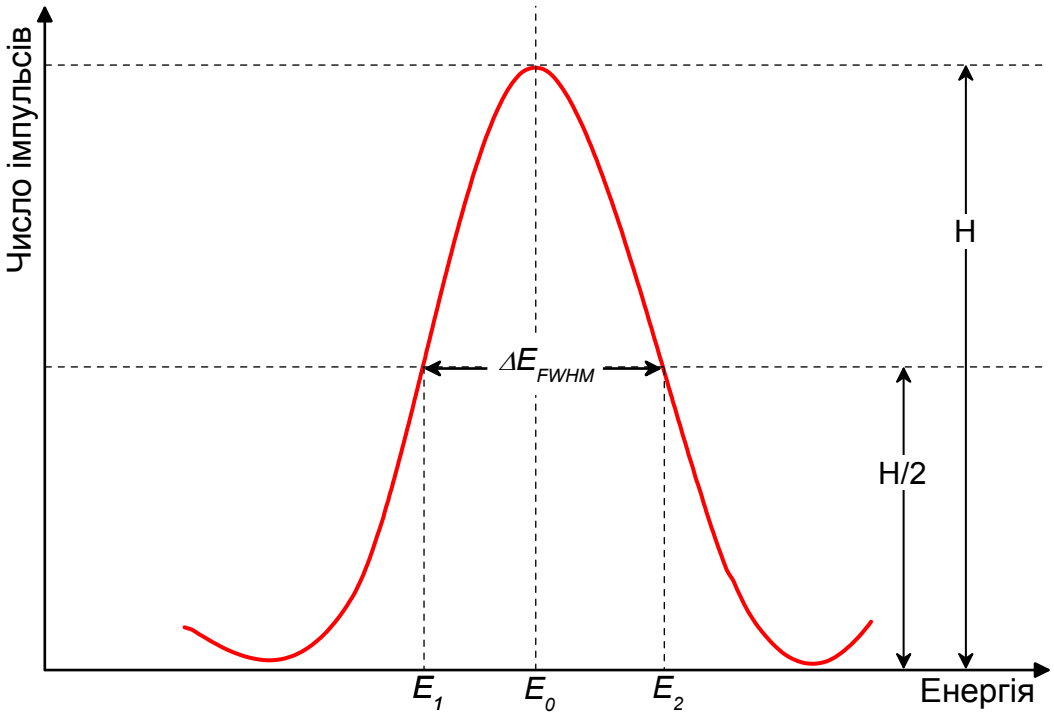


Рис. 1.8. Визначення енергетичного розділення сцинтилятора за допомогою вимірювання півширини піку спектра поглинання.

Загальний вигляд виразу для енергетичне розділення R записується так [21, 39]:

$$R^2 = \left(\frac{\Delta E}{E_0}\right)^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_p^2 + R_M^2 , \qquad (1.6)$$

де $R_{пр}$ – внесок непропорційного відгуку сцинтилятора, R_{inh} – фактор, пов'язаний з негомогенністю в кристалі, яка призводить до флуктуацій світлового виходу кристала в різних його областях, R_p – параметр, пов'язаний з ефективністю перенесення фотоелектрона на перший динод у ФЕП, R_M – роздільна здатність ФЕП, яка визначається з пуассонівського розподілу числа реєстрованих фотонів N_{dph}, яке рівне числу фотоелектронів, що вилітають з фотокатода. Граничне енергетичне розділення сцинтилятора якраз і буде визначатися цією величиною [21, 39]:

$$R_M = 2.35\sqrt{\frac{1+\upsilon(M)}{N_{dph}}} , \qquad (1.7)$$

де $\upsilon(M)$ – флуктуація коефіцієнту підсилення ФЕП.

Тобто, роздільна здатність сцинтилятора зростає разом зі зростанням світлового виходу. Окрім цього, на її величину впливає тип матеріалу, з якого виготовлений фотокатод, фактор доброго відбивання і попадання в діапазон найкращої чутливості фотокатода на випромінені сцинтилятором кванти.

Часові характеристики люмінесценції

Час, протягом якого поглинута сцинтилятором енергія конвертується у світло, називається часом загасання. Залежність інтенсивності висвічування сцинтиляторів від часу з моменту поглинання енергії зазвичай може бути представлена як спадаюча експонента або сума декількох експонент:

$$I = \sum_i A_i e^{\frac{-t}{\tau_i}}, \tag{1.8}$$

де A – амплітуда світлового імпульсу, τ – константа часу загасання свічення сцинтилятора.

У багатьох випадках поряд із свіченням (швидкою компонентою загасання) в сцинтиляційному імпульсі присутня значно довша компонента (повільна компонента), яка трактується як післясвічення (рис. 1.9). З точки зору часового розділення та швидкості рахунку частинок, таке тривале післясвічення в більшості випадків є недоліком. Типовий час загасання неорганічних сцинтиляторів складає від десятків наносекунд до десятків мікросекунд. Органічні сцинтилятори (пластикові і рідкі) висвічуються протягом наносекунд.

Зазвичай складна крива загасання сцинтилятора зводяться до суми двох експонент:

$$I = Ae^{\frac{-t}{\tau_f}} + Be^{\frac{-t}{\tau_s}}, \tag{1.9}$$

де τ_f – константа часу загасання швидкої компоненти, τ_s – константа часу загасання повільної компоненти, A та B – амплітуди світлового імпульсу свічення та післясвічення відповідно.

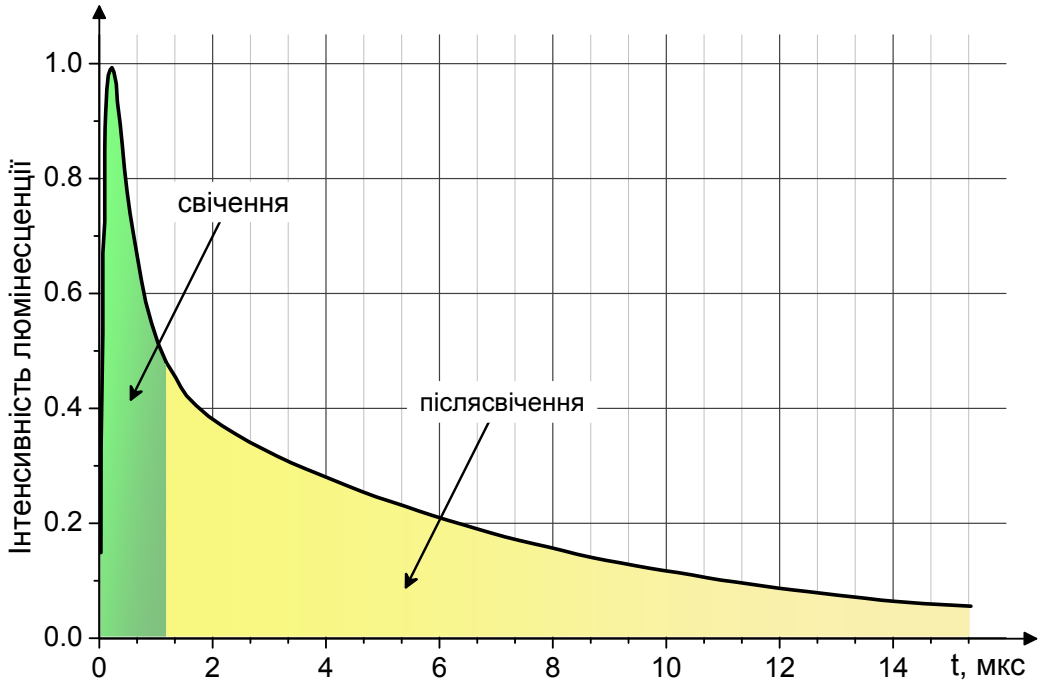


Рис. 1.9. Типова крива кінетики загасання люмінесценції неорганічного сцинтилятора збудженого поглинанням швидкої зарядженої частинки.

Сцинтиляційний відгук залежить від багатьох факторів, основними із яких є: час передачі збудження від первинних електронів та дірок на центр свічення, а також час життя центру свічення у збудженому стані. Коли час перенесення енергії збудження на центр свічення є малий (до 1 нс), то кінетика загасання буде визначатися лише характеристиками центрів свічення. З теорії електричних дипольних переходів можна отримати наступний вираз для швидкості випромінювального процесу [52]:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \sum_{i=f}\left|\left\langle f\left|\mu\right|i\right\rangle\right|^2, \qquad (1.10)$$

де n – показник заломлення, λ_{em} – довжина хвилі випромінювання, t – час загасання при дипольному переході зі стану i в стан f, μ – оператор проекції дипольного моменту. Таким чином $\left\langle f\left|\mu\right|i\right\rangle$ – матричний елемент оператора проекції дипольного моменту має велике значення при переходах між

станами різної парності. Для випадку, коли активатором є рідкісноземельний йон (Ce, Eu, Tb, Gd і так далі), то:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \sim \frac{n}{\lambda_{em}^3}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left\langle f\left|\mu\right|i\right\rangle, \qquad (1.11)$$

що відповідає переходу між *5d* та $4f^n$ станами [21].

Температурна стабільність

У більшості випадків, сцинтилятори використовують за кімнатної температури. Однак, під час роботи, температура детектора може змінюватися в результаті опромінення або через зміни умов оточуючого середовища. Зміна температури сцинтилятора може вплинути на світловий вихід, що неодмінно спричинить нестабільність показів. Тому температурна стабільність сцинтилятора є важливою для роботи детекторів [39].

У випадку прямого збудження центру свічення (фотолюмінесценція), температурна залежність квантової ефективності q (число випромінених фотонів або число задіяних фотонів) визначається зміною імовірності безвипромінювального переходу p_{nr} зі зміною температури. Ця імовірність є пропорційна больцманівському множнику $exp(-E_q/k_BT)$, де E_q – енергія активації процесу гасіння, коли імовірності випромінювального переходу p_r не залежить від температури. Квантова ефективність люмінесценції записується так:

$$q(T) = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} = \frac{1}{1 + Ce^{-\frac{E_q}{k_b T}}}, \qquad (1.12)$$

де C – константа гасіння.

При низьких температурах ($K_BT<<E_q$), випромінювальні переходи домінують і можна не враховувати безвипромінювальну рекомбінацію.

Густина матеріалу

Густина матеріалу ρ (г/см^3) визначає здатність сцинтилятора поглинути ті чи інші види йонізуючого випромінювання. Для виявлення високоенергетичного гамма-випромінювання найчастіше використовують важкі неорганічні кристали з великою густиною. Велика густина матеріалів дає змогу поглинати усю енергію гамма-квантів з використанням малих за розміром сцинтиляторів. Тому атомний номер Z у сцинтиляційних кристалів повинен бути великим.

У випадку, коли потрібно виявити рентґенівські промені та низько енергетичні гамма-промені (<800 КеВ), велике Z забезпечить високу інтенсивність фотоефекту. Для ефекту Комптона, у якому поглинається лише частина енергії гамма-квантів, високе Z менш важливе, ніж для фотоефекту.

Для виявлення високоенергетичних бета-променів важливими є матеріали з великою густиною, а от великий атомний номер Z не є обов'язковим. Більше того, швидкі електрони мають вищу здатність до зворотного розсіяння при великих значеннях Z, що спричинить падіння амплітуди сигналу, внаслідок малої кількості зареєстрованих частинок. Для альфа-променів та низькоенергетичних бета-променів, густина матеріалу ρ та атомний номер Z не повинні бути великими.

Для складних сполук замість Z використовують ефективний атомний номер Z_{eff}.

$$Z_{eff} = \sqrt[4]{\sum_i w_i Z_i^4}\ , \qquad (1.13)$$

де w – масова частка I елемента з атомним числом Z. Таким чином, складні сполуки можна представити одним елементом з атомним номером Z_{eff}.

Густина матеріалу сцинтилятора залежить від структури складних сполук та їх кристалічної ґратки. Тому існує можливість отримати сполуку із великою густиною беручи елементи із малим атомним номером Z. Наприклад, $BaLiF_3$ має густина ρ = 5.2 г/см^3, що є значно більшою за густину BaF_2 ρ = 4.89 г/см^3.

У фізиці високих енергій використовують сцинтиляційні матеріали з густиною більшою за 6.0 г/см^3. Наприклад $Bi_4Ge_3O_{12}$ – 7.13 г/см^3, $CdWO_4$ – 7.9 г/см^3, $PbWO_4$ та $LuAlO_3$:Ce – 8.3 г/см^3, а також більш важчі Lu_3TaO_7, $LuPb_2TaO_6$, ThO_2 із густиною порядку 10 г/см^3. Кристали зі густиною порядку 10 г/см^3 мають добру оптичну прозорість і також можуть бути активовані йонами Ce^{3+} [39].

1.3.2. Застосування сцинтиляційних матеріалів

До середини 50-х років XX століття основними сцинтиляційними матеріалами, що використовувалися в ядерні фізиці були: сульфід цинку (ZnS) та кальцій вольфрамату ($CaWO_4$). З появою фотоелектронного помножувач, стало ясно, що сцинтиляційні матеріали є ідеальними пристроями для виявлення елементарних частинок та вимірювання їхніх параметрів [53, 54, 55]. У відносно короткий час (1947–1951 рр.) було виявлено, що сцинтиляторами можуть бути органічні та неорганічні кристалічні середовища [56, 57, 58, 59], рідини [60, 61, 62, 63], гази [64, 65] та полімерні з’єднання [66]. У той час також було відкрито досі широко вживаний сцинтилятор – NaI (Tl) [21, 67].

Детектори на основі сцинтиляторів, по суті складаються з сцинтиляційного матеріалу і фотоприймача, який може бути фотоелектронним помножувачем, фотодіодом, CMOS чи CCD матрицею тощо. Такого роду детектори можуть реєструвати рентґенівські промені чи гамма-випромінювання, енергетичні частинки чи йони. На рисунку 1.10 представлено принцип реєстрації йонізуючого випромінювання. Сцинтиляційний матеріал під час поглинанні високоенергетичного фотона перетворює його на кілька фононів меншої енергії в ультрафіолетовому чи видимому спектральному діапазоні, створюючи при цьому зручний і придатний для реєстрації фотоприймачем.

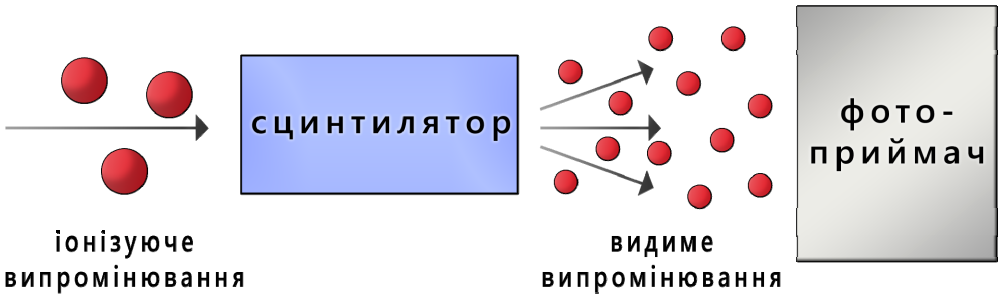


Рис. 1.10. Принцип роботи детекторів йонізуючого випромінювання.

Сцинтилятори широко використовуються як детектори часинок у фізиці високих енергій. Вони стали основою електромагнітних калориметрів встановлених у найбільшому у світі прискорювачі елементарних частинок – великому адронному колайдері в CERN, що розташований поблизу Женеві (Швейцарія) [21]. Поширеним сцинтилятором в цій галузі є $PbWO_4$, оскільки він володіє високою густиною, швидкодією та високою радіаційною стійкістю [68]. Вони знайшли своє застосування у медичній інтроскопії, будучи детекторами у комп’ютерному томографу, емісійному позитронному томографу (PET) та однофотонному емісійному томографу (SPECT). В основі цих методів томографії лежать різні фізичні явища, однак спільним для усіх них є сцинтиляційний детектор. Кожен із зазначених методів дає змогу реконструювати зображення за різними фізичними характеристиками об'єкта і тому методи не замінюють один одного, а лише можуть доповнювати. Так, у випадку комп’ютерної (рентґенівській) томографії пацієнта опромінюють з різних позицій рентґенівським випромінюванням. Це дає змогу отримати інформацію про внутрішню будову об'єкта, тобто, дає змогу візуалізувати просторовий розподіл коефіцієнту поглинання саме рентґенівських променів тканинами організму. Оскільки енергія частинок не перевищує 140 КеВ, то для детекторів використовують неорганічні сцинтилятори. Основні вимоги до детекторів є: незначне післясвічення, високий ефективний атомний номер, високий світловий вихід і потрапляння довжини випромінювання детектора в діапазон чутливий для фотоприймача. Такими матеріалами є: $CdWO_4$, $(Y,Gd)_2O_3$:Eu,Pr та Gd_2O_2S:Pr,Ce,F [69, 70].

У томографії – PET та SPECT, використовуються радіонуклідні методи дослідження. Для цього в тіло пацієнтів вводять спеціальні речовини (ізотопи), які в залежності від функціонування органів і тканин накопичуються або навпаки не накопичуються в них. Розподіл цієї речовини та ступінь накопичення її у відповідних частинах органів реконструюють за допомогою реєстрації позитрон-електронної анігіляції та емісії фотонів високої енергії, які виникають при розпаді компонентів введеної до організму речовини [69, 70, 71].

У випадку PET, в результаті анігіляції позитрона, реєструються два гамма кванти з енергією 511 КеВ, які розлізаються у майже протилежних напрямах. Зображення формується шляхом накопичення і аналізу подій рекомбінації. Від такого сцинтилятори вимагається висока густина матеріалу, хороший світловихід та низька вартістю. Для цього використовують наступні сцинтилятори: $Bi_4Ge_3O_{12}$, NaI(Tl), Lu_2SiO_4O, $Lu_xY_{2-x}SiO_4O$, Gd_2SiO_4O [70, 72].

У випадку SPECT, використовують ізотопи, які випромінюють гамма-кванти з енергіями 60–511 КеВ. При реєстрації випромінювання, отримують прості проекції, зіставляючи їх від різних напрямків, відтворюють зображення потрібного органу. Такі сцинтилятори повинні володіти високим світловиходим, високою енергетичною роздільною здатністю, швидкодією та доброю пропорційністю. До таких можна віднести NaI:Tl та CsI:Tl [70, 72].

Сцинтилятори знаходять своє використання в геології та геофізиці. Так, томографія в геофізиці ґрунтується на вивченні внутрішньої структури геологічних об'єктів шляхом багаторазового їхнього просвічування і дослідження особливостей проходження через них електромагнітних і пружних (сейсмічних та інших) хвиль в різних напрямках, які перетинаються. Тут сцинтилятори використовуються як детектори гамма-каротажних зондів. У даному випадку вони можуть реєструвати як природну радіоактивність порід, так і штучну, створену в свердловині перед вимірюванням. Найбільш широко використовувані сцинтилятори для детекторів гамма-каротажу є Gd_2SiO_5:Ce, NaI(Tl), $Bi_4Ge_3O_{12}$ та BaF_2 (швидка і

повільна). Такі детектори повинні володіти великою густиною, температурною стабільністю світлового виходу, міцністю, високою енергетичною роздільною здатністю і низькою вартістю [73, 74].

Історію винайдення важливих неорганічних сцинтиляційних матеріалів приведено на рисунку 1.11, а їхні характеристики, зокрема довжина випромінювання, світловихід, час загасання, густина матеріалу та енергетичне розділення приведено у таблиці 1.1.

Використання сцинтиляторів постійно збільшується. Зокрема вони вже знаходять своє застосування у системах безпеки, космічних дослідженнях, промисловості тощо [21].

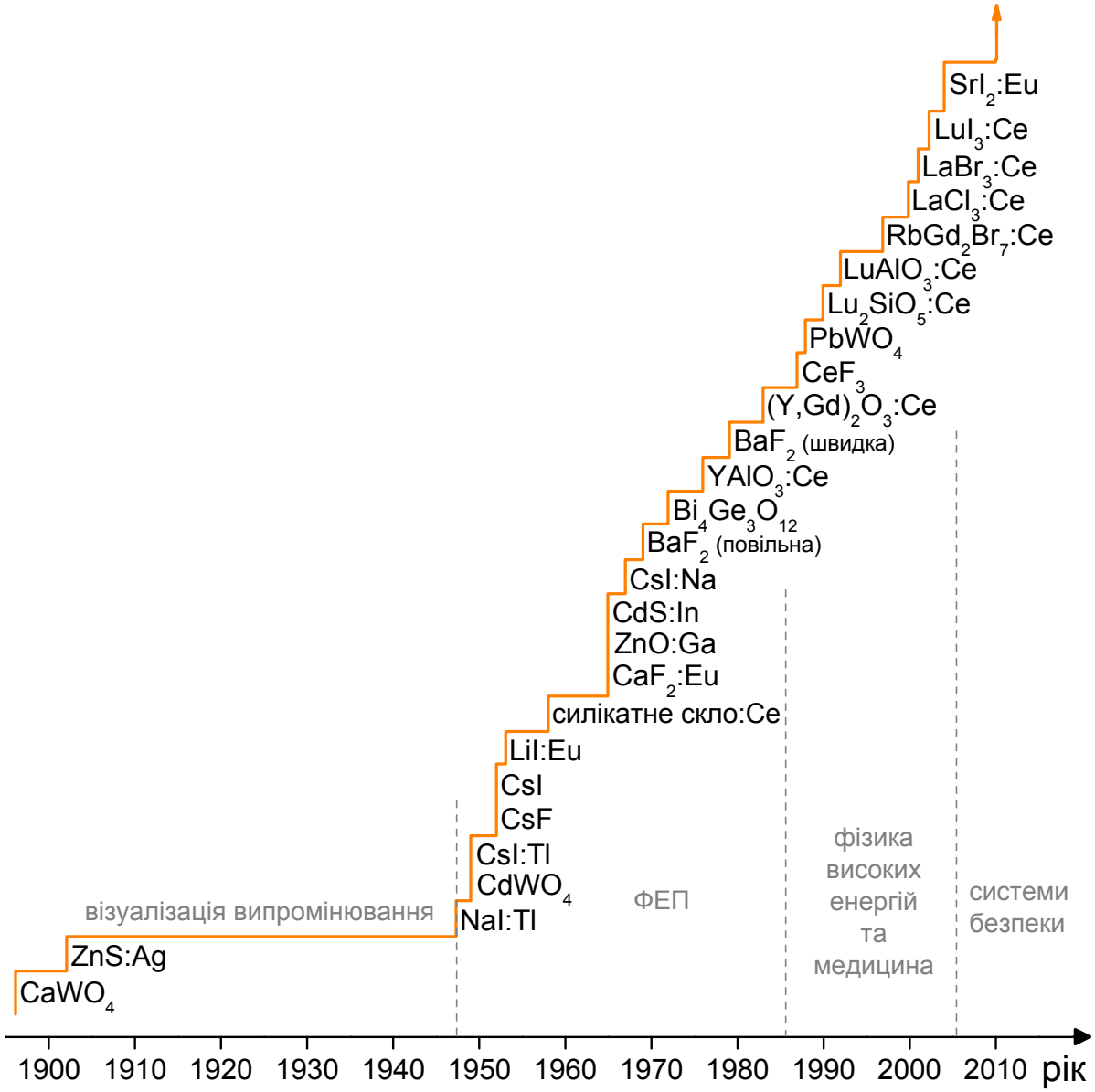


Рис. 1.11. Хронологія появи і використання сцинтиляторів.

Таблиця 1.1. Характеристики найбільш широковживаних сцинтиляторів.

Сцинтилятор	$\lambda_{люм}$, нм	Світловихід, фотон/МеВ	τ, нс	ρ, г/см$^{-3}$	Z_{eff}	Енергетичне розділення % при 662КеВ
$CaWO_4$	425	15800	1400 (30%); 9200 (70%)	6.1		6.6
NaI(Tl)	415	45000	216	3.7	50.8	6.7
$CdWO_4$	490	28000	5000	7.9	64.2	6.5
CsI(Tl)	550	56000	980	4.5	54	6.6
CsF	390	2000	2.9	4.1	53.2	19
CsI	310	3200	10	4.51		16.7
LiI:Eu	470	15000	1400	4.8		7.5
CaF_2:Eu	435	24000	940	3.18		
ZnO:Ga	385	15000	0.8	5.7		
CdS:In	520		0.2	4.8		
CsI(Na)	420	49000	620	4.51		7.9
BaF_2 (повільна)	310	10000	620	4.9	52.7	10
$Bi_4Ge_3O_{12}$	460	8000	100 (12%); 300 (79%); 1000 (4%)	7.1	75.2	27
$YAlO_3$:Ce	390	22000	31	5.35		4.4
BaF_2 (швидка)	220	1800	0.8	4.9	52.7	10
Gd_2SiO_5:Ce	430	12500	56; 600	6.7	59.4	14
CeF_3	340	4000	27	6.2	53.3	20
$PbWO_4$	420	200	6	8.3	75.6	
Lu_2SiO_5:Ce	420	27000	40	7.4	66.4	10
$LuAlO_3$:Ce	390	7600	19; 111; 1460	8.3	64.9	23
$RbGd_2Br_7$:Ce	430	56000	45	3.9	53.9	5.0
$LaCl_3$:Ce	330; 352	46000	26 (40%); 210 (30%); 1000 (30%)	3.8	49.5	3.1
$LaBr_3$:Ce	356; 387	60000	26	5.1	46.9	2.9
LuI_3:Ce	475	50000	31	5.6		3.3
SrI_2:Eu	435	120000	1200	4.6		3

1.4. Особливості люмінесцентних процесів в нанорозмірних матеріалах

Зацікавлення у нанорозмірних матеріалах зумовлене в першу чергу через очікування різноманітних розмірних ефектів на наночастинках, розміри яких є співмірними або меншими, аніж характерний кореляційний масштаб того чи іншого фізичного явища. Це може бути характеристична довжина, що фігурує при теоретичному описі будь-якої фізичної властивості чи процесу (довжина вільного пробігу електронів, довжина когерентності у надпровідниках, довжина хвилі пружних коливань, розмір екситона тощо) [75].

З прикладного погляду, використання наноматеріалів дасть змогу значною мірою модифікувати або навіть принципово змінити властивості сцинтиляторів при переході до нанорозмірних масштабів. Існує цілий ряд нових можливостей, які відкриває нанотехнологія [75].

На сьогодні вже існує загальна картина особливостей фізичних властивостей наноматеріалів [76, 77]. Передовсім, при переході від об’ємних кристалів до нанорозмірних, сильно змінюються структурні та оптичні характеристики матеріалів [78]. Аналіз експериментальних даних показує, що в нанорозмірних об’єктах важливу роль відіграє не лише їхній розмір, а й структура та поверхневі стани [75].

Для напівпровідникових наноматеріалів, в яких реалізовуються екситони великого радіусу (екситони Ваньє-Мотта), є умови для прояву квантово-розмірного ефекту та інтерференції когерентних екситонів. Прояв квантово-розмірного ефекту буде зумовлювати зміщення краю екситонного поглинання в діапазон високих енергій, в свою чергу, інтерференційні ефекти – підсилення інтенсивності випромінювання екситонів та суттєвого скорочення часу випромінювальної релаксації (життя екситона). Такі ефекти властиві напівпровідниковим наночастинкам, і лише за умови збудження в околі екситонного поглинання, коли створюються когерентні екситони.

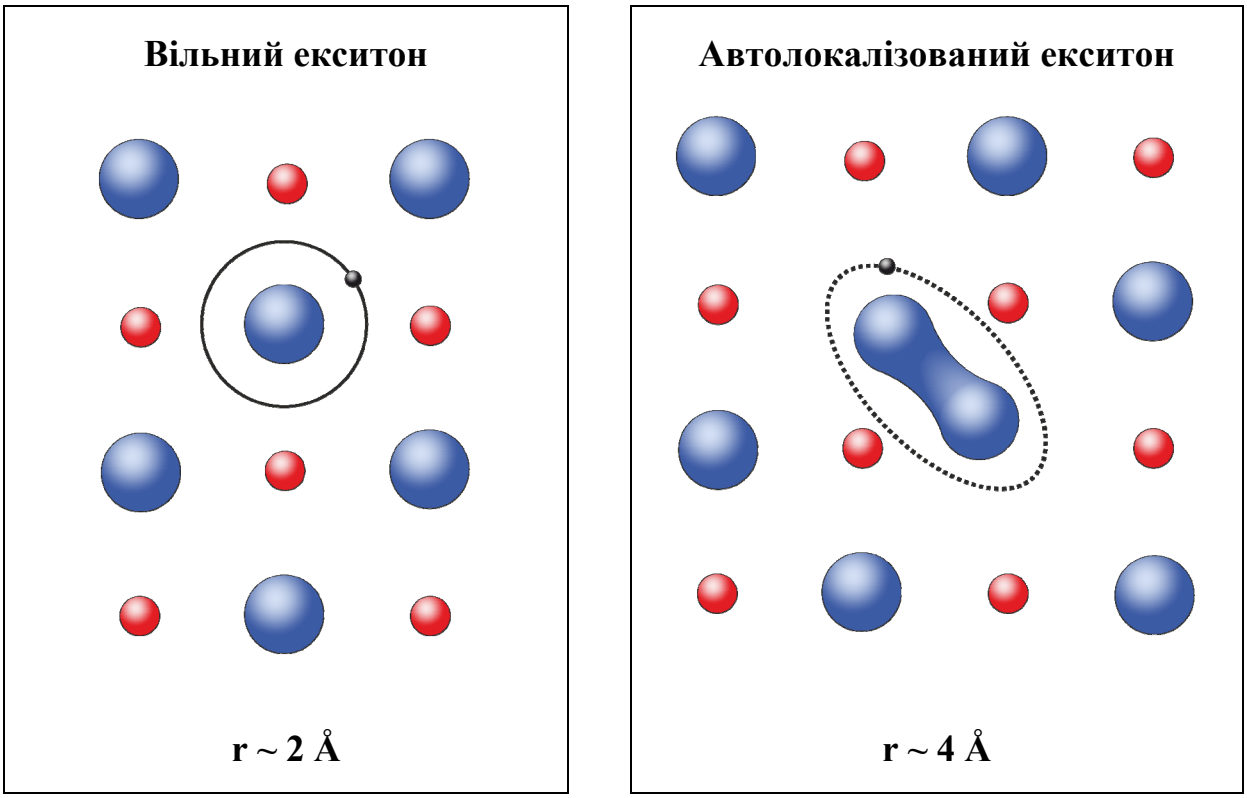
Для широкозонних діелектричних наноматеріалів, в яких реалізуються екситони малого радіусу (екситони Френкеля), згадані вище ефекти майже не вивчались. Однак, оскільки радіус екситона є менший за розмір

наночастинки, а екситони (автолокалізовані екситони) утворюються під час високоенергетичного збудження рекомбінаційним шляхом, коли носії заряду втрачають свою когерентність внаслідок розсіяння на фононах та електронах, то ефекти притаманні напівпровідникам не повинні проявлятися. У широкозонних діелектричних кристалах, у випадку рекомбінаційної люмінесценції, слід звернути увагу на довжини термалізації та довжини вільного пробігу фотоелектронів, які утворюються у наночастинках при високоенергетичному збудженні. Оскільки, коли довжини термалізації та довжини вільного пробігу фотоелектронів перевищуватимуть розмір наночастинки – рекомбінаційна люмінесценція може зазнавати змін. На сьогоднішній день, майже немає детальних досліджень по встановленню залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції широкозонних діелектричних нанокристалів від їхнього розміру з огляду на співвідношення між їхнім розміром з одного боку та довжиною термалізації або довжиною вільного пробігу фотоелектронів з іншого.

1.4.1. Розмірні ефекти для власної люмінесценції в широкозонних діелектричних нанокристалах

У випадку збудження оптичними квантами ($h\nu<E_g$) у діелектричних кристалах реалізовуються два типи екситонів – вільний (рис. 1.12, а) та автолокалізований (рис. 1.12, б). Розміри екситонного збудження для вільного та автолокалізованого екситона не перевищують розмір елементарної комірки (~10 Å). Якщо врахувати той факт, що розміри наночастинок синтезованих низькотемпературними хімічними методами зазвичай перевищують $a \sim 5–10$ нм, а радіус електронного збудження (розміри екситона) $r_{ex} \sim 1$ нм, то імовірність спостереження квантово-розмірних ефектів у наночастинках широкозонних діелектричних матеріалів прямує до нуля, оскільки розміри наночастинки є більшими за радіус електронного збудження ($a > r_{ex}$). В спектрах люмінесценції та збудження люмінесценції зміщення в діапазон високих енергій не повинно

спостерігатися, що є притаманним напівпровідниковим кристалам, де розміри наночастинки є співмірними або меншими за радіус електронного збудження ($a < r_{ex}$).

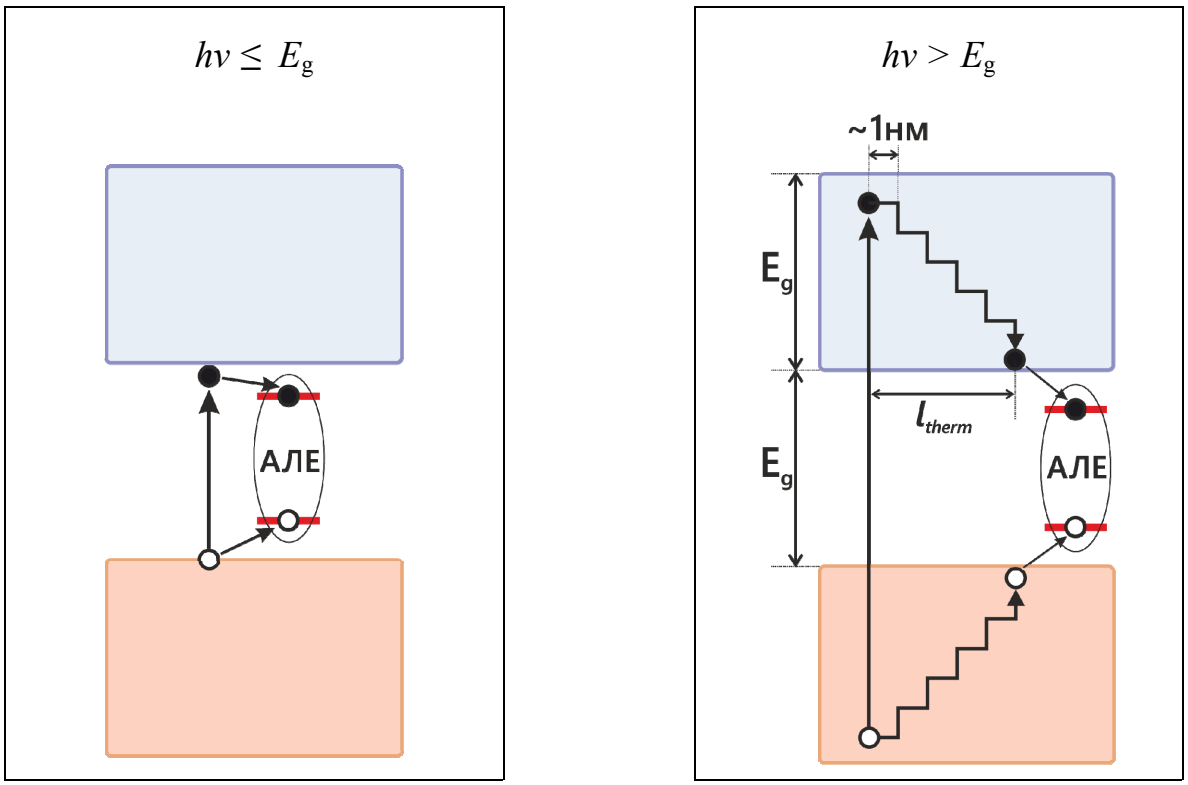


а) б)

Рис. 1.12. Утворення вільного (а) та автолокалізованого екситона (б) в широкозонному діелектричному кристалі.

1.4.2. Електрон-фононне розсіяння, довжина термалізації електронів у широкозонних діелектричних нанокристалах

Автолокалізований екситон може утворюватися як за енергій оптичних квантів $h\nu \leq E_g$ (рис. 1.13, а), так і у випадку високоенергетичних квантів за енергій $h\nu > E_g$ (рис. 1.13, б). Під час оптичного створення автолокалізованого екситона одногалоїдна дірка релаксує до двогалоїдної дірки (V_k–центру). Випромінювання АЛЕ реалізується у випадку рекомбінації електрона з дірковою компонентою збудження V_k–центром.



а) б)

Рис. 1.13. Зонне представлення процесу утворення АЛЕ при оптичному збудженні коли $hv \leq E_g$ (а) та високоенергетичному збудження коли $hv > E_g$.

У випадку збудження високими енергіями ($hv > E_g$) в зоні провідності утворюються високоенергетичні електрони, які внаслідок різного роду взаємодій релаксують до дна зони провідності, а дірки до вершини валентної зони. Коли кінетична енергія електрона в зоні провідності буде меншою за ширину забороненої зони ($E_k < E_g$), то основним механізмом релаксації буде електрон-фононна взаємодія (розсіяння електронів на фононах), і, як насідок, електрон зменшить свою енергію на величину енергії фонона та зміститься на віддаль порядку одиниць нанометра [79]. З урахуванням того, що втрати енергії електрона за один акт взаємодії становлять 0.1 еВ, то довжина термалізації електрона l_{therm} внаслідок електрон-фононної взаємодії буде складати десятки нанометрів. Тому, у випадку, коли довжина термалізації електрона буде перевищувати розміри наночастинки ($l_{therm} > a$), люмінесценція АЛЕ повинна бути відсутньою, оскільки рекомбінація електрона з діркою буде неможливою (рис. 1.14). Отже, люмінесценція АЛЕ

в наночастинках повинна залежати від розміру наночастинок, а співвідношення між довжиною термалізації l_{therm} та розміром наночастинки a мало би бути основним фактором, який впливатиме на інтенсивність люмінесценція АЛЕ.

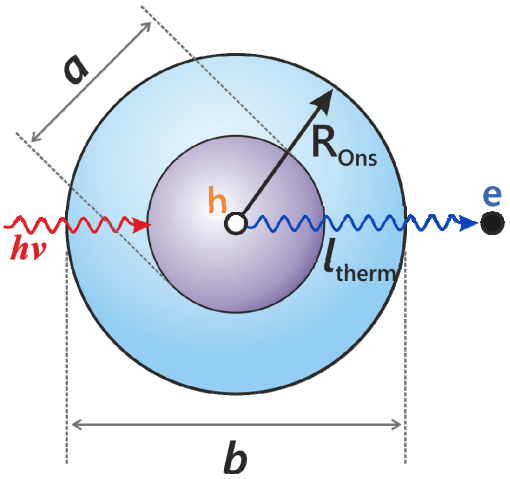


Рис. 1.14. Відсутність люмінесценції АЛЕ при умові, що довжина термалізації перевищує розмір наночастинки. a – розмір наночастинки, b – сфера Онзагера.

1.4.3. Електрон-електронне розсіяння та довжина вільного пробігу електронів у широкозонних діелектричних нанокристалах

Електронам, енергія котрих перевищує енергію забороненої зони властиве непружне розсіяння на валентних електронах [25, 80]. В результаті такого процесу, високоенергетичний електрон у зоні провідності передасть частину своєї енергію електрону у валентної зони і тим самим спричинить його перехід у зону провідності, притому сам він понизить свою енергію до енергії E_g. Так утворяться дві електрон-діркові пари здатні релаксувати до стану АЛЕ з подальшим випромінюванням екситона. Цей процес називається помноженням електронних збуджень, для якого характерне зростання інтенсивності люмінесценції (рис. 1.15). В результаті такого процесу утворяться автолокалізований екситон ($E_{e0} > E_{ex}$, де E_{ex} – енергія утворення екситона) та електрон-діркова пара ($E_{e0} > E_g$) [80].

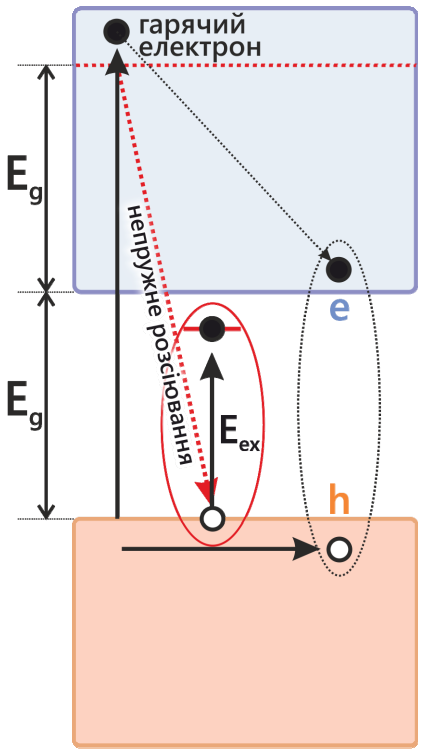


Рис. 1.15. Непружне електрон-електронне розсіяння з енергією $E_{e0} > Eg$.

Важливим параметром, який може впливати на ефективність сцинтиляційного процесу у наночастинці є співвідношення між довжиною вільного пробігу електрона та розміром наночастинки. До уваги варто брати лише довжину вільного пробігу електронів, оскільки довжина вільного пробігу дірок є відносно мізерною. Довжина вільного пробігу електрона при $E_{e0} > E_g$ залежить від непружного електрон-електронного розсіяння. Її оцінити можна за допомогою аналізу універсальної кривої для електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3). Наприклад, для електрона з енергією ~ 12 еВ довжина вільного пробігу буде становити $l_{ee} \sim 0{,}5$ нм. Таке значення не буде критично-вирішальним під час реалізації процесу помноження електронних збуджень у нанорозмірних частинках. Однак, після акту розсіяння електрона утворяться електрон-діркові пари з енергією меншою за E_g. Ці електрон-діркові пари продовжать релаксувати в міру зростання довжини термалізації, яка вже може перевищувати розміри наночастинки і тим самим послаблювати інтенсивність люмінесценції.

Інтенсивність люмінесценції має менше залежати від розміру наночастинок у випадку розсіяння з утворенням вторинного екситонного збудження та електрон-діркової пари. Автолокалізований екситон з малим радіусом електронного збудження буде менш чутливим до розмірів наночастинки. Однак, у випадку електрон-діркової пари, релаксація котрих буде внаслідок розсіяння на фононах із довжиною термалізації, що може перевищувати розміри наночастинки, вклад у інтенсивність люмінесценції повинен бути вирішальними.

1.4.4. Довжина вільного пробігу електронів при збудженні рентґенівськими та гамма квантами у широкозонних діелектричних нанокристалах

У випадку збудження люмінесценції рентґенівськими чи гамма квантами для оцінки довжини пробігу електрона також можна використати універсальну криву електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3). Таким чином виходить, що для оптичного збудження з енергією ~ 12 еВ довжина вільного пробігу буде становити $l_{ee} \sim 0.5$ нм. Для жорсткого рентґенівського збудження з енергією ~ 50 кеВ – $l_{ee} \sim 40$ нм. І для гамма збудження з енергією ~ 130 кеВ довжина вільного пробігу буде починатися з $l_{ee} \sim 80$ нм. Однак, перевищення довжини вільного пробігу фотоелектрона розміру наночастинки, не повинно суттєво відобразиться на інтенсивності чи параметрах люмінесценції. Оскільки висока енергія дає змогу пролетіти кілька наночастинок не створюючи в них ніяких збуджень, але внаслідок пониження кінетичної енергії до певного значення, електрон таки захопиться якою-небудь наночастинкою і наступить традиційний для менших довжин вільного пробігу фотоелектрона процес розміну енергії внаслідок електрон-електронного розсіяння. Однак, після розміну енергії, досягнувши порогу електрон-електронного розсіяння, настане процес термалізації, який і має буте визначальними для інтенсивності люмінесценції.

1.4.5. Вплив поверхні та дефектів на люмінесцентні параметри у нанокристалах

Люмінесценція нанооб’єктів в залежності від стану поверхні зумовлена в першу чергу процесами передачі енергії збудження центру люмінесценції. Разом із тим можливий процес дисипації (розсіяння) даної енергії з поверхні наночастинки в довколишнє середовище [75]. Зважаючи на той факт, що у наночастинок поверхневі атоми займають значну частину об’єму частинки, і співвідношення поверхня/об’єм зростає разом зі зменшенням розміру наночастики, то цей процес буде мати велику вірогідність. Також при зменшенні розміру частинки зростає роль поверхневих дефектів в нанокристалах, які збільшують імовірність захоплення вільних носіїв заряду на цих дефектах. І як наслідок, відбуватиметься гасіння люмінесценції, а також зміни люмінесцентних характеристик.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Розглянуто основні етапи сцинтиляційного процесу в діелектричних кристалах (конверсія, перенесення енергії, випромінювання), основні параметри сцинтиляційних матеріалів (світловихід, швидкодія, енергетичне розділення і т.д.) та галузі застосування сцинтиляторів, зокрема: для фізики високих енергій, медицини, геофізики, космічних досліджень, систем безпеки тощо.
2. Систематизовано особливості люмінесцентних процесів в нанорозмірних матеріалах. Радіуси електронних збуджень (екситони, автолокалізовані екситони) є значно менші за розміри наночастинок (a >10 нм), що не сприяють прояву квантово-розмірних ефектів у широкозонних діелектричних матеріалах. Натомість визначальними для спостереження рекомбінаційної люмінесценції мають бути співвідношення між довжиною вільного пробігу, довжиною термалізації електрона та розмірами наночастинки.
3. Відзначені особливості люмінесценції у нанорозмірних діелектричних матеріалах вимагають перегляду механізмів прояву сцинтиляційного процесу з огляду на можливі просторові обмеження рекомбінаційних процесів. Припускається, що при високоенергетичному збудженні, коли довжина термалізації електрона внаслідок електрон-фонноної взаємодії перевищує розмір наночастинки, електрони вилітають за межі наночастинки (явище фотоефекту) або захоплюються поверхневими дефектами.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У цьому розділі описано метод отримання наночастинок фторидів MeF_2 та MeF_2:Ln (Me = Ca, Ba, Sr; Ln = Ce^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}) на основі низькотемпературного хімічного синтезу. Описано методики визначення розміру наночастинок, їхнього розподілу за розмірами, ідентифікації фазового складу за допомогою методу рентґенівської дифракції. Приведено параметри обладнання для дослідження люмінесцентних властивостей під час збудження оптичним, рентґенівським та синхротронним джерелами випромінювання.

2.1. Методика синтезу наночастинок

Наночастинки MeF_2 та MeF_2:Ln (Me = Ca, Ba, Sr; Ln = Ce^{3+}, Eu^{2+}, Eu^{3+}) було синтезовано методом хімічного осадження. Для синтезу будь-якої сполуки із наведеного ряду, як вихідні реагенти, брали сполуки, що містять Ca (Sr чи Ba), F та Eu (Ce) у відповідних пропорціях [81, 82].

Для синтезу наночастинок CaF_2, SrF_2, BaF_2, використовували водний розчини $MCl_2 \cdot 6H_2O$ (де M = Ca, Sr, Ba) та водний розчин NH_4F. У випадку синтезу наночастинок легованих Eu^{2+}, Eu^{3+} та Ce – додатково брали водний розчин $LnCl_3$ (Ln = Eu^{3+}, Eu^{2+}, Ce). Концентрація активаторних солей в розчині $LnCl_3$ становила 0.05моль%. Для сповільнення перебігу реакції, задля отримання мінімально можливих частинок, використовували етанол. Основне рівняння хімічної реакції виглядає так:

$$MCl_2 + 2NH_4F \rightarrow MF_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

До отриманого розчину NH_4F, при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки, покрапельно додавали розчин $MCl_2 \cdot 6H_2O$, а для серії зразків легованих йонами рідкісноземельних елементів додатково додавали розчин $LnCl_3$. Покрапельне додавання забезпечило рівномірне проходження реакції і запобігало виникненню великих градієнтів концентрації будь-якої з речовин.

Приготовлену суміш витримували протягом 30 хвилин для повного завершення хімічної реакції. У результаті утворювався білий дрібнодисперсний осад. Осад від решти суміші відокремлювали багаторазовим центрифугуванням і відмиванням з використанням дистильованої води до нейтрального значення pH, а на остаточному етапі промивали також ацетоном. Отримані наночастинки поміщали у вакуумну камеру для подальшого висушування до постійної маси. Після чого, для зручності використання наночастинок, зліплені між собою наночастинки розтирали в агатовій ступці з метою отримання порошкоподібних наночастинок.

В результаті такого синтезу було отримано наночастинки мінімального розміру. Для того, щоб отримати ряд наночастинок різного розміру, їх відпалювали протягом 2 годин при відповідних температурах (200ºC, 400ºC, 600ºC, 800ºC, 1000ºC). У випадку легованих Eu^{2+}, Ce^{3+} зразків, відпал проводили у відновлювальній атмосфері CO, щоб запобігти утворенню йонів Eu^{3+} та Ce^{4+}. Для цього разом із зразком під керамічним ковпаком поміщали в надлишку вугілля.

2.2. Методика рентґеноструктурних досліджень

Визначення параметрів кристалічної структури наночастинок різного розміру проводили за допомогою методів рентґенівської дифракції в лабораторії структурних досліджень рідин Львівського національного університету імені Івана Франка. Для цього, зразки попередньо розтирали в агатовій ступці. Після чого порошок наносили рівномірним шаром на спеціальну плівку для рентґенівських експериментів за допомогою рентґен-аморфного клею та фіксували другою плівкою у кюветі. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримували на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма “STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Параметри

експерименту: Cu$K\alpha_1$ – випромінювання; зігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; $2\theta/\omega$–сканування, інтервал кутів 2θ 15.000 ≤ 2θ ≤ 100.905 °2θ з кроком 0.015 °2θ; крок детектора 0.480 °2θ, час сканування в кроці 60 с, температура при зйомці T = 25.0±0.5 °C, U = 40 кВ, J = 37 мА.

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентґенівський фазовий аналіз та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW [83] та PowderCell [84]. Розрахунок мікроструктурних параметрів (розміри доменів когерентного розсіяння та внутрішні напруги) в ізотропному наближенні проводили методами інтегральної ширини дифракційних піків, з використанням процедуру опису профілю піків апроксимацією Войта за допомогою алгоритмів програм WinPLOTR [85] у відповідності до [86]. Виділення інструментальної складової приладу проводили за первинним променем.

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

$$a = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}, \qquad (2.1)$$

де a – середній розмір кристалічного домену наночастинки, який може бути меншим або рівним розміру частинки; λ - довжина хвилі рентґенівського випромінювання; θ - кут брегівської дифракції, β - півширина дифракційного максимуму в радіанах, K – параметр залежний від форми частинки із типовим значенням порядку 0.9.

2.3. Результати рентґено-дифрактометричних досліджень

Узагальнені результати рентґенівського фазового, структурного та мікроструктурного аналізів для серії зразків CaF_2 SrF_2 та BaF_2 наведено у таблиці 2.1. Дифрактограми даної серії зразків показано на рисунку 2.1, 2.2, 2.3 відповідно.

Всі досліджені зразки практично однофазні. Кристалічна структура фази CaF_2 SrF_2 та BaF_2 – кубічна, власного структурного типу флюориту, просторова група *Fm*-3*m*. Однак, частково спостерігаються слабкі рефлекси, що свідчить про вміст домішок (непрореаговані під час синтезу речовини, проміжні продукти реакції, тощо).

Параметр кубічної елементарної комірки *a* найбільший у випадку невідпаленого зразка. У зразках, відпалених за температур вищих за 600°C він переважно є менший, і практично однаковий.

Розміри доменів когерентного розсіяння, які у наближенні можна вважати за середній розмір зерна фази (кристалітів) закономірно збільшуються при збільшенні температури відпалу.

Таблиця 2.1. Результати рентґен-дифрактометричного дослідження

Температура відпалу, ºC	**Середній розмір частинок, нм**
CaF_2	
невідпалений	20±3
200	28
400	37
600	50
800	60
1000	140±5
SrF_2	
невідпалений	20±5
200	30
400	45
600	65
800	85
1000	110±7
BaF_2	
невідпалений	20±5
200	32
400	58
600	78
800	113
1000	142±6

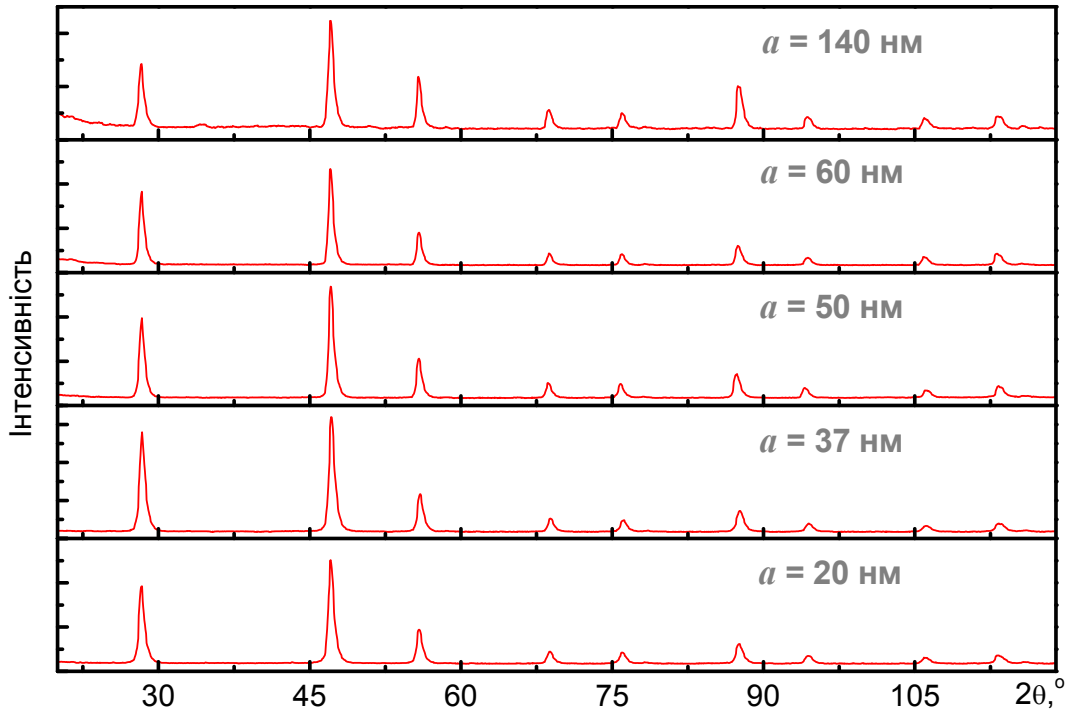


Рис. 2.1. Порівняння дифрактограм наночастинок CaF_2 різних розмірів.

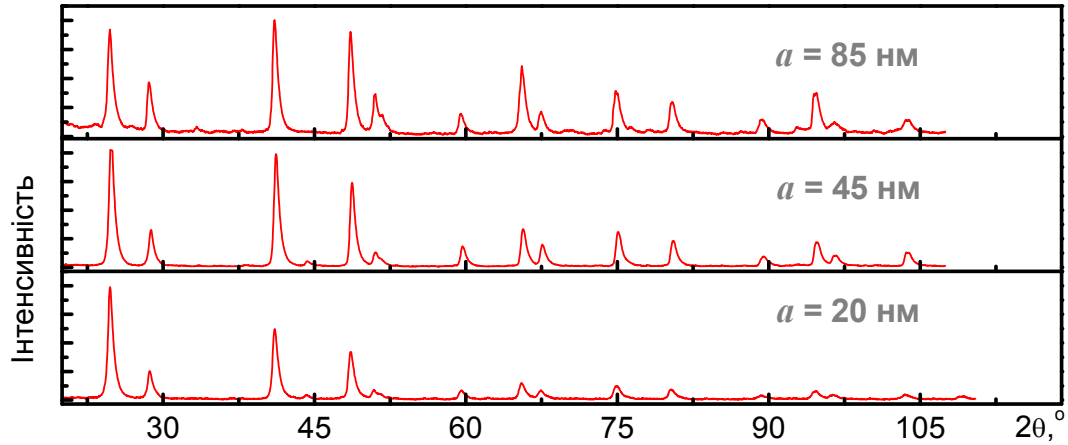


Рис. 2.2. Порівняння дифрактограм наночастинок SrF_2 різних розмірів.

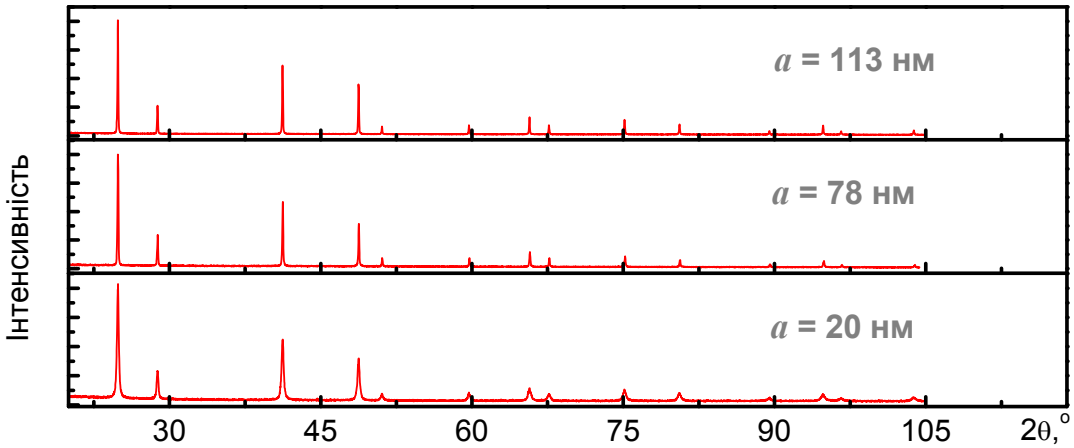


Рис. 2.3. Порівняння дифрактограм наночастинок BaF_2 різних розмірів.

2.4. Дослідження наночастинок BaF_2 методами малокутового рентґенівського розсіяння (SAXS)

Методи рентґенівської дифракції дають інформацію лише про середній розмір зерна наночастинок, тому потрібно було провести дослідження методом малокутового розсіяння рентґенівських променів (SAXS) для визначення розподілу наночастинок за розмірами.

SAXS дослідження було проведено для невідпалених наночастинок BaF_2 (рис. 2.4). Невідпалені наночастинки показують досить вузький гранулометричний склад. Максимум розподілу спостерігається за розміру наночастинки a = 17 нм. Півширина смуги становить приблизно 10 нм. Слід зазначити, що положення максимуму кривої розподілу, отриманої за допомогою SAXS, практично співпадає із даними отриманими методами рентґенівської дифракції.

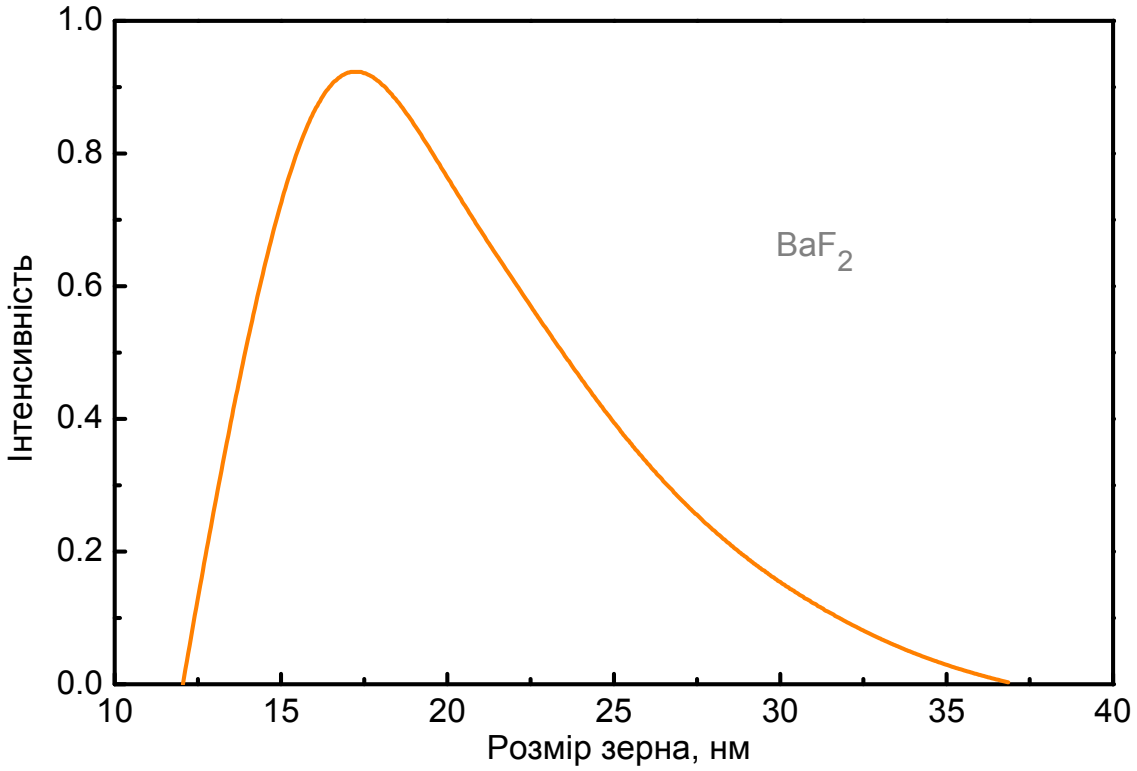


Рис. 2.4. Розподіл розміру невідпалених наночастинок BaF_2 отриманих при аналізі даних SAXS.

2.5. Методика спектрально-кінетичних вимірювань

Для дослідження люмінесцентних властивостей кристалів використовувались різні джерела збудження люмінесценції, які випромінюють кванти світла в різних енергетичних діапазонах.

Вимірювання спектрів люмінесценції, спектрів збудження люмінесценції та кінетики загасання під час синхротронного збудження проводили на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Вимірювання спектрально-кінетичних характеристики у видимій та УФ-ділянці спектра проводили в лабораторії люмінесценції Львівського національного університету імені Івана Франка під час імпульсного оптичного та рентґенівського збудження.

2.5.1. Спектрально-кінетичні вимірювання при синхротронному збудженні

Вимірювання спектрів люмінесценції, спектрів збудження люмінесценції та кінетики загасання наночастинок фторидів при синхротронному збудженні проводили на станції SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина). Синхротронне випромінювання виникає під час руху заряджених частинок по коловій орбіті. Дане випромінювання характеризується високим ступенем монохроматичності, неперервним спектром від видимого до рентґенівського діапазону, а також наносекундними тривалостями імпульсів. На рисунку 2.5 представлено схему установки SUPERLUMI. В даній установці використовується прискорювач DORIS III з наступними основними характеристиками: енергія електронів прискорювача 4.5 ГеВ, інтенсивність синхротронного випромінювання більша за 10^{12} фотон/с, середнє значення струму у пучку ~100 мА [87].

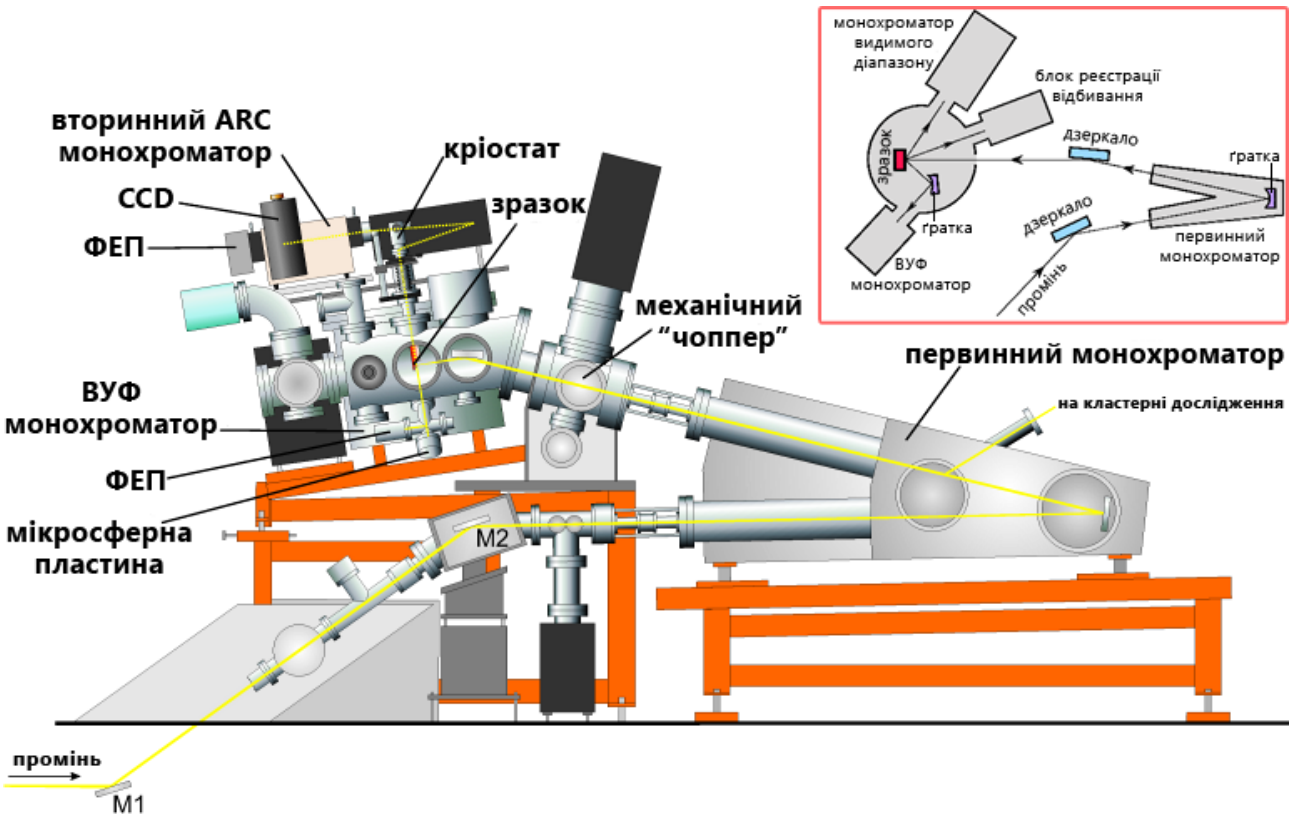


Рис. 2.5. Передній вигляду установки SUPERLUMI, що працює на промені I від DORIS III (DESY). Лінія променя обладнана двометровим первинним монохроматором для ВУФ-ділянки, і трьома вторинними монохроматорами для виявлення люмінесценції від ВУФ- до ІЧ-ділянки. Однометровий високо-роздільний монохроматор для вимірювання спектрів випромінювання у ВУФ-ділянці на рисунку не наведений. Він встановлений ззаду за вакуумною камерою при куті 90º від променя збудження [87].

Промінь синхротронного випромінювання через вхідну щілину спрямовується у первинний двометровий монохроматор нормального падіння. Монохроматор обладнаний змінними відбивними ґратками, що дають змогу проводити виміри у різних спектральних діапазонах: платиновою (30–150 нм) та алюмінієвою (50–320 нм). Обертання дифракційних ґраток здійснюється за допомогою керованого комп'ютером крокового двигуна. Дисперсія первинного монохроматора складає 0.2 нм/мм. Спектральний розподіл синхротронного випромінювання та ефективність ґраток враховувались за допомогою вимірювань спектра збудження натрію

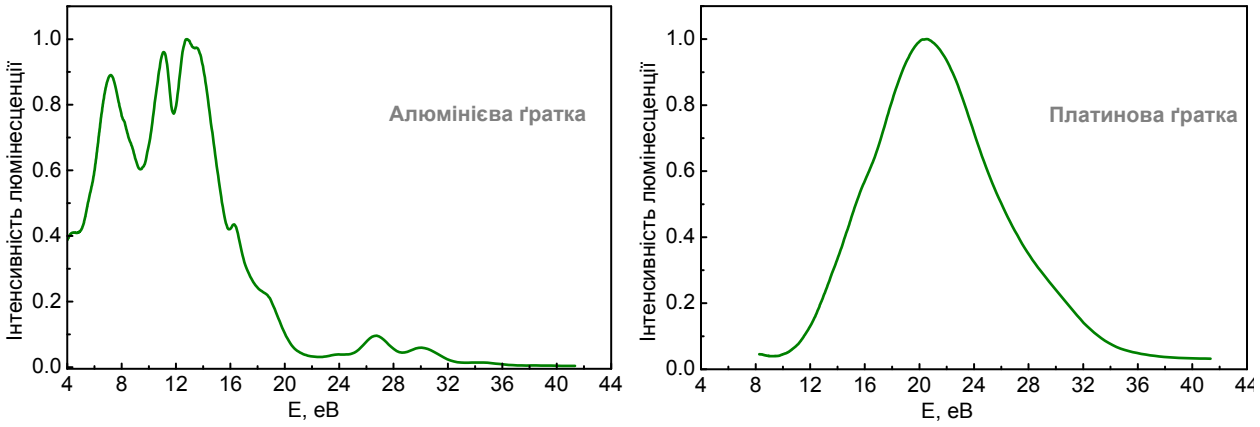
саліцилату (рис. 2.6), оскільки його квантовий вихід залишається постійним у широкому діапазоні змін енергій фотонів збудження [88].

Розмір пучка синхротронного випромінювання сфокусованого в площині зразка становить 1×4 мм^2. Зразки кріпиться за допомогою срібного клею на мідний тримач гелієвого кріостату, який розміщується у вакуумній камері. Це забезпечує проведення температурних досліджень люмінесцентних параметрів у діапазоні 8–300 К. Охолодження зразків проводиться завдяки протіканню в середині мідного тримача зрідженого гелію. Температура зразків контролюється з допомогою термопари.

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

Установка дає змогу також вимірювати спектри відбивання зразків. Відбите світло під кутом 12.5° від поверхні зразка попадає на екран з натрій саліцилату, свічення якого через кварцове вікно попадає на фотопомножувач R2059. Весь оптичний шлях синхротронного випромінювання разом з камерою зразків і люмінесцентним свіченням перебуває у надвисокому вакуумі (10^{-10} Тор).

Імпульсний режим роботи синхротронного прискорювача дає змогу реєструвати кінетичні параметри люмінесценції з точністю до ± 0.05 нс, а також здійснювати люмінесцентні вимірювання з розділенням в часі (тривалість імпульсу 120 пс, періодом повторення 210 нс). Реєстрація спектрів здійснювалась в інтегральному режимі, у швидкому часовому вікні (1–20 нс) та повільному (150–200 нс). Керування апаратурою в процесі вимірювання, обробка одержаних результатів та запису даних, проводиться з допомогою комп’ютера.



а б

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

Спектри збудження люмінесценції вимірювалися під час збудження квантами з енергіями 4–40 еВ зі спектральним розділенням 0.3 нм. Спектри збудження були скоректовані до однакової кількості падаючих квантів на основі порівняння із спектрами збудження натрію саліцилату. Спектри люмінесценції реєструвалися в діапазоні 200–800 нм з розділенням ~ 2 нм.

2.5.2. Методика дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження фотолюмінесценції

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

Дана установка також дає змогу, за потреби, проведи виміри в температурному діапазоні від 77 до 300 К. Для цього, під час вимірювання

люмінесцентних характеристик, зразок поміщається в кріостат. Охолодження зразків в кріостаті здійснювалося парами зрідженого азоту в камері зразків кріостата. Температура зразків контролювалася з точністю ±0,5 К з допомогою мідь-константанової термопари, один спай якої знаходився в кріостаті, другий – на повітрі. Якщо виміри проводяться за кімнатної температури, то на місці кріостату встановлюється безпосередньо сам зразок на підставці.

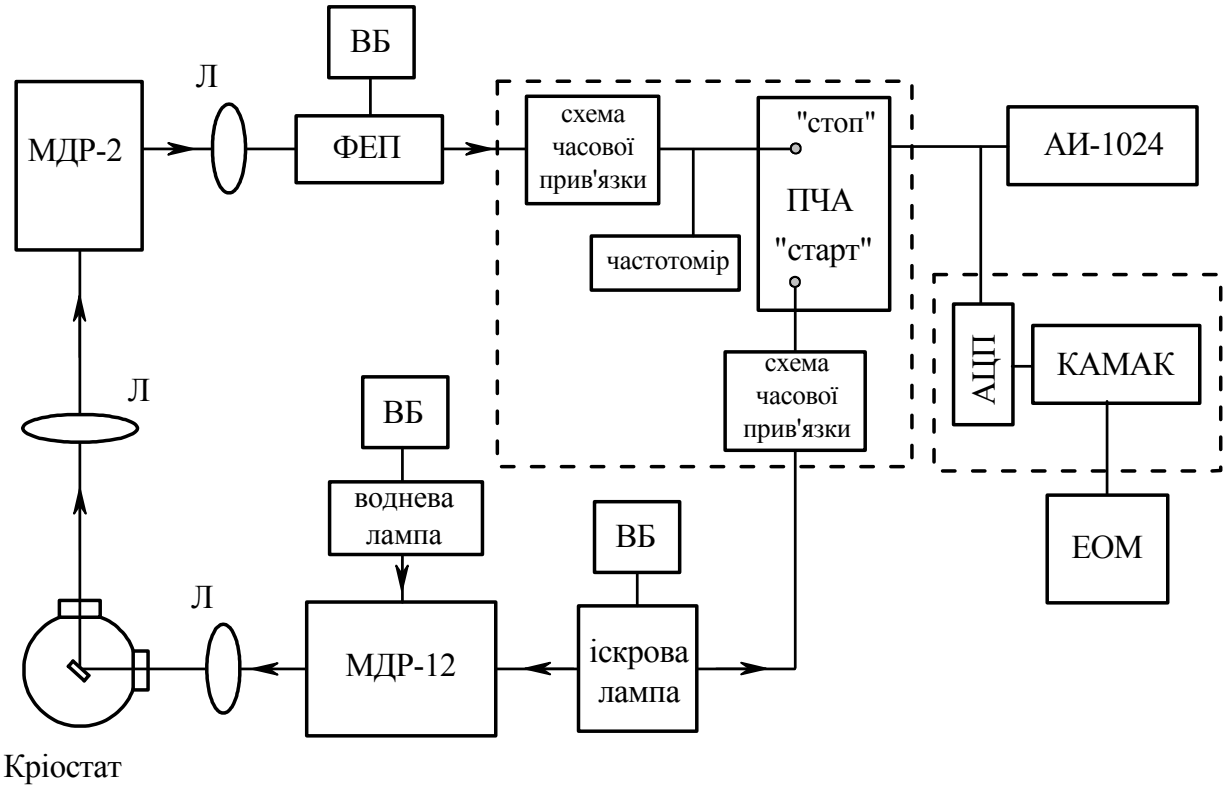


Рис. 2.7. Схема установки для спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних вимірювань під час оптичного збудженн. ВБ – високовольтний блок, Л – лінза, ФЕП – фотоелектронний помножувач, ПЧА – перетворювач час-амплітуда, АЦП – аналого-цифровий перетворювач, КАМАК – система для зв'язку вимірювальних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

Люмінесцентне світло зі зразка збирається кварцовою лінзою (Л) і напрямляється на вхідну щілину монохроматора МДР-2. З вихідної щілини

світло попадає на спеціально відібраний фотоелектронний помножувач (ФЕП) марки ФЕП-100, який може працювати в режимі ліку одиночних фотонів. Реєструюча система також включає в себе електронну апаратуру для статистичного (корельованого) одноквантового рахунку, яка містить схему часової прив'язки, перетворювач час-амплітуда (ПЧА). Накопичування та обробка результатів вимірювання здійснюється за допомогою аналізатора імпульсів "АИ-1024" та ЕОМ. Змонтована таким чином установка дає змогу досліджувати люмінесцентні процеси в діапазоні часів 10^{-9}-10^{-5} с.

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

2.5.3. Методика дослідження спектрів люмінесценції під час рентгенівського збудження

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

Імпульси рентґенівських квантів генерувались з допомогою рентґенівської трьохелектродної трубки РТИ-0.05. Дана рентґенівська трубка

працює в режимі закороченої на катод сіткою. Подача на катод пускових імпульсів амплітудою до 200 В забезпечувала генерацію імпульсів рентґенівських квантів. Тривалість рентґенівських імпульсів приймала значення 1.5–10 нс, частота повторення – до 100 кГц. На анод трубки подавалась висока напруга $U = 35–40$ кВ, середній струм $I = 100$ мкА. Використання такого джерела збудження дає змогу поводити вимірювати кінетики загасання люмінесценції, та спектрів люмінесценції з часовим розділенням.

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

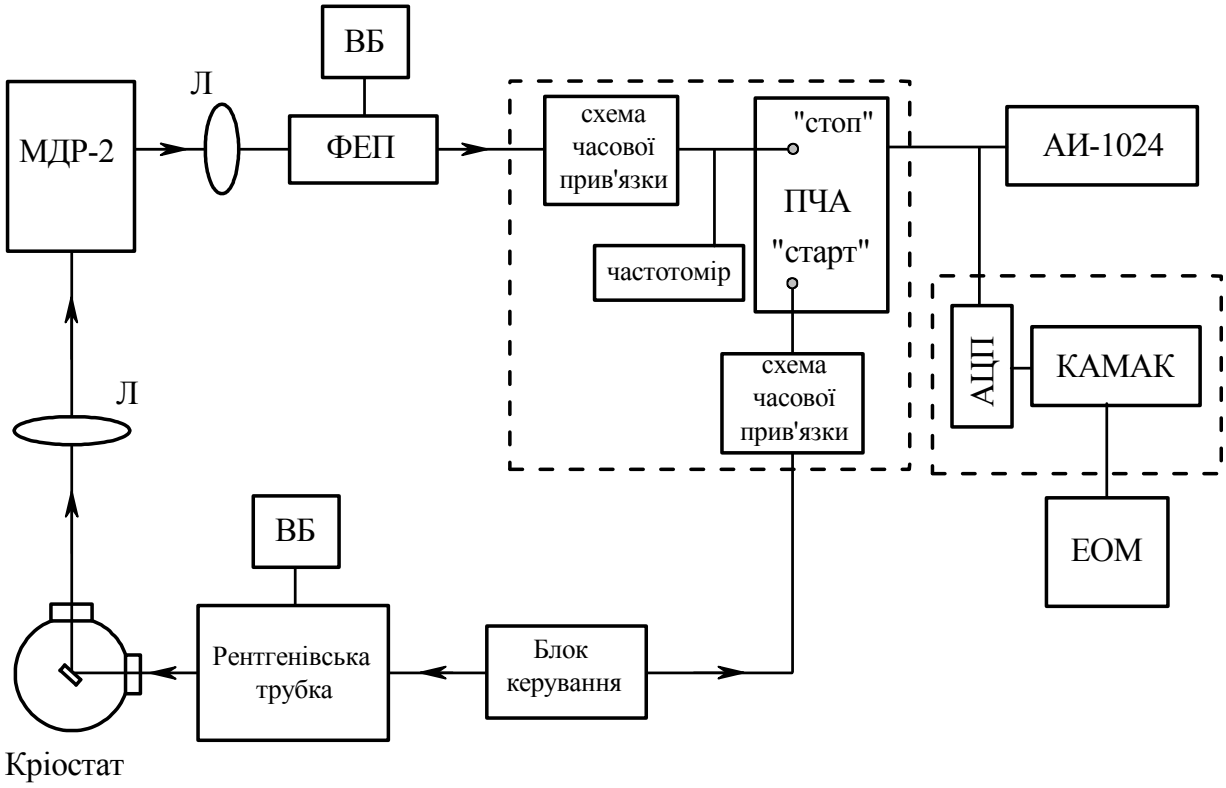


Рис. 2.8. Схема установки для вимірювання кінетики загасання та спектрів рентґенолюмінесценції з часовим розділенням.

Для реєстрації люмінесценції використовувались фотопомножувачі “ФЕУ-100”, які можуть працювати в режимі ліку одиночних фотонів, і мають відповідні часові параметри. Основною характеристикою ФЕП, що визначає його роздільну здатність в режимі ліку одиночних фотонів є так званий

джітер (D_t), час протягом якого електрони проходять від катода до анода. Зменшення цього часу досягається як відбором самих ФЕП так і вибором відповідної напруги на аноді. Для ФЕП які використовувались під час вимірювання часові параметри приймали значення: $D_t = 0.4$ нс, тривалість фронту наростання сигналу $t = 1.5$ нс.

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

2.5.4. Дослідження кінетики загасання люмінесценції

Дослідження кінетики після свічення під час збудження імпульсним рентґенівським джерелом проводилося на установці приведеній на рисунку 2.8. Для реєстрації кінетики використовується статистичний метод ліку одиничних фотонів. Суть методу полягає у наступному. Часовий розподіл фотонів у імпульсі люмінесценції реєструється з допомогою багатоканального аналізатора імпульсів. Вимірювання кінетики є статистичним процесом реєстрації одиничних актів випромінювання.

В момент подачі блоком живлення імпульсу напруги на рентґенівську трубку формується електричний сигнал “Старт” який подається через

стандартизатор імпульсів і схему часової прив'язки на генератор лінійної напруги, який працює по принципу збільшення напруги на конденсаторі по мірі його заряджання. Сформований сигнал "Старт" запускає процес наростання напруги на конденсаторі (див. рис. 2.8). З другого боку перший фотон світлового імпульсу з кристала формує на виході ФЕП електричний імпульс "Стоп", який також через стандартизатор імпульсів і схему часової прив'язки подається на генератор лінійної напруги, і зупиняє процес наростання напруги на конденсаторі. Таким чином на виході перетворювача час-амплітуда сформувалося певне значення напруги, величина цієї напруги пропорційна часу її наростання. Ця напруга подається на АЦП і з його виходу подається на ЕОМ. Накопичування імпульсів ведеться по 1024 каналах, кожному з каналів відповідає певне значення напруги сформоване перетворювачем час-амплітуда. За кожним імпульсом висвічування кристала генерується певне значення напруги на ПЧА, тим самим накопичуючи кількість її значень у певному каналі аналізатора імпульсів. Такі одиничні цикли запису повторюються багатократно. Сигналом для зупинки повтору циклів служить набір у максимумі імпульсу післясвічення певної кількості фотонів. Переважно це число вибиралось >1000. Крива кінетики загасання люмінесценції утворюється побудовою графіка залежності кількості накопичених значень напруги сформованих ПЧА від номера каналу. Значення часу, яке припадає на останній канал визначає часове вікно реєстрації кінетики. Часові вікна можна змінювати від 100 нс до 50 мкс. Дана методика дає змогу вимірювати кінетики загасання з постійними часу 10^{-9}–10^{-6} с.

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

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

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

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Методом хімічного осадження було синтезували наночастинки ряду CaF_2, SrF_2, BaF_2, $CaF_2:Eu^{2+}$, $CaF_2:Eu^{3+}$, $SrF_2:Ce$, $BaF_2:Eu^{3+}$. Цей метод дав змогу отримати наночастинки зі середнім мінімальним розміром $a = 20$ нм. Збільшення розміру наночастинок досягали в результаті температурного відпалу за відповідних температур протягом двох годин. Максимальний розмір досліджуваних зразків відпалених за температури 1000°C становив $a = 140$нм.
2. Встановлено, що усі зразки володіють кубічною сингонією з просторовою групою *Fm*-3*m*. Розмір наночастинок та фазовий склад визначали методом рентґенівської дифракції, оцінюючи ширини дифракційних піків з використанням рівняння Шеррера. Розподіл наночастинок за розмірами визначали за допомогою малокутового рентґенівського розсіяння.
3. Наведено параметри експериментальних методик, що дали змогу провести спектрально-кінетичні дослідження під час збудження оптичним, синхротронним та рентґенівським випромінюванням в широкому енергетичному та температурному діапазоні. Спектральна апаратура забезпечила вимірювання спектрів люмінесценції у спектральному діапазоні 200–800 нм з розділенням 1 нм, спектрів збудження люмінесценції в діапазоні 330–30 нм з розділенням 0.3 нм у температурному інтервалі 8–300 К. Часові дослідження виконали з використанням імпульсного синхротронного випромінювання та імпульсного рентґенівського випромінювання з тривалість імпульсів 120 пс та 2 нс, відповідно. Параметри кінетики загасання люмінесценції вимірювали у діапазоні 0.5 нс – 20 мкс.

РОЗДІЛ 3

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК CaF_2

Кристали фторидів (такі як BaF_2, CaF_2, SrF_2) є традиційними об'єктами дослідження при вивчені механізму сцинтиляційних процесів. Використання нанорозмірних аналогів таких кристалів спонукає дослідників до подальшого їхнього дослідження. Зокрема, це стосується можливості використання їхніх нанорозмірних аналогів для створення новітніх сцинтиляційних матеріалів [89], що в перспективі дасть змогу певною мірою частково замінити традиційні кристалічні сцинтиляційні матеріали, технологія виробництва яких є досить затратною, а також доповнити їх новою галуззю застосування. Такі люмінесцентні наночастинки можуть застосуватися як наповнювачі полімерних плівок для реєстрації рентґенівських променів [90], люмінесцентні мітки для біомедичних досліджень [91], наносцинтилятори для фотодинамічної радіотерапії [92] тощо. Однак для згаданих цілей потрібно мати наночастинки малих розмірів з високим світловим виходом. До того ж, для створення оптично прозорих сцинтиляторів, потрібні наночастинки малих розмірів ($a \approx 15$–20 нм), щоби уникнути розсіяння світла. Але перехід до наночастинок малих розмірів неодмінно відіб'ється на інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції. І визначальними факторами тут виступатиме співвідношення між довжиною термалізації носіїв заряду та розмірами наночастинок, а також дефектність поверхні. Тому актуальними будуть дослідження по встановленню закономірностей взаємодії високоенергетичного випромінювання з наночастинками. Одним із аспектів цього дослідження є вияснення залежності інтенсивності свічення люмінесценції від розміру наночастинок та енергій збуджувальних квантів, і зокрема аналіз інтенсивності власної та домішкової рекомбінаційної люмінесценції.

Для електронів з кінетичною енергією $E_к < E_g$ розмін енергії здійснюється внаслідок електрон-фононного розсіяння. При розсіянні на оптичних фононах середня довжина вільного пробігу електронів становить

порядку декількох нанометрів [93]. Оскільки за одне розсіяння електрон втрачає близько 0.1 еВ, то довжина його термалізації (l_{therm}) перевищуватиме десятки нанометрів. Для фотоелектрона з кінетичною енергією 5 еВ довжина термалізації при грубих оцінках становитиме 50 нм. На відміну від випадку електрон-електронного розсіяння (де фігурує довжина вільного пробігу – l_{ee} = 0.5 нм), співвідношення між довжиною термалізації ($l_{therm} \approx 50$ нм) і розміром наночастинок (a) буде основним фактором, що буде впливати на інтенсивність люмінесценції.

У цьому розділі приведено основні результати досліджень залежності спектрально-кінетичних властивостей люмінесценції від розміру наночастинок під час збудження різними енергіями. Об'єктами дослідження є наночастинок, які володіють власною (CaF_2) та домішковою ($CaF_2:Eu^{2+}$, $CaF_2:Eu^{3+}$) рекомбінаційною люмінесценцією.

3.1. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2 у випадку збудження ВУФ-випромінюванням

Електронні збудження, що виникають під час високоенергетичного збудження діелектричних кристалів на останньому етапі релаксації приводять до виникнення люмінесценції зумовленої рекомбінацією вільних носіїв заряду. У випадку кристалів CaF_2 ця люмінесценція зумовлена випромінюванням автолокалізованих екситонів, які виникають в результаті автолокалізації оптично створеного вільного екситона під час збудження квантами з енергією $h\nu \leq E_g$ або під час рекомбінації вільних носіїв заряду коли $h\nu \geq E_g$ (для монокристалів CaF_2 E_g = 12.1 еВ за температури 300 К [94]).

Під час високоенергетичного збудження квантами світла в ділянці оптичного створення екситона $h\nu < E_g$ ($h\nu_{зб}$ = 11.25 еВ, $\lambda_{зб}$ = 110 нм) наночастинки CaF_2 (розміром від 20 до 140 нм) виявляють смугу люмінесценції із максимумом в області $\lambda_{люм}$ = 300 нм ($E_{люм}$ = 4.13 еВ) (рис. 3.1). Положення цієї смуги люмінесценції збігається із положенням

смуги люмінесценції автолокалізованих екситонів в об'ємному монокристалі CaF_2 [95] і відповідає π-компоненті люмінесценції автолокалізованого екситона. Швидка σ-компонента люмінесценції АЛЕ, яку реєструють при гелієвій температурі в області 340 нм [95], за кімнатної температури не спостерігається. Зменшення розмірів наночастинки приводить до зменшення інтенсивності свічення автолокалізованих екситонів та до появи нової слабкої смуги випромінювання з максимумом при 420 нм.

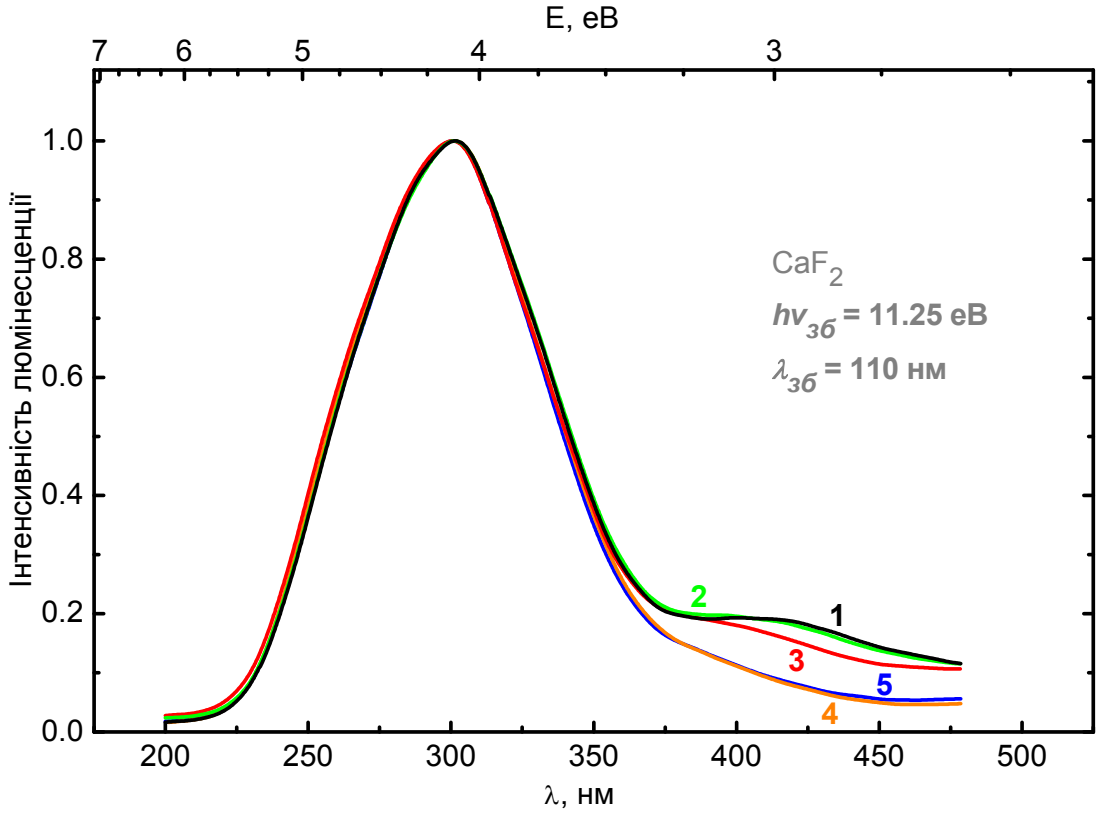


Рис. 3.1. Нормовані спектри люмінесценції АЛЕ наночастинок CaF_2 різного розміру при збудженні квантами з енергією $h\nu_{зб}$ = 11.25 еВ. Криві: 1 – 20 нм; 2 – 37 нм, 3 – 50 нм; 4 – 60 нм; 5 – 140 нм. Криві нормовані по максимуму. T = 300 K.

Як і у випадку спектрів люмінесценції, структура спектрів збудження люмінесценції автолокалізованого екситона для наночастинок розміром a = 60–140 нм є подібною до такої у об'ємних аналогів (рис. 3.2) [96]. Положення екситонного піка відбивання (E_{ex} = 11.2 еВ) збігається із провалом в спектрі збудження люмінесценції АЛЕ. В спектрі збудження

доцільно виділити ділянку оптичного створення екситонів (частина спектра в діапазоні $h\nu < E_g$), ділянку в околі ширини забороненої зони ($h\nu \approx E_g$), ділянку утворення електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < 2E_g$) та ділянку помноження електронних збуджень ($h\nu > 2E_g$) зумовленого непружним розсіянням гарячих електронів на електронах валентної зони. В ділянці оптичного створення екситонів та в ділянці $h\nu \approx E_g$ спектр збудження для π-компоненти АЛЕ в CaF_2 (за $T = 300$ К) відтворює швидше структуру спектра збудження характерну для σ-компоненти АЛЕ [95] (рис. 3.2, крива 2). Для σ-компоненти АЛЕ в CaF_2 характерним є переважне збудження люмінесценції в ділянці оптичного створення екситона. Ця особливість може вказувати також на збудження π-екситона через подолання потенціального бар'єру між σ- і π-екситонами [95].

Поріг наростання електронних збуджень за $T = 300$ К спостерігається за енергій збудження $h\nu = 23.3$ еВ і добре узгоджується із енергією $h\nu = E_g + E_{ex} = 12.1 + 11.2 = 23.3$ еВ. Таким чином, цей поріг ($E_{th}^{eh} \approx 23$ еВ) можна віднести до помноження електронних збуджень у випадку розсіяння гарячих електронів із створенням вторинних екситонів (E_{th}^{ex}). Поріг збудження зв'язаний із утворенням вторинних електрон-діркових пар повинен би знаходитися за енергій $h\nu \geq 2E_g$. Такий поріг ($E_{th}^{eh} \approx 25.4$ еВ) спостерігається у кристалах CaF_2:Eu^{2+}, де люмінесценція Eu^{2+} центрів є спричинена електрон-дірковим механізмом збудження [96]. Однак, у випадку кристалів CaF_2 подібна особливість спектрів збудження при $h\nu \approx 25.4$ еВ швидше всього може бути спричинена втратами енергії на поверхневих дефектах. Підтвердженням даного припущення є те, що у спектрах відбиття кристалів CaF_2 спостерігається пік з максимумом при 25.1 еВ [97], який і може спричинити такі особливості в спектрі збудження при $h\nu \approx 25.4$ еВ.

За температури 8 К у спектрі збудження на ділянці оптичного створення екситона переважає вклад π-екситонів (рис. 3.2, крива 1) [95]. У

діапазоні енергій $E_g < h\nu < 2E_g$ інтенсивність збудження люмінесценції за 8 К є значно більшою ніж за кімнатної температури. Це пояснюється тим, що поріг помноження електронних збуджень при $h\nu = E_g + E_{ex}$ перекривається більш інтенсивними смугами збудження люмінесценції, які відповідають утворенню високоенергетичних екситонів зумовлених переходами між валентною зоною та зоною провідності.

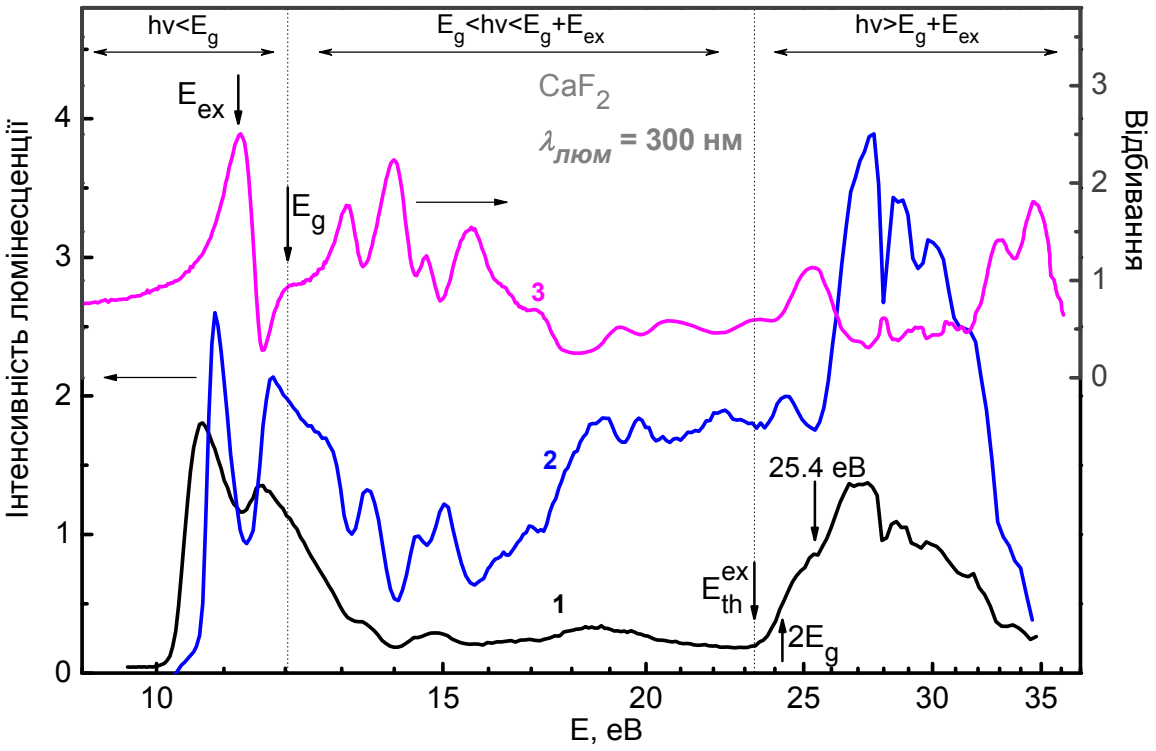


Рис. 3.2. Спектри збудження люмінесценції наночастинок CaF_2 із середнім розміром 140 нм за температури 300 К (1) та 8 К (2) для випромінювання АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 300 нм), а також спектр відбивання монокристала CaF_2 за 8 К (3).

В ділянці фотонного помноження в спектрах збудження люмінесценції для великих наночастинок (a = 140 нм) спостерігаються провали при 28.2, 29.4 та 31.2 еВ (рис. 3.2). Ці провали можуть бути віднесені до збудження остовних рівнів катіона, зокрема, до збуджень екситонного типу, які пов'язані з остовним 3p-рівнем йонів Ca^{2+}. Ця структура є характерною для CaF_2 та Ca-вмісних сполук і зв'язана із створенням остовних екситонів з дірковою компонентою розміщеною на 3$p$$Ca^{2+}$ [97, 98, 99].

Якщо структура спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції для наночастинок розміром $a = 140$ нм і об'ємних монокристалів якісно не відрізняються, то суттєві зміни в спектрах стають визначальними для наночастинок розміром менше $a < 50$ нм. На рисунку 3.3 приведені для порівняння спектри збудження смуги люмінесценції АЛЕ для наночастинок розміром 140 та 20 нм за температури 300 К. Перш за все слід відзначити суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок зі зменшенням їхніх розмірів. До того ж, інтенсивність люмінесценції по-різну залежність від розміру наночастинок для різних енергій збуджувальних квантів. Найменш чутливою до зміни розміру наночастинки є ділянка прямого оптичного створення екситонів ($h\nu < E_g$). Суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок починається у ділянці енергій квантів, що відповідає ширині забороненої зони $h\nu \approx E_g$. Це стає особливо помітним для ділянки створення електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < 2E_g$), де люмінесценція АЛЕ майже не збуджується у наночастинках розміром $a = 20$ нм (рис. 3.3).

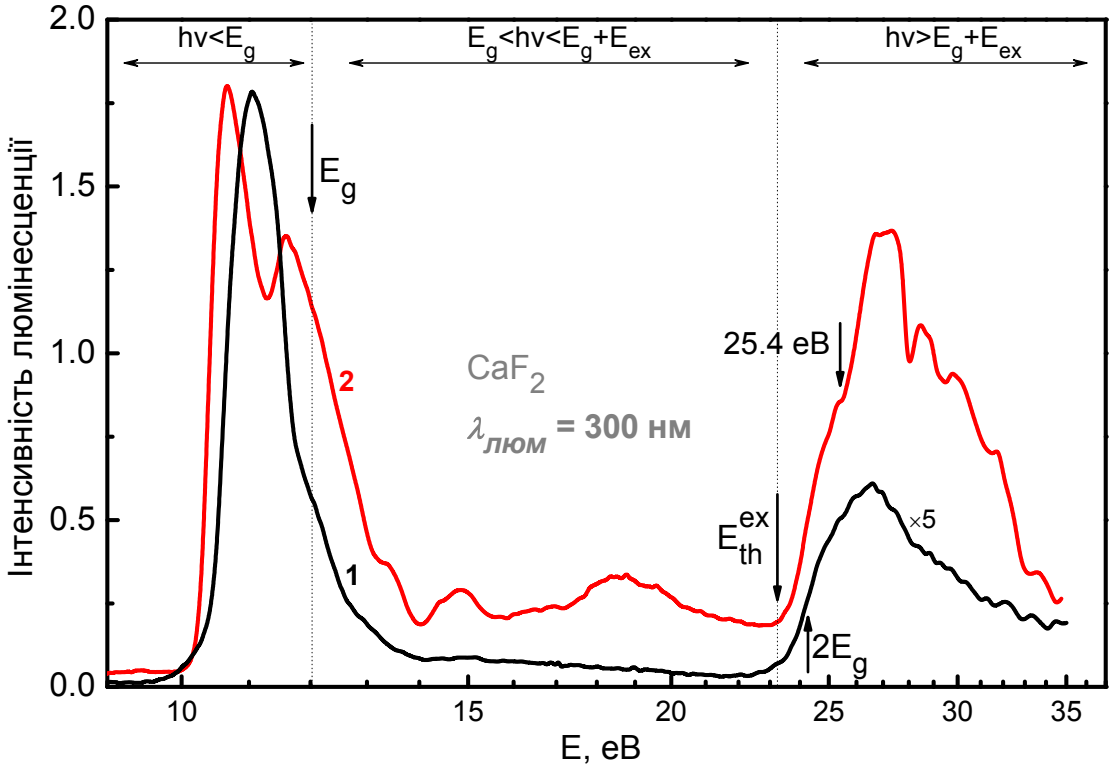


Рис. 3.3. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм} = 300$ нм) наночастинок розмірами: 20 нм (1) та 140 нм (2) за температури 300К.

Спостережувані закономірності зміни інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок та енергії збуджувальних квантів можуть бути пояснені окрім безвипромінювальних поверхневих втрат ще і співвідношенням між розмірами наночастинки та величиною розльоту електронів і дірок під час зона-зонного збудження. Ця відстань суттєво залежить від кінетичної енергії електронів [79].

Під час оптичному створенні екситона, електрон та дірка будуть перебувати у вигляді зв'язаної пари. Розмір такого збудження співмірний з параметром кристалічної ґратки і становить 0.2–1.0 нм. Крім того, екситон, що утворюється зазнає безбар'єрної автолокалізації утворюючи АЛЕ, який можна розглядати як локальне збудження. Для збуджень таких малих розмірів, розмірні ефекти не будуть суттєвими навіть у випадку наночастинок розміром $a = 20$ нм, а спостерігатиметься лише зменшення інтенсивності люмінесценції внаслідок безвипромінювальних поверхневих втрат.

В той же час, під час збудження кристала в околі $h\nu \sim E_g$ та $E_g < h\nu < 2E_g$ спостерігається суттєва залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Для наночастинок розміром $a = 20$ нм люмінесценція АЛЕ в діапазоні збудження $E_g < h\nu < 2E_g$ майже відсутня (рис. 3.3). Гасіння люмінесценції може бути зумовлено тим, що фотоелектрони та фотодірки зазнають термалізації внаслідок розсіяння на фононах, що передбачає великі довжини термалізації. Тому в процесі термалізації електрон та дірка можуть опинитися на значній відстані один від одного. У випадку коли довжина термалізації електрона є співмірною з розміром наночастинки, такий електрон перш ніж рекомбінувати з діркою може досягти поверхні наночастинки і безвипромінювально релаксувати на рівнях поверхневих дефектів, якщо його енергія менше роботи виходу електрона з наночастинки. В іншому випадку електрон може покинути наночастинку. Тому розмір наночастинки, при якому буде спостерігатися гасіння люмінесценції в діапазоні збудження $E_g < h\nu < 2E_g$ буде співмірним із

довжиною термалізації електрона внаслідок розсіяння на фононах. В конкретному випадку істотне падіння інтенсивності люмінесценції спостерігається для частинок розміром менше за $a < 50$ нм. Ця величина може відповідати довжині термалізації електронів під час розсіянні на фононах в CaF_2.

Інтенсивність люмінесценції наночастинок розміром $a = 20$ нм знову зростає в ділянці фотонного помноження. При цьому появляється поріг збудження при 23.3 еВ (E_g+E_{ex}), котрий відповідає екситонному механізму помноження електронних збуджень (рис. 3.3, крива 2). Для малих наночастинок в порівнянні з об'ємними кристалами та наночастинками великого розміру, ефективність фотонного множення в діапазоні енергій 27–35 еВ, де є внесок електрон-діркового механізму помноження, дещо зменшується. Це є логічно, оскільки у наночастинках малого розміру ефективність утворення автолокалізованих екситонів із електрон-діркових пар є малою, як це показано вище для діапазону енергій $E_g < h\nu < 2E_g$.

Первинний фотоелектрон, утворений оптичними квантами із енергією достатньою для електронного помноження, має малу довжину вільного пробігу завдяки появі при цій енергії ефективного механізму непружного розсіяння на валентних електронах [79]. Розсіяння первинних фотоелектронів може привести до безпосереднього утворення екситона або до утворення електрон-діркової пари. Слід зауважити, що розмірні ефекти є несуттєві якщо екситон створюється безпосередньо під час розсіянні, однак вони можуть бути суттєвими для екситонів, що створюються рекомбінаційним шляхом. Тоді імовірність рекомбінаційного створення екситона буде залежати від співвідношення між довжиною термалізації електрона та розміром наночастинки. Як згадувалося вище, коли довжина термалізації становить приблизно 50 нм, то при подальшому зменшенні розміру наночастинок імовірності утворення вторинних екситонів рекомбінаційним шляхом буде суттєво зменшуватимуться. Таким чином, у ділянці помноження електронних збуджень для малих наночастинок слід очікувати зменшення вкладу в

інтенсивність люмінесценції від вторинних електрон-діркових пар. З огляду на це, можна зробити припущення, що і у випадку домішкової рекомбінаційної люмінесценції інтенсивність буде суттєво зменшуватись разом зі зменшенням розміру наночастинок для збуджувальних квантів із енергією, що відповідає ділянці помноження електронних збуджень.

Привертає увагу зміна форми контуру спектра збудження люмінесценції в ділянці оптичного створення екситона ($h\nu < E_g$) та в ділянці $h\nu \approx E_g$. Для наночастинок з розмірами $a = 60–140$ нм форма екситонного піку збігається з формою для об'ємних монокристалів CaF_2. Зокрема, потрібно відзначити наявність провалу в області 11.2 еВ, положення якого співпадає з екситонним піком відбивання (рис. 3.2). Наявність такого провалу традиційно пояснюється безвипромінювальними втратами на поверхневих дефектах. Однак зовсім інша ситуація спостерігається для наночастинок менших розмірів (a = 20–40 нм) (рис. 3.4). Низькоенергетичний поріг спектра збудження зміщується в діапазон більш високих енергій (на ~0.22 еВ), а на місці провалу з'являється максимум збудження. Зміщення контуру смуги збудження та відсутність провалу може бути зумовлене зменшенням частки поглинутого світла внаслідок зменшення розміру наночастинок і, як результат, зменшення ефектів насичення в спектрі збудження люмінесценції. З цієї самої причини відсутні провали в спектрах збудження у наночастинках малого розміру в ділянці екситонних піків відбивання остовів $3p\mathrm{Ca}^{2+}$ (28–30 еВ). Відсутність ефектів насичення в спектрах збудження властиво для нанорозмірних об'єктів. Це спостерігалися для нанорозмірних плівок CeF_3 [100] та нанокристалів $CsPbCl_3$ диспергованих в CsCl матрицю [101].

Підсумовуючи особливості власної люмінесценції наночастинок CaF_2 можна виділити діапазони збудження люмінесценції на котрих інтенсивності люмінесценції по різному залежать від розміру наночастинок. Ділянка прямого оптичного створення екситонів є найбільш стабільною стосовно зменшення розміру наночастинок. Діапазон енергій, де поглинання світла приводить до утворення електрон-діркових пар ($E \geq E_g$), доцільно поділити

на два діапазони. Тут потрібно виділити енергетичний діапазон $E_g < E < 2E_g$, де довжина термалізації електронів є великою ($l_{therm} > 20$ нм) і, відповідно інтенсивність люмінесценції буде суттєво зменшуватись зі зменшення розміру наночастинок. В діапазоні непружних взаємодій фотоелектрона з валентними електронами ($E > 2E_g$) залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок є подібною до випадку прямого оптичного створення екситонів, оскільки для цього діапазону довжина вільного пробігу фотоелектронів становить приблизно 0.2 нм [79] і створення вільних екситонів відбувається безпосередньо під час непружного розсіяння.

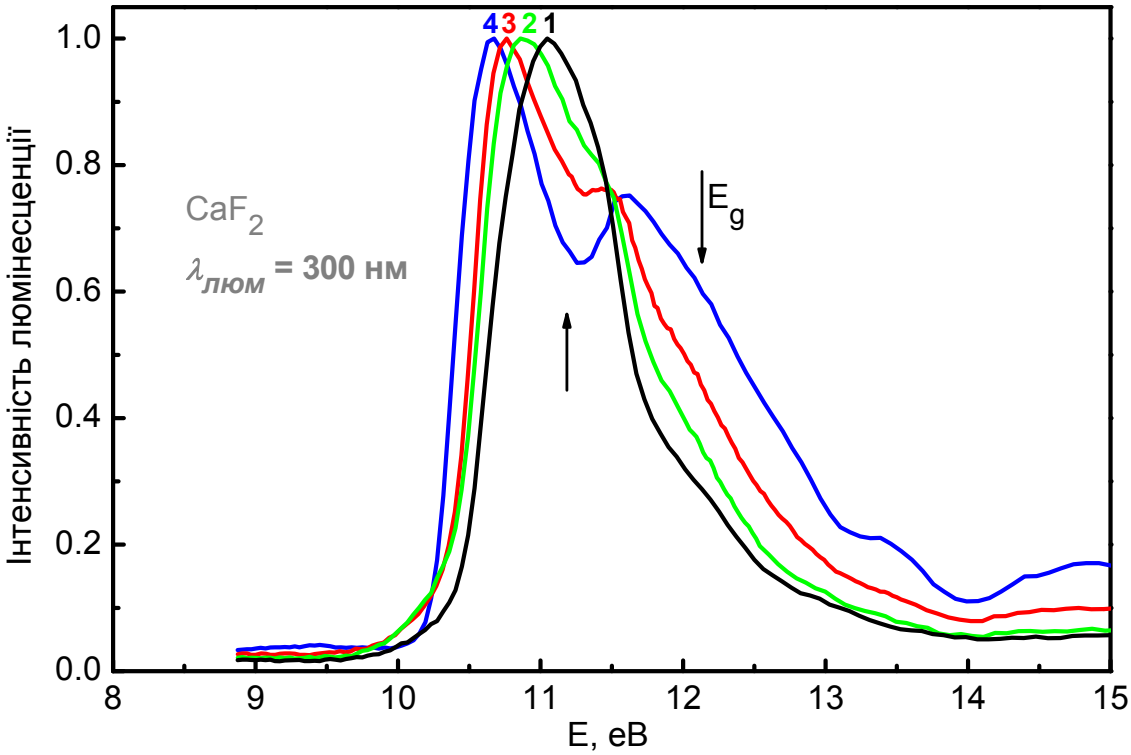


Рис. 3.4. Спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм} = 300$ нм) наночастинок CaF_2 різних розмірів за температури 300 К. Криві: 1 – 20 нм; 2 – 37 нм, 3 – 50 нм; 4 – 140 нм.

3.2. Рентґенолюмінесценція наночастинок CaF_2

Окремо потрібно розглянути залежність інтенсивності люмінесценції за великих енергіях збуджувальних квантів з діапазону, що припадає на рентґенівське чи гамма випромінювання. Поглинання високоенергетичних квантів зумовлює виникнення високоенергетичних фотоелектронів з

великими довжинами вільного пробігу. У випадку збудження рентґенівськими квантами ($h\nu > 20$ кеВ) довжина вільного пробігу фотоелектронів, що виникають, перевищує десятки нанометрів [79]. Можна припускати, що для рентґенівських квантів з енергією 40 кеВ довжина вільного пробігу фотоелектронів становитиме приблизно 30–40 нм. За таких довжинах вільного пробігу, електрони та дірки не зможуть рекомбінувати в межах малих наночастинок. Електрони та дірки, котрі вилітатимуть із наночастинки, продовжуватимуть процес розмін енергії. Цей розмін здійснюватиметься внаслідок електрон-електронного та електрон-фононного розсіяння в сусідніх наночастинках тих пір, доки енергія електронного збудження не стане меншою роботи виходу з наночастинки. В процесі такого розміну енергії, вторинні електрони та дірки можуть виявитися в різних наночастинках, що буде перешкоджати їхній рекомбінації. Ймовірність того, що термалізовані електрони та дірки опиняться в різних частинках буде зростати зі зменшенням розміру часток. Це в кінцевому результаті спричинить зниження інтенсивності люмінесценції. Таким чином, інтенсивність рентґенолюмінесценції буде істотно залежати від розмірів наночастинок, а її поріг повинен би відображати параметри розльоту електронів і дірок в наночастинках.

На рисунку 3.5 приведено спектри люмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру під час збудження рентґенівським випромінюванням. Форма спектра для наночастинок є подібною до випадку об’ємних монокристалів CaF_2, максимум смуги люмінесценції спостерігається в околі 300 нм. Для малих наночастинок розміром $a = 20–30$ нм інтенсивність рентґенолюмінесценції є слабкою і майже не залежить від розмірів. Наростання інтенсивності рентґенолюмінесценції спостерігається для наночастинок більших за $a > 50$ нм. Таке наростання може означати те, що довжина термалізації фотоелектронів стає співмірною або меншою за розміри наночастинок. За таких розмірів виникають умови для рекомбінації електронно-діркових пар із утворенням АЛЕ.

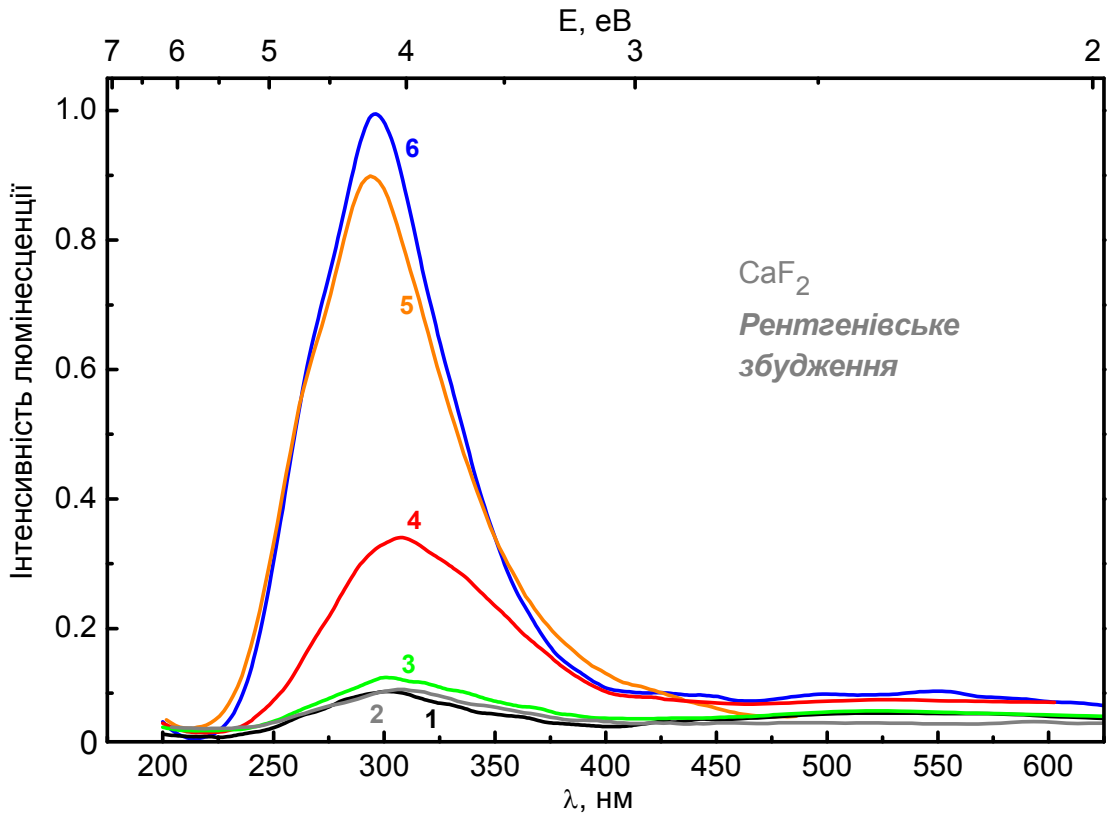


Рис. 3.5. Спектри рентґенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за температури 300 К. Криві: 1 – 20 нм; 2 – 28 нм; 3 – 37 нм; 4 – 50 нм; 5 – 60 нм; 6 – 140 нм.

Для аналізу залежності інтенсивності рентґенолюмінесценції від розміру наночастинок потрібно також розглянути можливість різного накопичення люмінесцентного світла в зразках. Саме тому варто порівняти залежності інтенсивні люмінесценції наночастинок під час рентґенівського збудження та збудження енергіями з ділянки вакуумного ультрафіолету (ВУФ), оскільки рентґенівські кванти поглинаються порошковим зразком кількома десятками мікрометрів в глибину від поверхні, а у випадку ВУФ-квантів – лише кількома нанометрами. На рисунку 3.6 представлено пронормовану залежність інтенсивності люмінесценції для збудження квантами з енергією 16 еВ (▲) та рентґенівськими квантами (■). Енергія ВУФ-квантів обиралася з діапазону енергій $E_g < h\nu < 2E_g$, де, як і у випадку рентґенівського збудження, люмінесценція зумовлена утворенням АЛЕ рекомбінаційним шляхом і співвідношення між довжиною термалізації

носіїв заряду та розмірами наночастинок відіграють важливу роль. Як видно з рисунку 3.6, інтенсивність люмінесценції практично однаково залежить від зазначених вище типів збудження. Таким чином, ефекти накопичення світла практично не впливають на характер кривої залежності інтенсивності люмінесценції. Основною причиною падіння інтенсивності люмінесценції при цих двох видах збудження може бути саме співвідношення між довжиною вільного пробігу фотоелектронів та розмірами наночастинок. Також подібність закономірності падіння інтенсивності люмінесценції від зміни розміру наночастинки може вказувати на той факт, що величина вільного пробігу фотоелектрона не відіграє ніякої ролі.

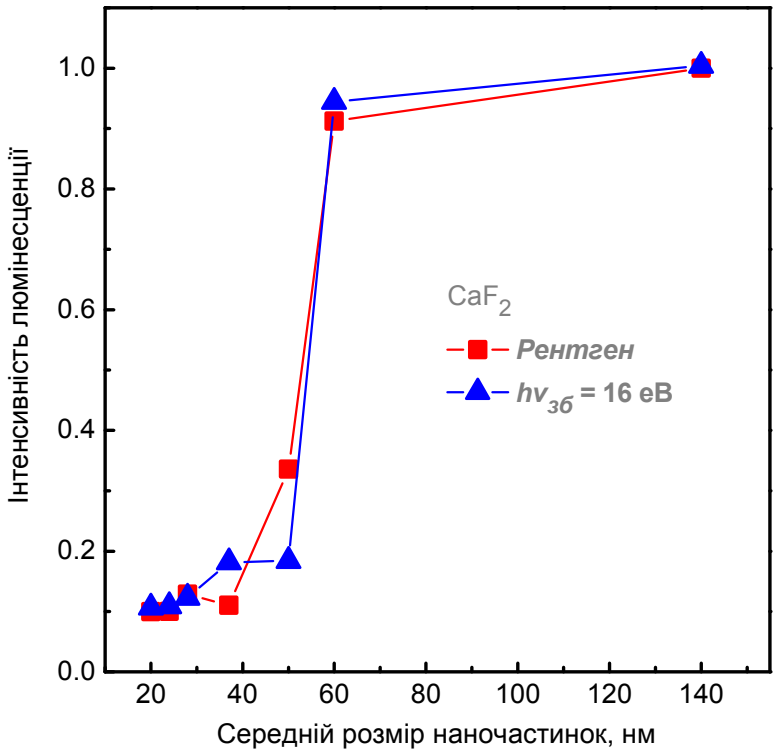


Рис. 3.6. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2. ▲ – збудження квантами з енергією $h\nu_{зб} = 16$ еВ, ■ – рентґенівське збудження.

Криві кінетики загасання люмінесценції наночастинок CaF_2 у випадку імпульсного рентґенівського збудження (тривалість імпульсу збудження $\Delta t = 2$ нс) приведені на рисунку 3.7, а параметри кривих загасання – в таблиці 3.1.

Часові константи загасання для наночастинок великих розмірів (a = 140 нм) та монокристалів CaF_2 є співмірними [102, 103]. Для наночастинок розміром a = 140 нм можна виділити відносно швидку компоненту 160 нс та повільну компоненту із часом загасання 1.2 мкс. Зі зменшенням розмірів наночастинок повільна компонента зазнає скорочення в 1.5 рази. Це скорочення часу загасання не узгоджується із зменшенням інтенсивності рентґенолюмінесценції на порядок зі зменшенням розміру наночастинок від 140 нм до 20 нм.

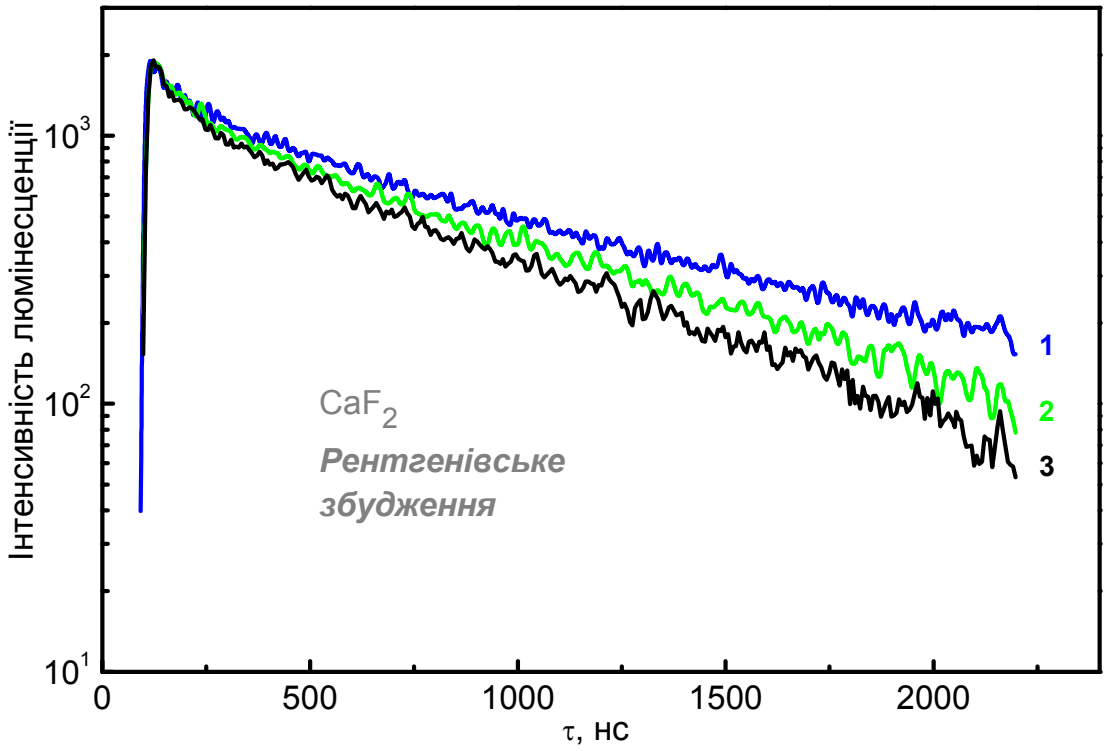


Рис. 3.7. Кінетика загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) наночастинок CaF_2 різних розмірів. Криві: 1 – 140 нм; 2 – 37 нм, 3 – 20 нм. T = 300 K.

Основний механізм скорочення кінетики загасання може бути пов’язаний із перенесенням енергії збудження від АЛЕ на енергетичні рівні дефектних станів. Імовірність такого перенесення енергії зростає зі зменшенням розміру наночастинок. Тоді як зменшення інтенсивності рентґенолюмінесценції зумовлено як взаємодією із дефектами ґратки, так і

зменшенням кількості електрон-діркових рекомбінацій в межах наночастинки із утворенням АЛЕ. Зменшення числа рекомбінованих електрон-діркових пар із створенням АЛЕ знизить інтенсивність люмінесценції, але не скоротить час загасання. Таке зменшення можливе у випадку, коли довжина термалізації електронів, створених у процесі розміну енергії фотоелектронів, буде більшою за розмір наночастинки. З огляду на значне падіння інтенсивності рентґенолюмінесценції і незначне скорочення кінетики післясвічення рентґенолюмінесценції при переході від великих (a = 140 нм) до малих (a = 20 нм) наночастинок можна припускати, що саме співвідношення між довжиною термалізації фотоелектронів (вторинних електронів) та розмірами наночастинок є основною причиною гасіння рентґенолюмінесценції у наночастинках. Поріг наростання інтенсивності рентґенолюмінесценції починаючи з розміру наночастинок $a \geq 50$ нм (рис. 3.6) може відповідати довжині термалізації фотоелектронів.

Таблиця 3.1. Параметри кінетики загасання люмінесценції наночастинок CaF_2 під час збудження рентґенівським випромінюванням.

Середній розмір наночастинки, *a*, нм	**Час загасання швидкої компоненти, τ_1, нс**	**Амплітуда швидкої компоненти, A_1**	**Час загасання повільної компоненти, τ_2, нс**	**Амплітуда повільної компоненти, A_2**
140	161	594	1242	1059
50	153	738	1114	947
37	88	621	856	1111
28	64	623	779	1102
20	63	575	716	1134

3.3. Люмінесценція наночастинок $CaF_2:Eu^{2+}$

На рисунку 3.8 представлено схему енергетичних рівнів йонів Eu^{2+}. Йони Eu^{2+} мають основний стан – $^8S_{7/2}$ та збуджений – ^6P_j. Для Eu^{2+} йонів

реалізується такий випадок, коли *5d*-стани можуть розміщуватись дещо нижче або вище ^6P рівня $4f^7$ конфігурації. В таких випадках структура спектра буде чутливою до температури і може містити вузькі лінії характерні для *f–f* переходів та широкі смуги випромінювання $4f^65d \rightarrow 4f^7$ переходів. Оскільки орбіталі *5d*-електронів не екрановані від впливу оточуючих йонів (впливу кристалічного поля та коливань ґратки), то це і призводить до розширення смуг поглинання та люмінесценції і залежності положення смуги випромінювання від матриці. Свічення Eu^{2+} центрів спостерігається у фіолетовій та синій ділянці спектра (в залежності від кристала) [104].

Встановлено, що серед лужноземельних фторидів найбільшим світловим виходом володіють монокристали кристали CaF_2:Eu^{2+} однак часи загасання люмінесценції є доволі тривалими (більше 1 мкс) [39].

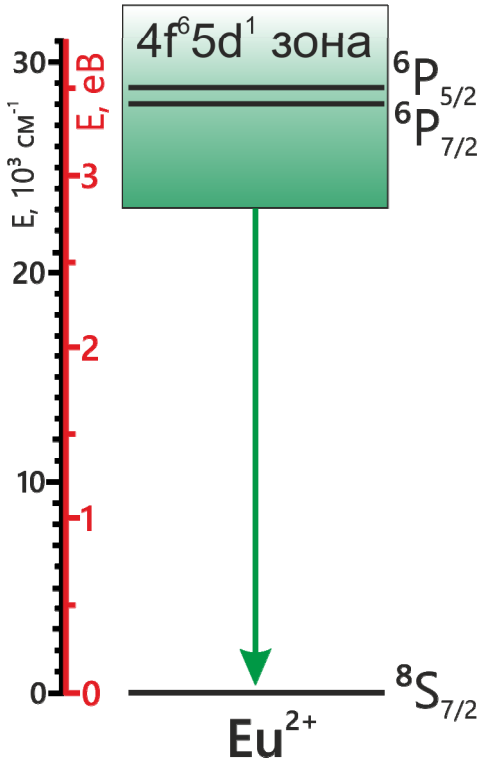


Рис. 3.8. Схема енергетичних рівнів йонів Eu^{2+}.

У спектрі збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) наночастинок CaF_2 можна виділити різні енергетичні ділянки (рис. 3.9, криві 4 та 5). Перша ділянка спектра, що відповідає оптичному створенню екситонів ($h\nu < E_g$ = 12.1 еВ), є найбільш ефективною для збудження автолокалізованих

екситонів. Також висока інтенсивність збудження АЛЕ припадає на ділянку помноження електронних збуджень ($h\nu > E_g + E_{ex}$). Поріг наростання електронних збуджень, що спостерігається в цій ділянці, добре узгоджується з енергією $h\nu = E_g + E_{ex} = 23.3$ еВ, і є наслідком непружного розсіянням гарячих електронів на електронах валентної зони з утворенням вторинних екситонів [96]. За такої умови можливе вилітання електрона за межі наночастинки або захоплення електрона поверхневими дефектами. Детально механізм збудження люмінесценції АЛЕ наночастинок CaF_2 обговорено в розділі 3.1.

Інтенсивність збудження люмінесценції відображає тенденцію зменшення інтенсивності зі зменшенням розміру наночастинок (рис. 3.9, криві 4 та 5). На ділянці утворення електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < 2E_g$) збудження є найменш ефективним. Тут, зменшення інтенсивності власної люмінесценції пов'язані з тим, що довжина термалізації електрона перевищує розміри наночастинок.

У випадку наночастинок $CaF_2:Eu^{2+}$, за умови збудження в ділянці зона-зонних переходів в матриці CaF_2 ($h\nu > 12.1$ еВ), в спектрі люмінесценції спостерігається смуга з максимумом при 425 нм (рис. 3.10), що відповідає за електронні переходи $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ в йонах Eu^{2+}. Інтенсивність люмінесценції для наночастинок $CaF_2:Eu^{2+}$ має аналогічну залежність як і інтенсивність люмінесценція АЛЕ в CaF_2 при зменшенні розмірів наночастинок. Так, інтенсивність свічення люмінесценції суттєво падає зі зменшенням розміру наночастинок (рис 3.10) і майже відсутня для малих наночастинок ($a < 50$ нм) (рис. 3.10, криві 1 та 2). Падіння цієї інтенсивності може бути спричинене збільшенням ролі поверхневих дефектів в міру зменшення розміру частинки та перевищенням довжини термалізації електрона розміру наночастинок.

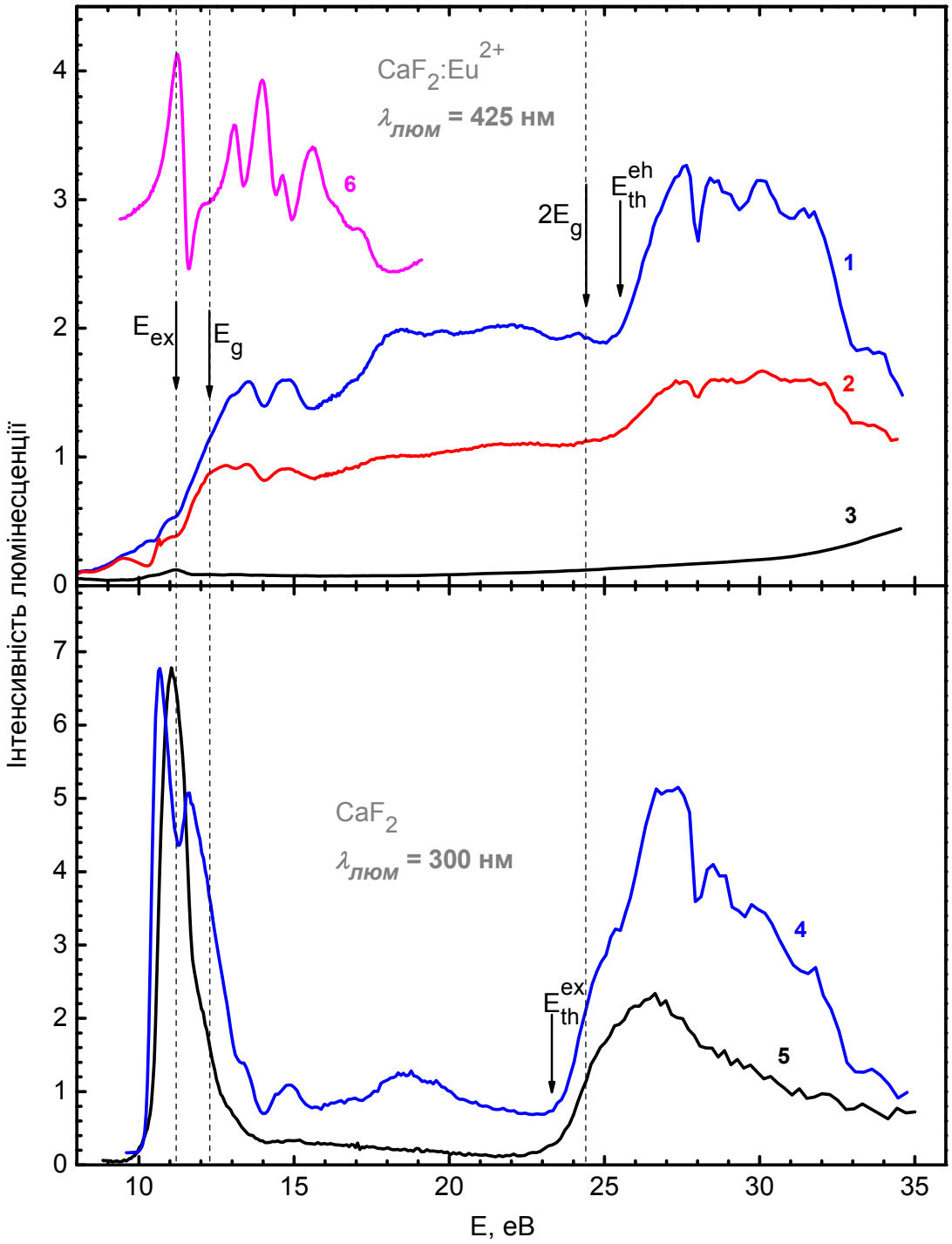


Рис. 3.9. Спектри збудження люмінесценції європієвих центрів у наночастинках $CaF_2:Eu^{2+}$ із середнім розміром 140 нм (крива 1), 50 нм (крива 2), 20 нм (крива 3) для $\lambda_{люм}$ = 425 нм. Нормовані спектри збудження АЛЕ наночастинок CaF_2 140 нм (крива 4) та 20 нм (крива 5) для $\lambda_{люм}$ = 300 нм. Спектр відбивання монокристала CaF_2 – крива 6. T = 300 K.

У спектрах збудження люмінесценції Eu^{2+} центрів (рис. 3.9, криві 1, 2, 3) також проявляється тенденція до зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинки. Ця закономірність характерна для рекомбінаційного механізму люмінесценції у випадку рекомбінації електрон-діркових пар з Eu^{2+} центрами. За такого механізму збудження основний ріст люмінесценції спостерігається під час утворення електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні за умови $h\nu > E_g$. За енергій $h\nu \geq 25.4$ еВ, що трохи перевищують $2E_g$, спостерігається поріг збудження люмінесценції, який відповідає помноженню електронних збуджень у випадку створення вторинних електрон-діркових пар. Положення цього порогу збігається з порогом помноження електронних збуджень в об'ємних кристалів $CaF_2:Eu^{2+}$ [96].

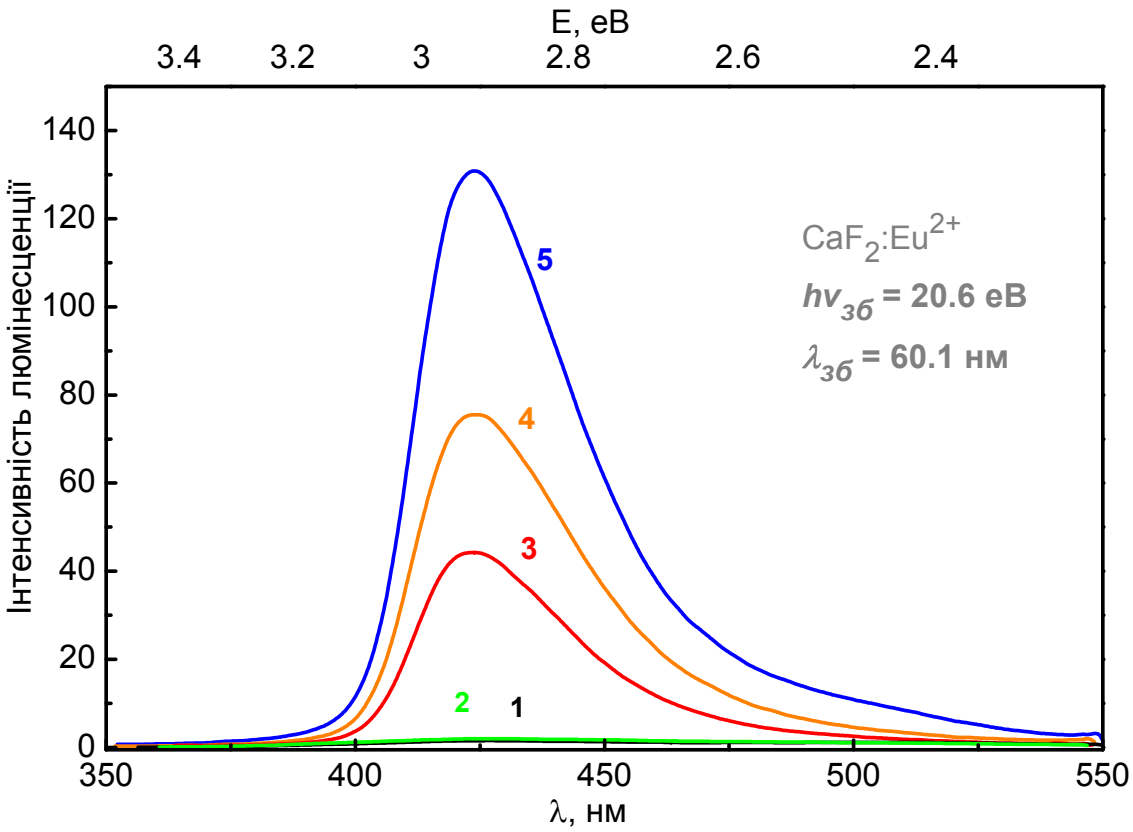


Рис. 3.10. Спектри люмінесценції $CaF_2:Eu^{2+}$ для різних розмірів наночастинок ($h\nu_{зб} = 20.6$ еВ). Середній розмір наночастинок: 1 – 20 нм, 2 – 28 нм, 3 – 50 нм, 4 – 80 нм, 5 – 140 нм. $T = 300$ K.

3.4. Особливості люмінесценції наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$

Спектр люмінесценції йонів Eu^{3+} в багатьох матрицях виявляє типові смуги в червоні ділянці спектра. Ці смуги в основному розташовані у діапазоні 580–820 нм і відповідають переходам зі збудженого $^5D_0$ на ^7F_j ($j = 0,\ldots,6$) рівні $4f^6$ конфігурації [38]. На рисунку 3.11 приведено схему енергетичних рівнів та випромінювальних переходів в йонах Eu^{3+}. Зазвичай *4f-4f* переходи для вільних йонів заборонені парністю. Проте, коли йони розташовані в кристалі, вони знаходяться у сильних зовнішніх електричних полях, і переходи стають дозволеними. Зміна симетрії поля, в якому знаходиться йон європію, знімає або накладає заборону на той чи інший перехід. Найінтенсивнішими переходами є $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

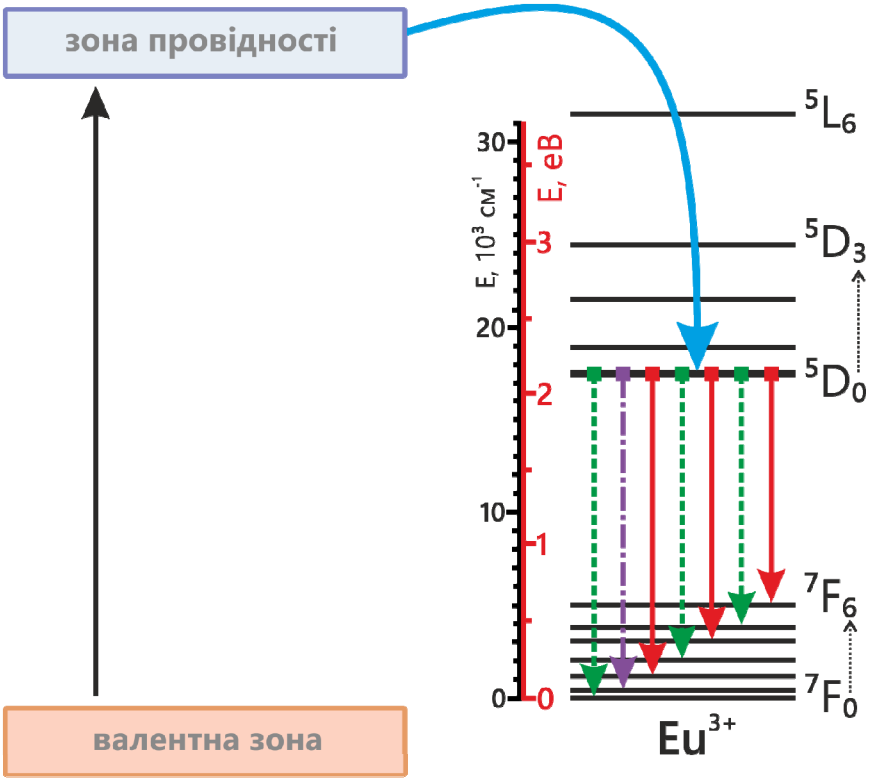


Рис. 3.11. Схема енергетичних рівнів та випромінювальних переходів між $^5D_0$ та ^7F_j рівнями $4f^6$ конфігурації в йонах Eu^{3+}. Суцільна лінія відповідає електрон-дипольним переходам ($j = 2, 4, 6$); штрихпунктирна лінія – магніто-дипольним переходи ($j = 1$); пунктирна лінія – забороненому переходу за правилом відбору для електрон-дипольних та магніто-дипольних переходів ($j = 0, 3, 5$) [105, 106].

На рисунку 3.12 схематично зображено кубічну структуру чистого кристала CaF_2 (а) та легованого йоном Eu^{3+} (б). Під час легування кристала CaF_2 йонами Eu^{3+}, двовалентний кальцій (йон Ca^{2+}) заміщується тривалентним європієм (йон Eu^{3+}), що зумовлює виникнення надлишку додатного заряду. Для його компенсації в ґратку входить ще один йон F^-. Тут, в залежності від положення, яке займе йон F^-, європій буде розташовуватися у різних положеннях. Якщо додатковий фтор займе положення у вузлі ґратки, то європій буде знаходитися в центрі кубічної симетрії (O_h–симетрія), і відповідно у центросиметричному полі. А у випадку, коли фтор розташується у міжвузловому положенні, тоді йон європію знаходитиметься у тригональному центрі симетрії (C_{4v}–симетрія) [107, 108]. В цьому випадку європій знаходитиметься у нецентросиметричному полі.

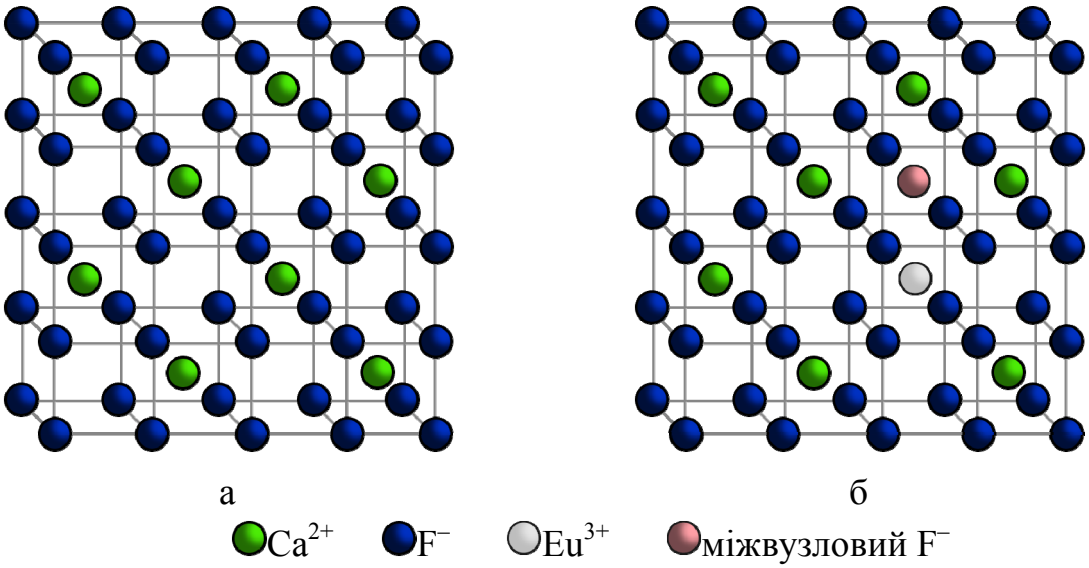


Рис. 3.12. Схематичне зображення кубічної структури кристала CaF_2 (а) та CaF_2:Eu^{3+} (б). Схема також справедлива для кристала BaF_2.

У випадку наночастинок CaF_2:Eu^{3+} спектри люмінесценції виявляють залежність від розмірів та енергії збуджувальних квантів (рис. 3.14). Для вияснення оптимальних умов збудження Eu^{3+} люмінесценції було співставлено спектри збудження люмінесценції для смуги АЛЕ CaF_2 при 300 нм (рис. 3.13. крива 3) та CaF_2:Eu^{3+} при 620 нм (рис. 3.13. крива 1) для

частинок великого розміру (a = 140 нм). Як видно з рисунку 3.13, люмінесценція Eu^{3+} йонів у наночастинках CaF_2 великого розміру (a = 140 нм) ефективно збуджується в ділянці прозорості наночастинок за енергії $h\nu < 10$ еВ. Крім того, інтенсивність люмінесценції Eu^{3+} є слабою у випадку енергії квантів 10 еВ < $h\nu < E_g$ = 12.1 еВ. Таким чином, збудження за допомогою передачі енергії від АЛЕ до Eu^{3+} є незначною. Для ділянки зонно-зонних переходів ($h\nu > E_g$) люмінесценція Eu^{3+} йонів також є не ефективною, ця ж особливість інтенсивності люмінесценції спостерігалася і для об'ємних зразків [109].

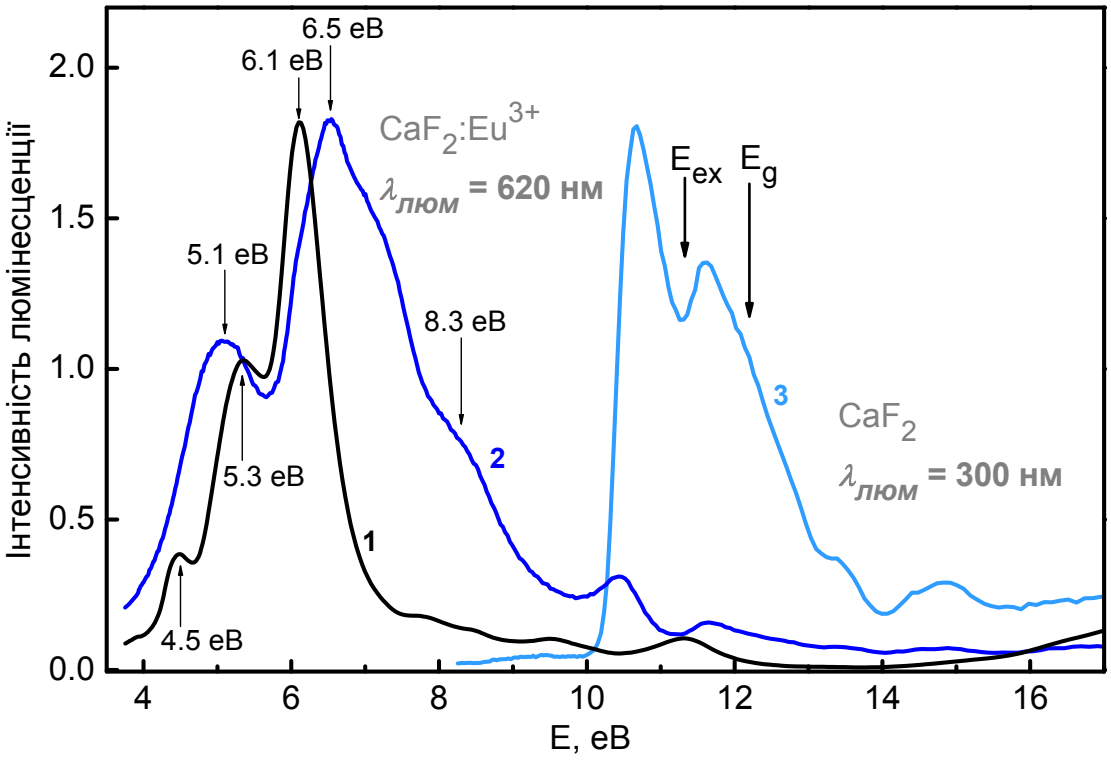


Рис. 3.13. Нормовані спектри збудження люмінесценції Eu^{3+} центрів для смуги люмінесценції $\lambda_{люм}$ = 620 нм у CaF_2:Eu^{3+} (криві 1 та 2) та АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 300 нм) в CaF_2 (крива 3). Криві: 1 – 20 нм; 2 – 140 нм; 3 – 140 нм. T = 300 K.

Наявна інформація щодо збудження йонів європію в ділянці прозорості матриці дозволяє описати природу переходів у приекситонній ділянці для наночастинок CaF_2:Eu^{3+} (рис. 3.13). Відповідно до [110] в спектрі поглинання

монокристала $CaF_2:Eu^{3+}$ виявлено дві смуги з перенесенням заряду (ПЗ) від фтору до йонів європію на 6.85 еВ ($ПЗ_2$) та 8.35 еВ ($ПЗ_1$). Також можна спостерігати дві смуги на ~ 8.3 еВ та ~ 6.5 еВ в спектрі збудження люмінесценції наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$, які можна класифікувати як смуги з перенесенням заряду. З цієї точки зору смуга на ~ 8.3 еВ зумовлена перенесенням заряду за участю йонів регулярного фтору, тоді як ~ 6.5 еВ зумовлена перенесенням заряду від міжвузлового йона фтору до йон європію. Більше того, є присутня смуга на ~ 5.1 еВ (a = 140 нм), якої немає в об'ємних кристалах, яка швидше всього є результатом перенесення заряду за участю йонів кисню.

Для малих наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$ (a = 20 нм) смуга з перенесенням заряду за участю регулярного фтору практично відсутня, і переважаючими є смуги з перенесенням заряду за участі міжвузлового фтору та кисню (рис. 3.13, крива 1). Спостережувані смуги умовно можуть бути віднесені до смуг з перенесенням заряду за участі поверхневих дефектів фтору (смуга ~ 6.1 еВ) та кисневих дефектів (смуга ~ 5.3 еВ та ~ 4.5 еВ).

Структура спектрів *4f-4f* люмінесценції Eu^{3+} йону сильно залежить від локальної симетрії Eu^{3+} центру. Ця дає змогу виявити різні позиції Eu^{3+} центрів в кристалічній ґратці [38]. У наночастинках $CaF_2:Eu^{3+}$ з розміром a > 40 нм (рис. 3.14, б, в, г) можна спостерігати два різні Eu^{3+} центри з O_h– та C_{4v}–симетрією. Виникнення центрів такої симетрії є типовим при введенні йонів лантанідів у фторидні кристали [110, 111, 112]. В центрах O_h–симетрії переважаючою є смуга випромінювання, яка відповідає переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, а у випадку C_{4v}–симетрії переважаючими є $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходи. Таке співвідношення між проявом переходів $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ узгоджується із правилом відбору для магніто-дипольних та електрон-дипольних переходів. Для кубічних центрів з інверсним центром симетрії переважаючими за інтенсивністю є магніто-дипольні $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ переходи. У випадку пониження симетрії, коли центр інверсії відсутній переважаючим є електрон-дипольні переходи $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [38].

O_h–Eu^{3+} центри з домінуючою смугою при 590 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) в основному збуджуються в ділянці прозорості наночастинок CaF_2 ($a > 40$ нм) в смузі з перенесенням заряду за участі F^- йонів, що знаходяться в регулярних позиціях (8.1 еВ). Тим часом, як C_{4v}–Eu^{3+} центри з домінуючою смугою при 620 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) в основному збуджуються при 6.8 еВ, і є викликане перенесенням заряду від F^- йонів розташованих у міжвузлах ґратки.

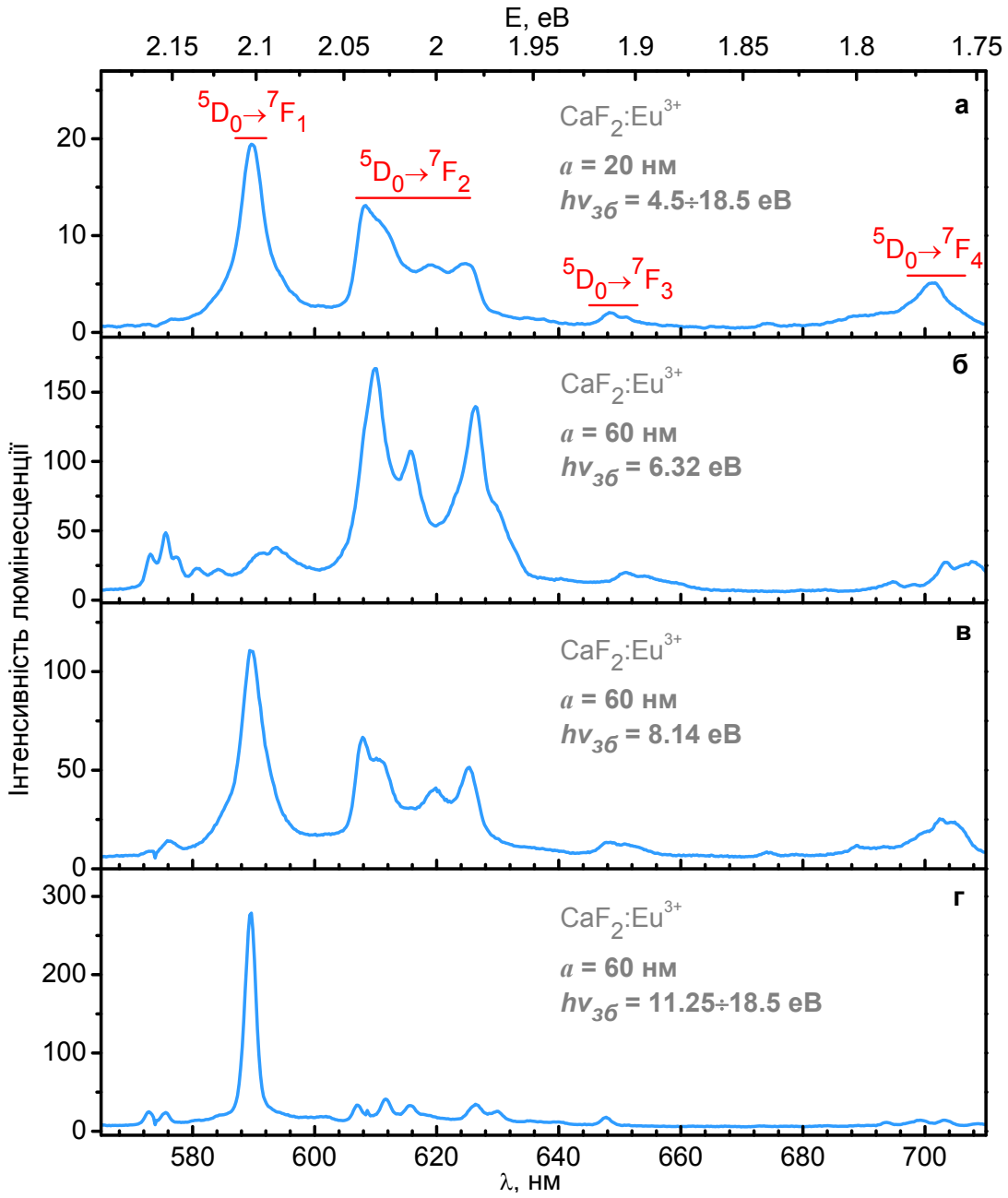


Рис 3.14. Спектри люмінесценції наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$ для розмірів: 20 нм (а) та 60 нм (б, в, г) і різних енергій збудження. $T = 300$ K.

Смуга з максимумом при 590 нм домінує в спектрах випромінювання під час збудження в ділянці фундаментального поглинання матриці CaF_2. Зі зменшенням розміру наночастинок $a < 40$ нм (рис. 3.14, а) спектри люмінесценції не виявляють залежності від енергії збудження і демонструють співмірність центрів O_h– та C_{4v}–симетрії. Така поведінка спектра вказує на те, що основними для наночастинок $a < 40$ нм є низько симетричні центри з перенесенням заряду від кисню до європію [113].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Виявлено загальну тенденцію зменшення інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок. Так під час зона-зонного збудження інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів в наночастинках CaF_2 малих розмірів (a ≈ 20 нм) є значно меншою, аніж у випадку великих (a = 140 нм). Така залежність зумовлена перевищенням довжини термалізації фотоелектрона по відношенню до розмірів наночастинок. За такої умови можливе вилітання електрона за межі наночастинки або захоплення його поверхневими дефектами, які приведуть до безвипромінювальних втрат енергії збудження.
2. У спектрах збудження фотолюмінесценції на різних ділянках спектра спостерігається різна залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2. Для енергій збуджувальних квантів $h\nu < E_g$ розмірні ефекти виражені найслабше, а інтенсивність люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинки залежить від поверхневих втрат. У діапазоні енергій $E_g < h\nu < 2E_g$ спад інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок є найбільшим, оскільки довжина термалізації утворених фотоелектронів може перевищувати розмір наночастинки. В ділянці помноження електронних збуджень ($h\nu > 2E_g$), де довжина вільного пробігу фотоелектронів є малою внаслідок непружного розсіяння на валентних електронах, залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок є менш чутливою до розміру наночастинок.
3. У наночастинках CaF_2 малого розміру, на відміну від об’ємних кристалів, де помноження збуджень відбувається як по екситонному, так і по електрон-дірковому механізму, переважаючим механізмом фотонного помноження є екситонний.

4. Як і у випадку збудження високоенергетичними квантами, так і під час збудженні наночастинок CaF_2 рентґенівськими квантами суттєвою є залежність інтенсивності від розміру наночастинок, оскільки не тільки довжина термалізації електронів але й довжина вільного пробігу фотоелектрона може значно перевищувати розмір наночастинок, що додатково приводить до зменшення кількості електрон-діркових рекомбінацій в межах наночастинки із утворенням АЛЕ.
5. Для кінетики загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ в CaF_2 спостерігається незначне зменшення часової константи від ~1200 до ~700 нс зі зменшенням розміру наночастинок, тоді як інтенсивність люмінесценції АЛЕ падає на порядок. Такі співвідношення вказують на те, що основний механізм гасіння люмінесценції пов'язаний із вилітанням електронів за межі наночастинки, а не завдяки взаємодії з поверхневими дефектами.
6. Залежність інтенсивності рекомбінаційної домішкової люмінесценції для $CaF_2:Eu^{2+}$ та $CaF_2:Eu^{3+}$ від розміру наночастинок відтворює закономірності характерні для рекомбінаційної люмінесценції АЛЕ, тобто зменшується зі зменшенням розмірів наночастинок та залежить від енергії збуджувальних квантів. За характерними особливостями люмінесценції виявлено, що Eu^{3+} йони у наночастинках $CaF_2:Eu^{3+}$ утворюють центри O_h– та C_{4v}–симетрії. Інтенсивність люмінесценції Eu^{3+} центрів, при збудженні в області переходів з перенесенням заряду від регулярних або міжвузлових іонів фтору до Eu^{3+}, є менш чутлива до зменшення розмірів наночастинок. У наночастинках $CaF_2:Eu^{3+}$ малих розмірів люмінесценція Eu^{3+} центрів з перенесенням заряду від домішкових кисневих центрів до Eu^{3+} йонів є переважаючою, а самі центри мають C_{4v}–симетрію.

РОЗДІЛ 4

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК SrF_2

Кристали SrF_2 є ізоструктурні до CaF_2, близькі за шириною забороненої зони та мають аналогічні механізми власної люмінесценції – люмінесценцію автолокалізованих екситонів. Тому слід було би очікувати подібних залежностей люмінесцентних параметрів від розмірів наночастинок. Певні відмінності могли би стосуватись довжини термалізації електронів, оскілки енергія фононів у SrF_2 є дещо меншою, аніж у CaF_2. Механізми рекомбінаційної домішкової люмінесценції тут розглянуті на прикладі люмінесценції Ce^{3+} в SrF_2. Рекомбінаційна люмінесценція за участю церію має дірковий характер на відміну від Eu^{3+} центрів у CaF_2.

Подані дослідження у цьому розділі, стосовно люмінесцентних параметрів SrF_2, дозволять зробити додатковий крок щодо систематизації закономірностей взаємодії високоенергетичних квантів з нанорозмірними кристалами фторидів. Крім фундаментального інтересу наночастинки SrF_2 виявляють також і прикладний інтерес. Зокрема існують публікації, в яких повідомляється про високий світловихід SrF_2 та SrF_2:Ce [114, 115].

4.1. Механізм люмінесценції наночастинок SrF_2 при високоенергетичному збудженні

Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів (рис. 4.1) у випадку збудження високоенергетичними квантами з енергією $h\nu > E_g$ є подібними між собою і відтворюють структуру спектрів характерну для об’ємних кристалів SrF_2 [95, 96]. Це – асиметрична смуга люмінесценції з максимумом в області $\lambda_{люм} = 305$ нм. Спостережувана люмінесценція зумовлена випромінювальною анігіляцією автолокалізованих екситонів із структурою автолокалізованого екситона у вигляді V_k+e.

Спектри люмінесценції отримані у випадку застосування методики вимірювання спектрів з часовим розділенням не виявляють структури притаманної накладанню спектрів σ- та π-люмінесценцію. Це зумовлено тим, що за кімнатної температури випромінює тільки π- складова люмінесценції. Певна асиметрія смуги випромінювання може бути зумовлена випромінюванням АЛЕ, які локалізовані біля дефектів. У випадку наночастинок саме поверхня наночастинки може бути місцем локалізації таких екситонів. Звідси слідує, що інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується зі зменшенням розмірів наночастинок. В даному випадку, наночастинки CaF_2 та SrF_2 є подібними між собою і демонструють однакові закономірності в спектрах люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок.

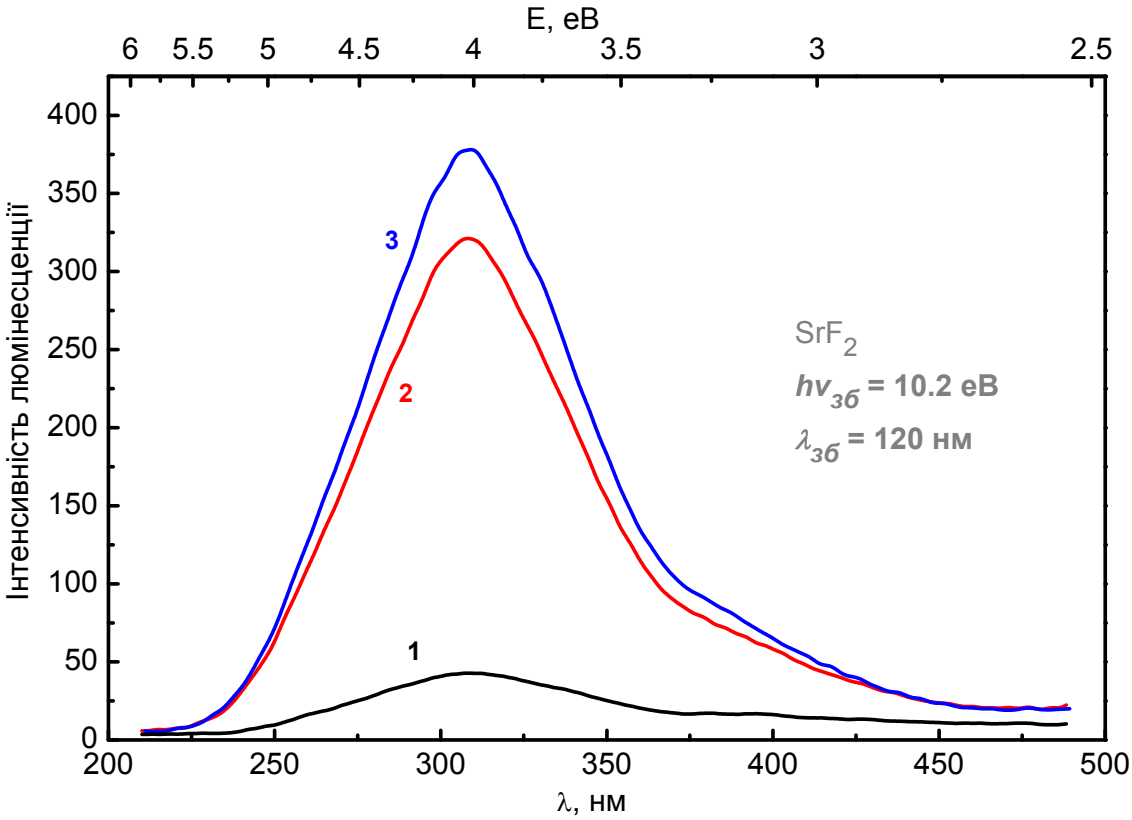


Рис. 4.1. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 для різних розмірів під час збудженні квантами з енергією $h\nu = 10.2$ еВ ($\lambda_{зб} = 120$ нм). Криві: 1 – 20 нм, 2 – 65 нм, 3 – 85 нм. $T = 300$ K.

На рисунку 4.2 представлено спектри збудження люмінесценції наночастинок SrF_2 для смуги АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 305 нм). В спектрі можна виділити певні енергетичні інтервали із характерними механізмами збудження свічення АЛЕ. Ділянка енергій з $h\nu < E_g$ відповідає оптичному механізму створення АЛЕ. За цих умов квант світла з енергією меншою за E_g створює вільний екситон, який завдяки електрон-фононної взаємодії релаксує, утворюючи автолокалізований екситон. Ділянка спектра $E_g < h\nu < 2E_g$ характерна утворенням вільних носіїв заряду – електронів та дірок у зоні провідності та валентній зоні, відповідно. Втрата енергії фотоелектронів відбувається під час розсіяння фотоелектронів на фононах. В процесі такої термалізації фотоелектрон проходить певну відстань (довжина шляху термалізації – l_{therm}), аж до моменту поки його енергія не зрівняється з температурою ґратки. Для $h\nu > 2E_g$ основний механізм втрати енергії високоенергетичних фотоелектронів пов'язаний із їхнім непружним розсіянням на електронах валентної зони. За такого механізму фотоелектрон передає енергію валентному електрону достатню для утворення екситонного стану (E_{ex}) з подальшою автолокалізацією екситона або енергію $E = E_g$ = 11.3 еВ, щоб перевести електрон із валентної зони у зону провідності. Фотоелектрон залежно від його початкової кінетичної енергії може знову розсіятися та валентних електронах або на фононах ґратки. В результаті процесу непружного розсіяння фотоелектронів на валентних електронах за умови $h\nu > E_g+E_{ex}$ утворюються автолокалізований екситон, та ще один автолокалізований екситон утворюються завдяки рекомбінації фотоелектрона (що віддав енергію) з автолокалізованою діркою валентної зони, тобто, утворюється два електронних збудження – два автолокалізованих екситона. Для $h\nu > 2E_g$ існують енергетичні умови для створення двох електрон-діркових пар.

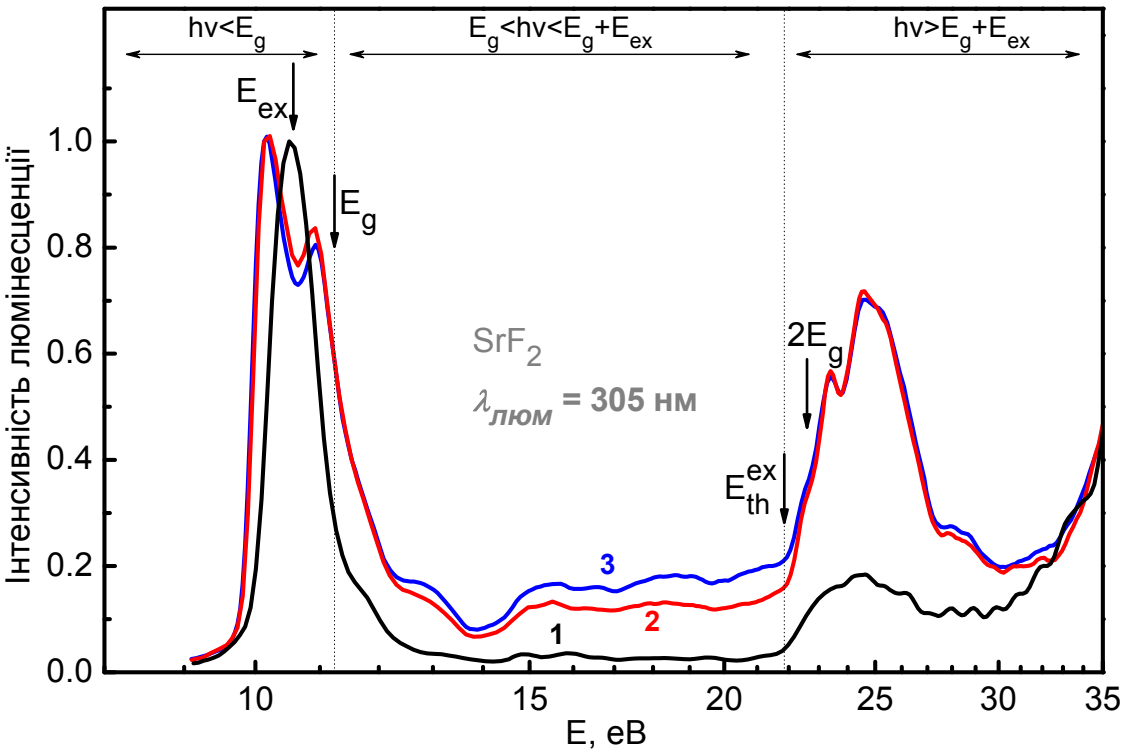


Рис. 4.2. Нормовані спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{люм}$ = 305 нм наночастинок SrF_2 із середнім розміром: 1 – 20 нм, 2 – 65 нм, 3 – 85 нм. T = 300 K.

На ділянці енергій збудження $hv < E_g$ люмінесценція АЛЕ збуджується в околі екситонного піку відбивання E_{ex} = 10.6 еВ [97]. Саме за цієї енергії смуга збудження люмінесценції має провал для більших наночастинок. В області провалу екситон демонструє великий коефіцієнт поглинання, що спричинює малу глибину проникнення світла в об'єм зразка. За таких умов суттєвими стають безвипромінювальні втрати енергії АЛЕ на поверхневих дефектах. У випадку малих частинок з розміром a = 20 нм згаданий провал у спектрі збудження люмінесценції АЛЕ відсутній, оскільки за малих розмірів частинок поглинання світла є незначним. Тут смуга збудження прорисує контур екситонної смуги поглинання. В цій ділянці інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується зі зменшенням розміру наночастинок.

Для діапазону енергій збудження $E_g < h\nu < 2E_g$ люмінесценція АЛЕ виявилась найбільш чутливою до розмірів наночастинок. Так для малих наночастинок з розміром $a = 20$ нм люмінесценція АЛЕ для цього діапазону енергій є незначною.

Наростання ефективності збудження люмінесценції спостерігається в ділянці помноження електронних збуджень. Поріг наростання інтенсивності люмінесценції розташований за енергії $h\nu \approx 22$ еВ та відповідає умові $E_{\text{th}}^{\text{eh}} = E_g + E_{ex} = 11.3 + 10.6 = 21.9$ еВ. Це значення порогу помноження менше за енергію $2E_g = 22.6$ еВ, де мав би бути присутній поріг збудження зв'язаний із створенням вторинних електрон-діркових пар. Таке положення порогу збудження може відповідати розсіянню фотоелектронів із утворення вторинних екситонів ($E_{\text{th}}^{\text{ex}}$).

4.2. Релаксація високоенергетичних електронних збуджень у наночастинках SrF_2

Оптичне збудження з $h\nu < E_g$ приводить до виникнення автолокалізованого екситона внаслідок автолокалізації оптично створеного екситона в SrF_2. Розміри такого електронного збудження як АЛЕ типу V_k+e визначаються просторовою локалізацією V_k-центра. У випадку фторидів розміри двогалоїдного V_k-центра (F_2^-) близькі до віддалі між двома сусідніми галоїдами і складають близько 5 Å. З точки зору прояву квантово-розмірного ефекту співвідношення між розміром електронного збудження АЛЕ ($r_{ex} = 0.5$ нм) та розміром наночастинки ($a = 20$ нм) не відповідає умові прояву квантово-розмірного ефекту ($r_{ex} > a$). Тому спостережуваний зсув краю спектрів збудження наночастинок в діапазон високих енергій є відображенням зменшення поглинання наночастинок. Якщо врахувати, що у випадку оптичного створення екситонів електронна компонента не є в зоні провідності, тобто не має можливості мігрувати по частинці, то випромінювання АЛЕ мало би бути відносно стабільним до

зменшення розмірів наночастинок. Дійсно, саме люмінесценція АЛЕ, збуджена в приекситонній ділянці, є найбільш стабільною щодо зменшення розмірів наночастинок. Можна оцінити, що інтенсивність люмінесценції АЛЕ під час збудження в ділянці згаданого діапазону зменшується приблизно в 5 разів зі зменшенням розмірів наночастинок від 85 нм до 20 нм.

Діапазон енергій збудження $E_g < h\nu < 2E_g$ виявляє найбільшу чутливість інтенсивності люмінесценції АЛЕ до розміру наночастинок. За таких енергій збудження в зоні провідності утворюються електрони та дірки у валентній зоні з енергією недостатньою для непружного розсіяння на електронах. Основний канал втрати енергії таких носіїв заряду – розсіяння на фононах ґратки. За таких умов фотоелектрон втрачає енергію аж поки вона не порівняється з температурою ґратки. Шлях, що проходить при цьому фотоелектрон, визначає довжина шляху термалізації електрона. За оцінками шлях термалізації залежно від умов може складати від десятків до сотень нанометрів [79]. Можна уявити, що коли довжина термалізації переважає розміри наночастинки, то фотоелектрон може швидко дійти до поверхні наночастинки та захопитись дефектами поверхні або зовсім покинути наночастинки. Обидва ці процеси зумовлюють значне послаблення люмінесценції АЛЕ приблизно у 20 разів при переході від наночастинок з розміром 85 нм до 20 нм.

У випадку збудження люмінесценції АЛЕ квантами з енергією $h\nu > 2E_g$ інтенсивність свічення зменшується приблизно на порядок для згаданого діапазону розмірів наночастинок. Така помірна чутливість до зменшення розміру наночастинок зумовлена особливістю збудження люмінесценції. Електрон що втратив енергію, може мати кінетичну енергію меншу за E_g. Такий електрон буде втрачати свою енергію внаслідок електрон-фононної взаємодії, демонструючи суттєву залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розміру наночастинок. За таких енергій квантів, мають місце два процеси – електрон-електронне розсіяння

та електрон-фононна взаємодія, однак визначальним для залежності інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок буде другий. В першому випадку довжину вільного пробігу фотоелектрона (l_{ee}), яка суттєво не залежить від матеріалу середовища але залежить від енергії збуджувальних квантів і може бути визначена за допомогою універсальної кривої електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3), може приймати різні значення і навіть перевищувати розмір частинки за дуже великих енергіях. Однак, це не повинно суттєво впливати на інтенсивність люмінесценції, оскільки процес розміну енергії в будь-якому випадку розпочнеться в наступній на шляху наночастинці. А от в другому випадку довжина термалізації фотоелектрона (l_{therm}) залежить від енергії частинок, що релаксують, і від енергії фононів матриці. Зважаючи на це, можна вважати, що співвідношення між розмірами наночастинок та довжиною термалізації будуть визначати певною мірою інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції в наночастинках, оскільки створивши дірку, електрон завдяки більшій довжині термалізації, аніж розмір самої наночастинки, вилетить з неї завадивши процесу рекомбінації.

4.3. Рентґенолюмінесценція та часові параметри сцинтиляційних імпульсів у наночастинках SrF_2

Дослідження рентґенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів дозволить підтвердити вплив величини довжини термалізації фотоелектронів на інтенсивність випромінювання АЛЕ і виключити можливість впливу довжини вільного пробігу електронів.

На рисунку 4.3 приведено спектри рентґенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру. Максимум смуги люмінесценції спостерігається в околі 300 нм, що відповідає випромінюванню АЛЕ.

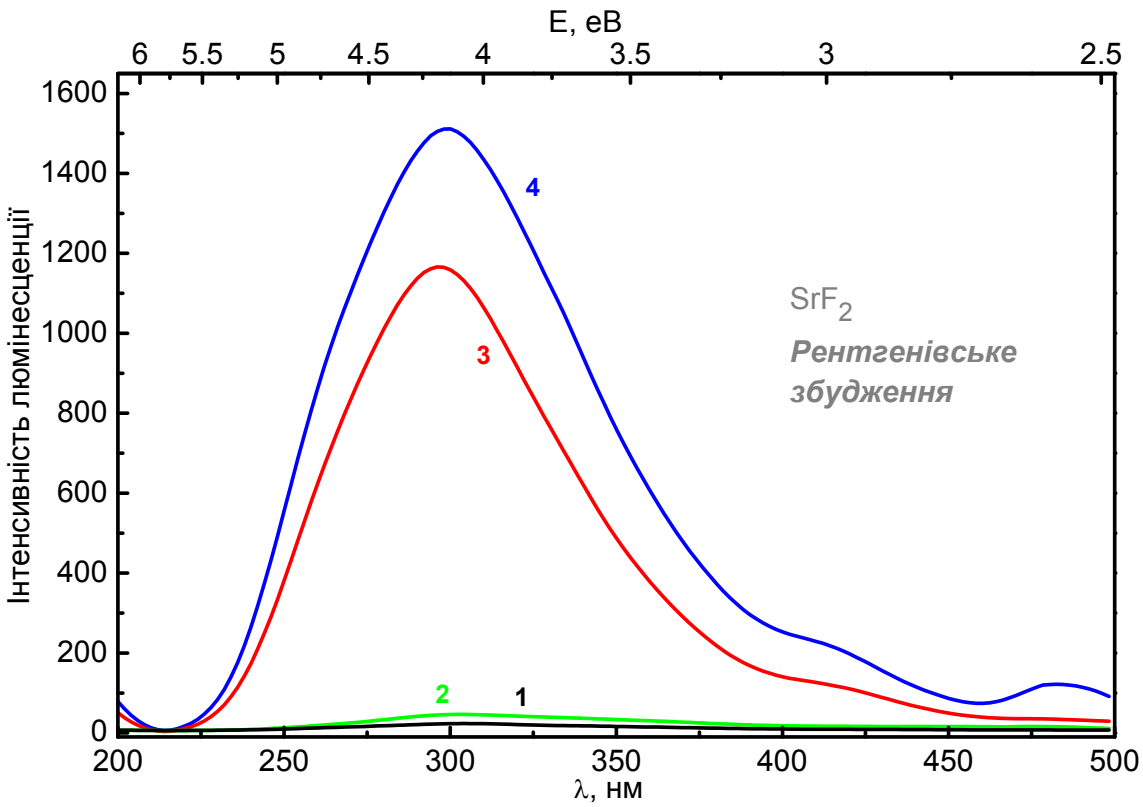


Рис. 4.3. Спектри рентґенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 45 нм, 3 – 85 нм, 4 – 110 нм. T = 300 K.

З графіку залежності інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розміру наночастинок SrF_2 (рис. 4.4) видно, що спад інтенсивної люмінесценції АЛЕ в наночастинках SrF_2 починається для наночастинок розміром a = 80 нм. Наночастинки розміром понад 80 нм зберігають інтенсивність люмінесценції АЛЕ властиву крупним частинкам. Умовно можна констатувати наявність порогу зменшення інтенсивності люмінесценції, який припадає на наночастинки із середнім розміром $a \sim 70$ нм. Таку поведінку інтенсивності люмінесценції АЛЕ можна трактувати як той факт, що довжина термалізації фотоелектрона стає співмірною або більшою за розміри наночастинок.

Спостережуваний поріг на кривій інтенсивності люмінесценції АЛЕ корелює із згаданими вище оцінками довжини термалізації фотоелектрона (кілька десятків нанометрів). У випадку справедливості такої кореляції

(аналогії) можна говорити про методику визначення довжин термалізації. Для досліджуваного кристала вона складатиме: l_{therm} = 70 нм.

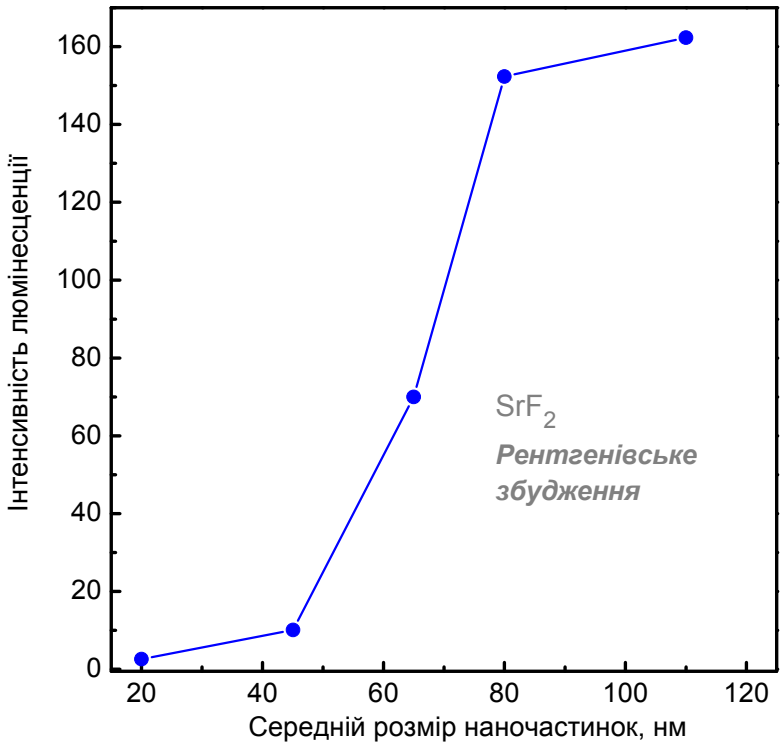


Рис. 4.4. Залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розміру наночастинок SrF_2 під час рентґенівського збудження.

Важливу інформацію про механізм збудження рекомбінаційної люмінесценції у наночастинках SrF_2 можна отримати, аналізуючи криві кінетики загасання люмінесценції АЛЕ у наночастинках SrF_2 (рис. 4.5). Люмінесценція АЛЕ для мікрокристалічних зразків загасає із часовими константами τ_1 = 75 нс та τ_2 = 780 нс (таблиця 4.1). Для мікрокристалів SrF_2 основний вклад в люмінесценцію дає повільна складова – 88%.

Час загасання повільної компоненти типовий для загасання АЛЕ в інших сполуках ряду фторидів. Наявність швидкої компоненти може бути викликана взаємодією електронних збуджень в межах треку фотоелектрона. Тобто, наявність швидкої компоненти зумовлена густиною електронного збудження. Особливо треба звернути увагу на зміну часової константи повільної компоненти загасання (τ_2). Вона зменшується всього-

на-всього на 35% при переході від мікрокристалів SrF_2 (τ_2 = 780 нс) до наночастинок з розміром a = 20 нм (τ_2 = 510 нс). В той час як інтенсивність рентґенолюмінесценції АЛЕ зменшується більше, ніж на порядок. Така невідповідність зміни часу загасання та інтенсивності люмінесценції може бути пояснена наступним чином. Фотоелектрони, які утворюються під час поглинанні високоенергетичних рентґенівських квантів можуть втрачати свою енергію внаслідок електрон-електронного та електрон-фононного розсіяння. Для електрон-електронного розсіяння характеристичним просторовим параметром є довжина вільного пробігу фотоелектрона l_{ee}, для цього процесу – l_{ee} = 30–40 нм у випадку фотоелектронів з кінетичною енергією 40 кеВ. Для електрон-фононного розсіяння характеристичними розміром є довжина термалізацією фотоелектронів l_{therm} ~ 100 нм. Якщо згадані характеристичні розміри розсіяння співмірні або перевищують розміри наночастинки, то фотоелектрони можуть захопитися дефектами поверхні або вийти за межі наночастинки. За таких умов автолокалізований стан екситона не утворюється і, відповідно, люмінесценція не виникне. Такий процес гасіння не буде супроводжуватися зменшенням кінетики загасання люмінесценції АЛЕ, оскільки немає АЛЕ, який би міг передавати енергію до дефектів. З цієї точки зору незначне зменшення кінетики загасання АЛЕ на 35% у наночастинках SrF_2 можна пояснити саме як результат взаємодії АЛЕ з поверхневими дефектами наночастинки, а суттєве гасіння люмінесценції – виходом фотоелектронів за межі наночастинки. Отже, саме перевищення просторових параметрів взаємодій розмірів наночастинки дає основний вклад у гасіння люмінесценції АЛЕ в наночастинках SrF_2.

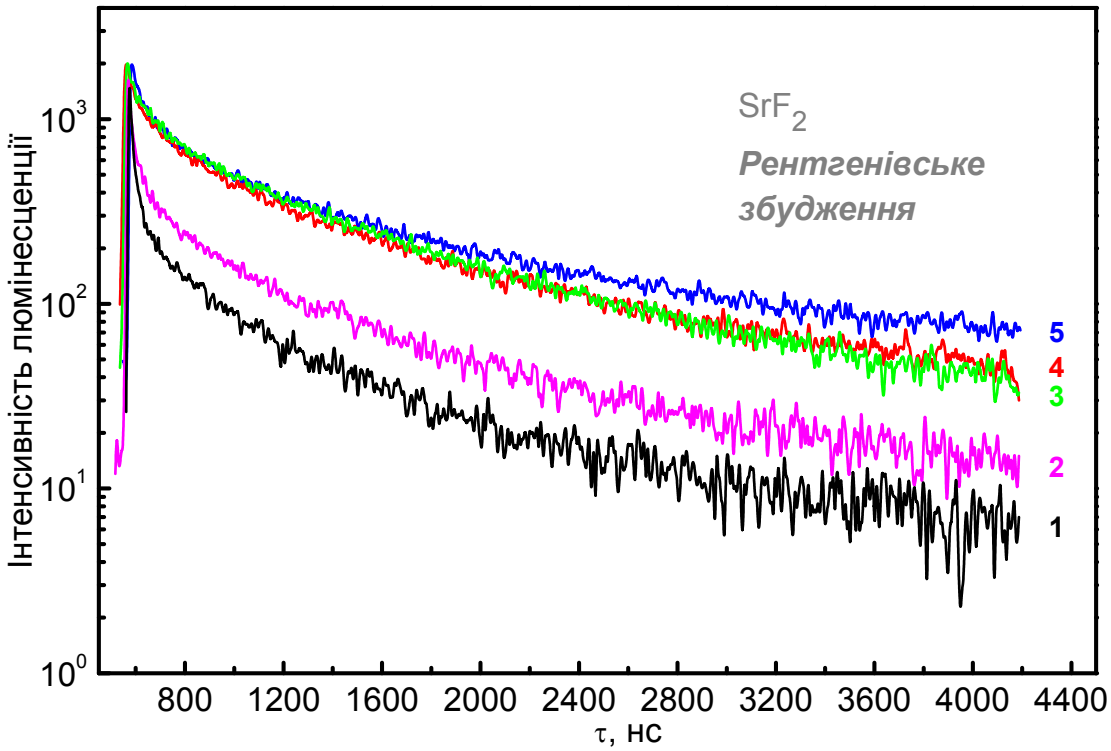


Рис. 4.5. Криві кінетики загасання люмінесценції під час рентґенівського збудження наночастинок SrF_2 різного розміру. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 30 нм, 3 – 45 нм, 4 – 85 нм та 5 – мікрокристали (~2000 нм). T = 300 K.

Таблиця 4.1. Вклад швидкої та повільної компоненти у загальну кінетику загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ в SrF_2.

Середній розмір наночастинки, *a*, нм	**τ_1, нс**	**A_1**	**Вклад швидкої компоненти, %**	**τ_2, нс**	**A_2**	**Вклад повільної компоненти, %**
2000	75.28	991.95	**12,0**	779.2	699.53	**88,0**
85	94.7	924.41	**14,4**	761.93	680.27	**85,6**
45	106.61	849.86	**13,3**	804.9	734.66	**86,7**
30	36.88	856.17	**15,1**	581.15	306.57	**84,9**
20	26.8	787.84	**17,6**	511.92	193.32	**82,4**

τ_1 – час загасання швидкої компоненти;

A_1 – амплітуда загасання швидкої компоненти;

τ_2 – час загасання повільної компоненти;

A_2 – амплітуда загасання повільної компоненти.

4.3. Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2:Ce

На рисунку 4.6 представлена схема енергетичних рівнів йонів Ce^{3+}. Вони є типовим прикладом наявності 4*f*–5*d* переходів. Основним станом йона Ce^{3+} є $4f^1$ конфігурація. Внаслідок спін-орбітальної взаємодії основний ^2F стан розщеплюється на два енергетичні рівні – $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$, віддаль між якими становить ~2000 $см^{-1}$ (0.25 еВ). Під час $4f \rightarrow 4f5d^1$ збудження, електрони переходять на один із 5*d* станів, після чого за проміжок часу ~10^{-9} с безвипромінювально релаксують до найнижчого 5*d* стану, з якого і відбуваються випромінювальні переходи в основний ^2F_j (j = 5/2; 7/2) стан. Завдяки дипольно-дозволеним переходам між 5*d* та 4*f* станами йона Ce^{3+}, церієвій люмінесценції характерний високий квантовий вихід і короткий час загасання ~10^{-8} с. Час життя збудженого йона Ce^{3+} залежить від типу сполуки і триває від 20 до 200 нс. Смуги випромінювання церієвої люмінесценції розташовуються в ультрафіолетовій чи синій ділянках спектра (залежно від кристала).

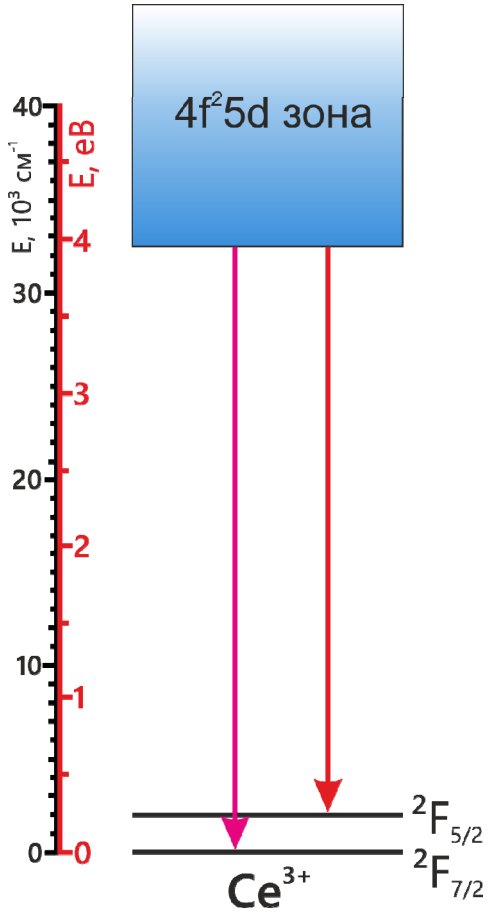


Рис. 4.6. Схема енергетичних рівнів йонів Ce^{3+}

На рисунку 4.7 представлено спектри домішкової люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce для двох крайніх розмірів 85 та 20 нм, а також спектр власної люмінесценції наночастинок SrF_2 розміром 85 нм під час збудження квантами з енергією 4.5 еВ та 10.2 еВ, відповідно. У спектрі випромінювання великих наночастинок SrF_2:Ce (a = 85 нм) спостерігається добре розділений дублет випромінювання йонів Ce^{3+}, максимуми якого розміщені при 310 та 329 нм. Дані смуги відповідають електронним переходам з 5*d* станів на основний 4*f* стан йона церію розщепленого спін-орбітальною взаємодією (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$). Для малих наночастинок із середнім розміром 20 нм інтенсивність церієвої люмінесценції є суттєво меншою. Такий перерозподіл інтенсивності може бути зумовлений тим, що зі зменшенням розміру наночастинок більша частка йонів церію знаходитиметься в приповерхневому шарі наночастинок, де йони перебуватимуть в іншому кристалічному полі у порівнянні із йонами в об’ємі наночастинки. Також, зменшення розміру наночастинок приводить до суттєвого розширеними смуг люмінесценції, що можна пояснити флуктуаціями кристалічного поля [76].

Слід відзначити, що смуга випромінювання автолокалізованого екситона матриці SrF_2 доволі сильно перекривається із смугами внутрішньоцентрового *4f–5d* поглинання йонів церію, що створює сприятливі умови для передачі енергії збудження від екситонів до домішки Ce^{3+}.

Спектр збудження церієвої люмінесценції в наночастинках SrF_2:Ce приведено на рисунку 4.8. В ділянці прозорості кристала спостерігаються смуги в діапазоні 3.9–7.1 еВ, які відповідають внутрішньоцентровому *4f–5d* поглинанню йонів церію. Положення краю фундаментального відбивання SrF_2 відомо із дослідження спектрів відбивання монокристалів. Так, екситонний пік відбивання в кристалі SrF_2 спостерігається в області 10.6 еВ, де ширина забороненої зони кристала становить близько 11.3 еВ [97]. Як видно з рисунку 4.8 (а) церієва люмінесценції ефективно збуджуються також в ділянці екситонних та зона-зонних переходів.

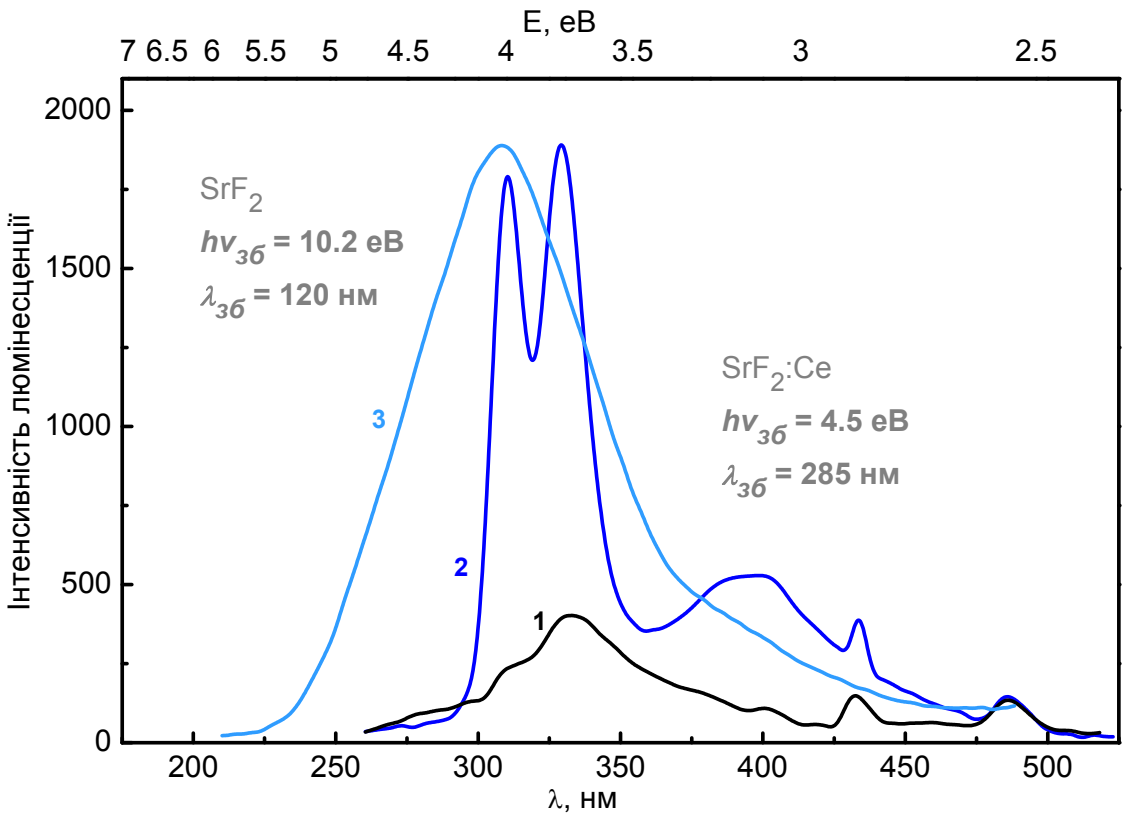


Рис. 4.7. Спектри люмінесценції наночастинки SrF_2 розміром 85 нм (крива 3) під час збудження квантами з енергією $h\nu = 10.2$ еВ ($\lambda_{зб} = 120$ нм), SrF_2:Ce розміром 85 (крива 2) та 20 нм (крива 1) під час збудження квантами з енергією $h\nu \approx 4.5$ еВ ($\lambda_{зб} = 285$ нм). $T = 300$ K.

Для наночастинок SrF_2:Ce в області максимуму екситонного відбивання спостерігається провал, який можна пов'язати із втратами енергії збудження на поверхні. Збудження в ділянці зона-зонних переходів 12–20 еВ володіє структурою, яка визначається комбінованою густиною збуджених станів валентної зони та зони провідності.

Внаслідок наявності інтенсивних смуг збудження люмінесценції в околі 18–22 еВ, у спектрі для наночастинках SrF_2:Ce (рис. 4.8, а,б,в) не спостерігається чітко вираженого порогу помноження електронних збуджень. Однак його наявність добре прослідковується у спектрах збудження власної люмінесценції неактивованих наночастинок SrF_2 (рис. 4.8, г). Як видно з рисунка в області 22 еВ спостерігається наростання ефективності збудження люмінесценції. Таке положення початку фотонного

помноження узгоджується із сумою енергій початку екситонного піка поглинання (E_{ex} = 10.6 еВ) та початку зона-зонних переходів (E_g = 11.3 еВ). Тому край фотонного помноження у матриці SrF_2 є пов'язаний із помноженням електронних збуджень із створенням вторинних екситонів. Разом із цим смуга фотонного помноження на проміжку енергій 22–27 еВ виявляє структуру, де за енергії ~24 еВ спостерігається наступний етап наростання збудження люмінесценції. Цей поріг добре узгоджується із подвоєною величиною ширини забороненої зони ($2E_g$) і, очевидно, відповідає початку процесів помноження електронних збуджень із створенням вторинних електрон-діркових пар.

Спектр збудження люмінесценції наночастинок розміром 85 нм та 65 нм (рис. 4.8, а, б) майже не відрізняється за структурою. Однак, у випадку малих наночастинок з розміром 20 нм, спектр збудження зазнає суттєвих змін (рис. 4.8, в). Тут, церієве свічення в найменших наночастинках практично збуджується лише на ділянці внутрішньоцентрового (3.9–7.1 еВ) і екситонного (10.6 еВ) поглинання. Збудження люмінесценції рекомбінаційним шляхом від носіїв заряду матриці майже відсутнє. Тобто найбільш чутливою до зменшення розмірів наночастинок є інтенсивність церієвого свічення під час збудження в діапазоні енергій $h\nu > E_g$. За таких енергій збуджувальних квантів утворюються вільні електрони та дірки, які, перш ніж прорекомбінувати на домішкових центрах, зазнають термалізації завдяки електрон-фононноі взаємодії. В процесі термалізації (втрати кінетичної енергії) носії заряду відлітають від місця утворення збудження віддаль, яку називають довжиною термалізації. Як відомо довжина термалізації дірок є досить малою, тому ефективність рекомбінаційного процесу визначається довжиною термалізації електронів, яка може складати декілька десятків нанометрів [34]. Якщо довжина термалізації електронів перевищує розмір наночастинок, то електрони можуть захоплюватися дефектами поверхні або вилітати за межі наночастинок. У такому разі

рекомбінаційна люмінесценція зазнаватиме істотного гасіння [116, 117]. Дані процеси дуже близькі до тих, що у наночастинках CaF_2.

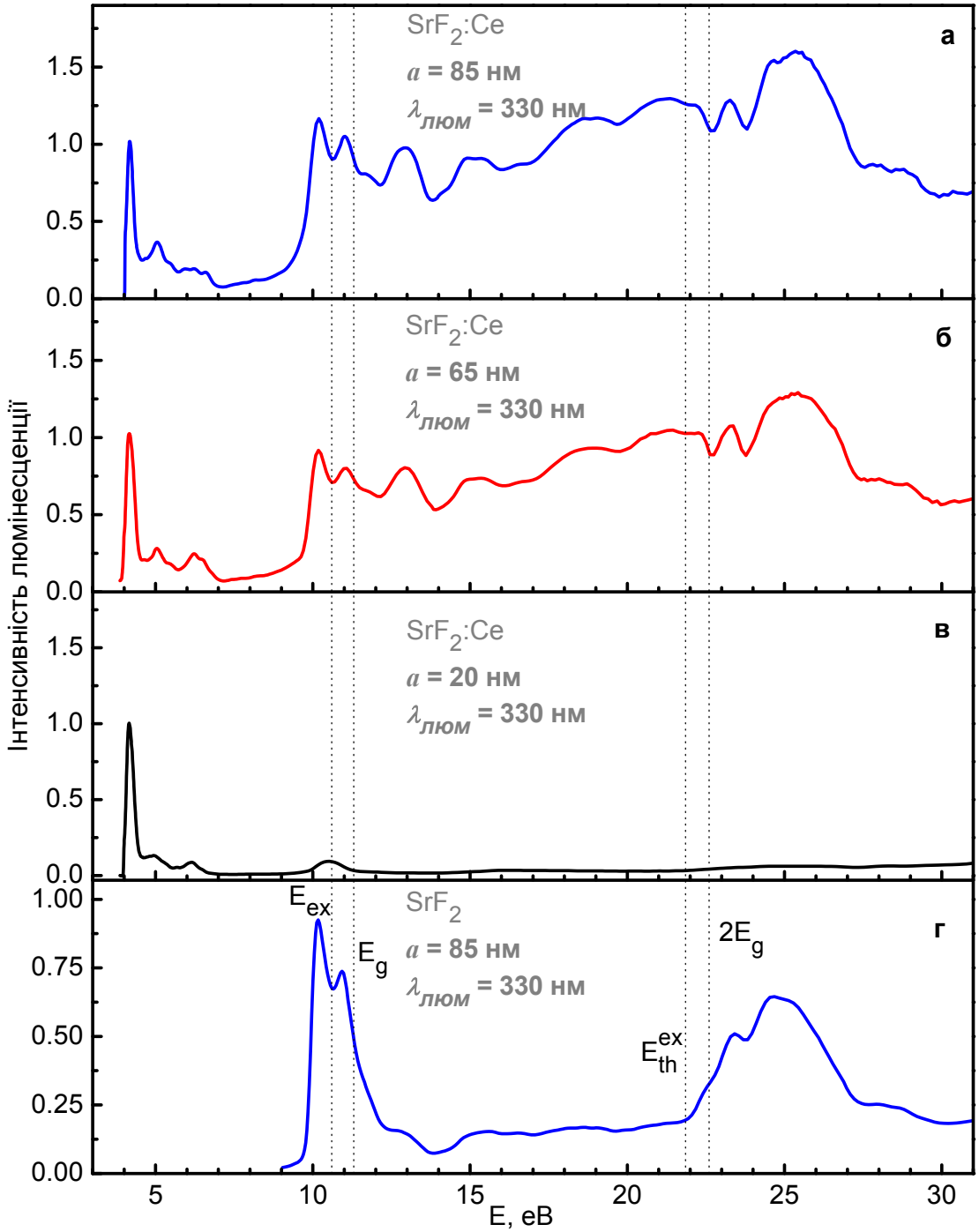


Рис. 4.8. Спектри збудження люмінесценції для смуги $\lambda_{люм} = 330$ нм наночастинок SrF_2:Ce із середніми розмірами 85 нм (а), 65 нм (б), 20 нм (в) та SrF_2 розміром 85 нм (г). $T = 300$ K.

Кінетика церієвої люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce під час внутрішньоцентрового збудження показана на рисунку 4.9. Для наночастинок розміром 85 нм форма кривої близька до експоненційної. Зі зменшенням розмірів наночастинок до 65 нм кінетика скорочується не істотно, а от при переході до наночастинок із середнім розміром 20 нм скорочення кінетики післясвічення є суттєвою, що вказує на наявність процесів гасіння люмінесценції. Оскільки процеси гасіння зростають зі зменшенням розмірів наночастинок, то найбільш імовірно, що гасіння люмінесценції церієвих центрів спричинене передачею енергії збудження дефектам поверхневого шару наночастинок. Оцінений час загасання люмінесценції під час внутрішньоцентрового збудження для наночастинок SrF_2:Ce із середнім розміром 85 нм становить порядку 28.8 нс, для 65 нм – 26.6 нс, і для 20 нм – 20.4 нс.

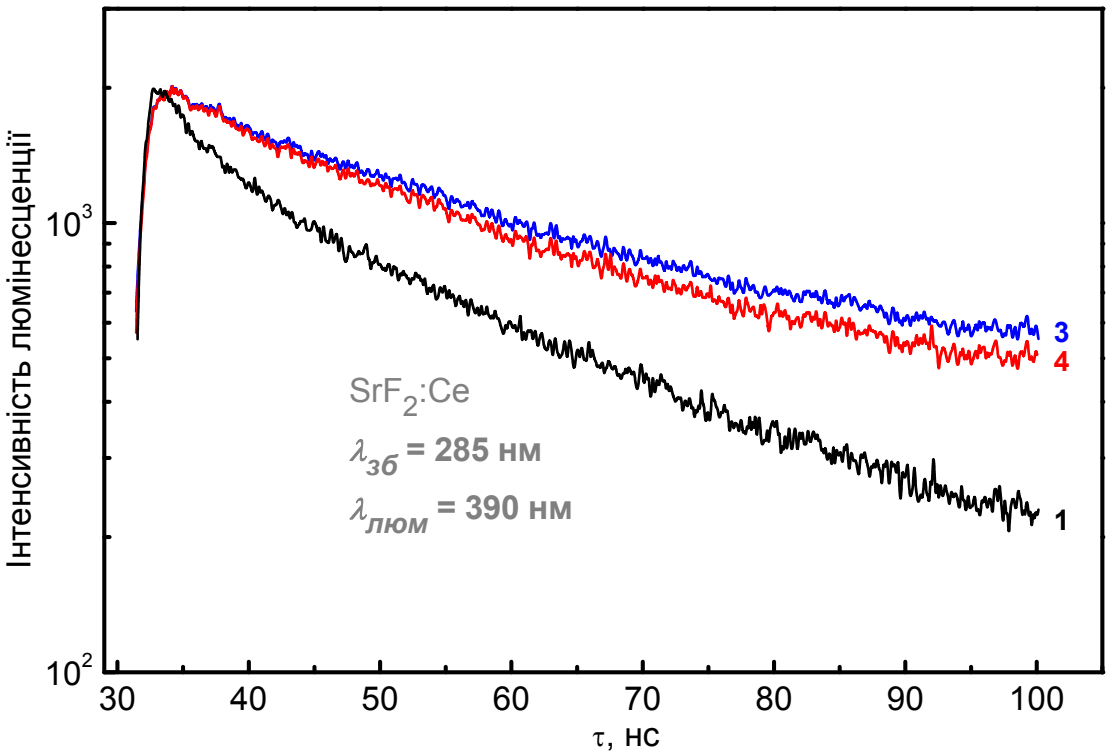


Рис. 4.9. Криві кінетика загасання люмінесценції ($\lambda_{люм}$ = 390 нм) наночастинок SrF_2:Ce різного розміру під час внутрішньоцентрового збудження ($h\nu \approx 4.5$ еВ, $\lambda_{зб}$ = 285 нм). Криві: 1 – 85 нм, 2 – 65 нм та 3 – 20 нм. T = 300 K.

4.3. Рентґенолюмінесценція та часові параметри сцинтиляцій у наночастинках SrF_2:Ce

Спектр люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різного розміру під час рентґенівського збудження показано на рисунку 4.10. Для наночастинок із середнім розміром 85 та 65 нм спектри люмінесценції за структурою та співвідношенням інтенсивності є подібними до спектрів під час внутрішньоцентрового збудження (рис. 4.7). Для малих наночастинок з розміром 20 нм інтенсивність люмінесценції зменшується більше, ніж на порядок. Поряд із таким суттєвим зменшенням інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок від 85 до 20 нм, кінетика загасання люмінесценції під час рентґенівського збудження зазнає скорочення у значно меншій мірі (рис. 4.11).

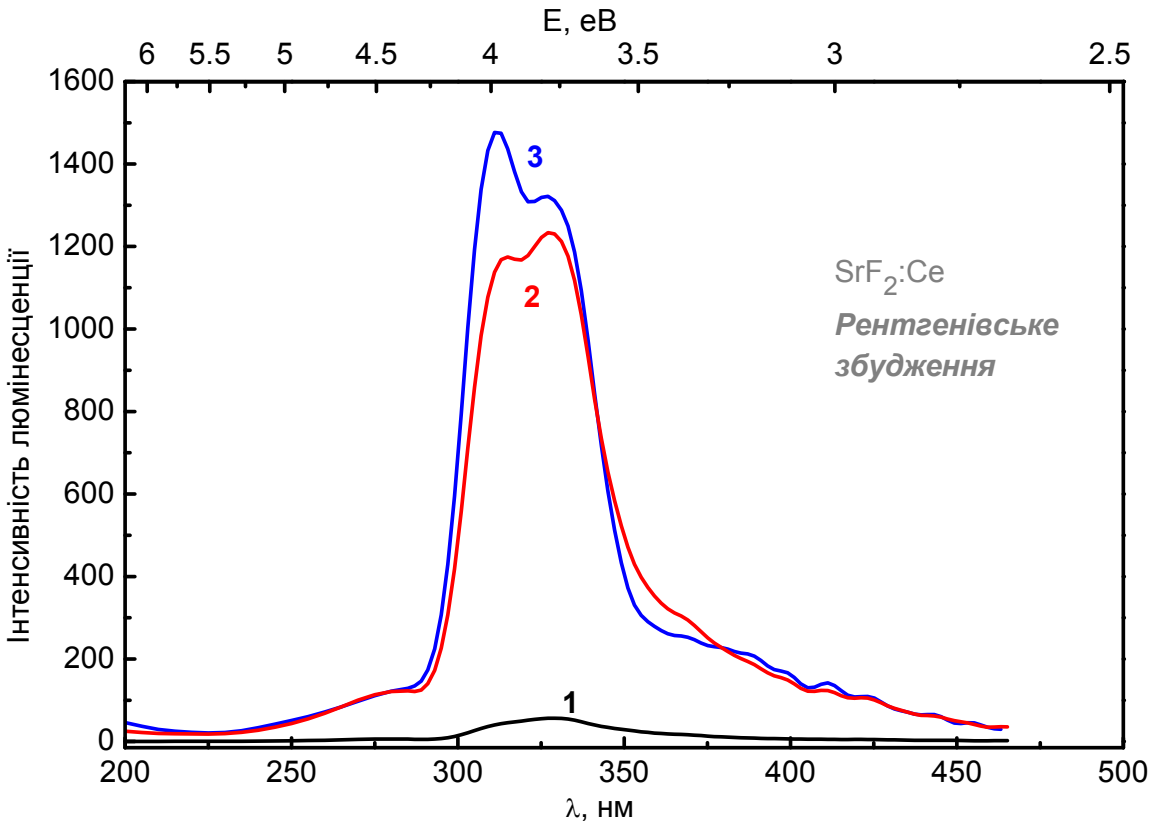


Рис. 4.10. Спектри рентґенолюмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різних розмірів. Криві: 1 – 85 нм, 2 – 65 нм та 3 - 20 нм. T = 300 K.

Кінетика загасання люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce під час рентґенівського збудження добре описується двоекспоненційною кривою з

відповідними часами загасання для частинок розміром 85 нм: $\tau_1 = 78.6$ нс та $\tau_2 = 560$ нс, а для частинок з середнім розміром 20 нм: $\tau_1 = 40$ нс та $\tau_2 = 220$ нс. Такі значення часів загасання узгоджуються із константами загасання сцинтиляційного імпульсу для монокристалів SrF_2:Ce [118].

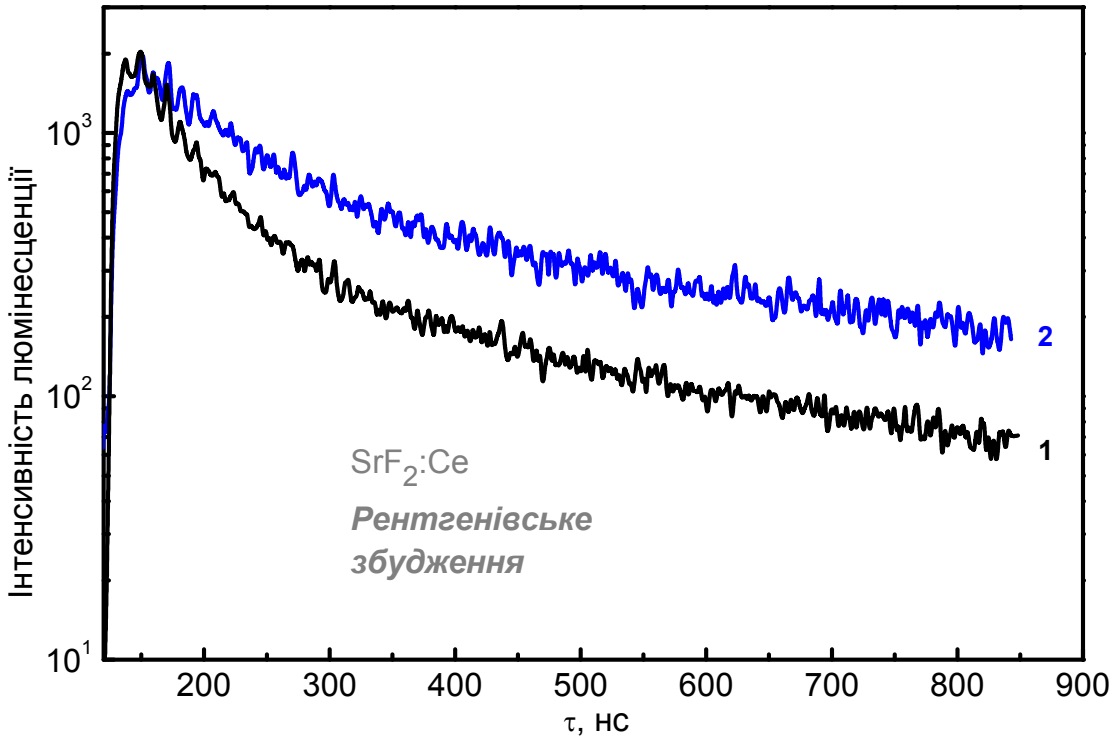


Рис. 4.11. Кінетика загасання інтегральної люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce різних розмірів під час збудження рентґенівськими квантами. Криві: 1 – 85 нм та 2 – 20 нм. $T = 300$ K.

Суттєве падіння інтенсивності люмінесценції без суттєвого скорочення кінетики післясвічення при зменшенні розмірів наночастинок за умови рентґенівського збудження виглядає закономірним. Така ж ситуація спостерігалась для наночастинок CaF_2 (див. розділ 3), $LaPO_4$-Pr, $LaPO_4$-Eu [116]. Такі особливості люмінесценції наночастинок під час рентґенівського збудження з огляду на закономірності, встановлені для люмінесценції інших видів наночастинок, можна пояснити перевищенням довжиною термалізації електронів розмірів наночастинок. У такому випадку не відбуватиметься рекомбінація носіїв заряду із церієвими центрами і люмінесценція під час рентґенівського збудження буде зазнавати суттєвого гасіння.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2, SrF_2:Ce мають такі ж закономірності від розмірів наночастинок як і випадку наночастинок CaF_2, CaF_2:Eu^{2+}. Інтенсивність люмінесценції АЛЕ та домішкової рекомбінаційної люмінесценції йонів церію в SrF_2:Ce зменшується зі зменшенням розмірів наночастинок та виявляє залежність від механізму рекомбінаційного збудження. Відповідно, залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок кількісно відрізняються у випадку збудження на ділянці оптичного створення екситона, зона-зонного збудження та фотонного помноження.
2. Дослідження рентґенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів дозволило підтвердити вплив величини довжини термалізації фотоелектронів на інтенсивність випромінювання АЛЕ. Було виявлено поріг різкого падіння інтенсивності рентґенолюмінесценції, котрий може відповідати перевищенню довжини термалізації електронів розмірів наночастинок ($l_{therm} > a$). Поріг зміни інтенсивності люмінесценції АЛЕ можна використовувати для приблизних оцінок довжину термалізації фотоелектрона.
3. Встановлено, що константи загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ у SrF_2 змінюються зі зменшенням розмірів наночастинок несуттєво, на відміну від інтенсивності люмінесценції АЛЕ. Це свідчить про те, що гасіння люмінесценції АЛЕ відбувається не за механізмом перенесенням енергії до поверхневих дефектів, а в результаті виходу носіїв заряду за межі наночастинки, що порушує умови для електрон-діркової рекомбінації в об’ємі наночастинки.
4. Константи загасання йонів церію у SrF_2:Ce зі зміною розмірів наночастинок від 85 до 20 нм під час внутріщньоцентрового збудження змінюються від 28.8 до 20.4 нс. Ці зміни трактуються як результат перенесення енергії від збуджених станів церію до приповерхневих дефектів. Для випадку міжзонного збудження виявлено різку

залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Інтенсивність рентґенолюмінесценції зі зміною розмірів наночастинок від 85 до 20 нм зменшується майже на порядок. У той же час константа загасання люмінесценції наночастинок SrF_2:Ce під час високоенергетичного збудження зменшується тільки вдвічі. Це підтверджує той факт, що гасіння люмінесценції у випадку рекомбінаційної домішкової люмінесценції зумовлено перевищенням довжиною термалізації електрона розмірів наночастинок.

РОЗДІЛ 5

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК BaF_2

При дослідженні особливостей інтенсивності люмінесценції наночастинок CaF_2 та SrF_2, під час збудження високоенергетичними квантами синхротронного чи рентґенівського випромінювання виявлено спільні обмеження щодо інтенсивності люмінесценції АЛЕ залежно від розмірів наночастинок.

Для BaF_2 як і для CaF_2 та SrF_2 визначальною є також люмінесценція АЛЕ. Тому можна очікувати, що і для наночастинок BaF_2 інтенсивність люмінесценції також визначається впливом поверхні, співвідношенням між розмірами наночастинок і таким параметром як довжина термалізації електронів. Однак, окрім люмінесценції АЛЕ, у кристалі BaF_2 додатково спостерігається інший тип власної люмінесценції, зумовлений випромінювальними переходами між остовною та валентною зоною. Особливості остовно-валентної люмінесценції, зокрема, її квазімолекулярний характер, мали би проявитись в особливостях залежності інтенсивності ОВЛ від розмірів наночастинок.

5.1. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2

У наночастинках різного розміру під час збудження у приекситонній ділянці, ділянці зона-зонних переходів та ділянці збудження остовів катіонів спостерігається структура спектрів люмінесценції характерна об’ємним кристалам BaF_2. Для прикладу, наночастинки розміром $a \approx 142$ нм демонструють люмінесценцію АЛЕ зі спектральною позицією характерною для монокристалів під час збудженні в приекситонній ділянці спектра ($h\nu \leq E_g = 11$ еВ) [97] та ділянці зона-зонних переходів ($h\nu > E_g$) (рис. 5.1). Збудження квантами, що перевищують енергію фотоіонізації остову $5p\mathrm{Ba}^{2+}$ ($h\nu > 18$ еВ) приводить до одночасного спостереження люмінесценції АЛЕ та випромінювальних остовно-валентних переходів між електронами валентної $2p\mathrm{F}^{-}$ зони та дірками остову $5p\mathrm{Ba}^{2+}$ (рис. 5.1, б). За вищих енергій збудження

($h\nu > 18$ еВ) спостерігається перерозподіл між інтенсивностями випромінювання АЛЕ та ОВЛ, де люмінесценція АЛЕ стає домінуючою (рис. 5.1, в).

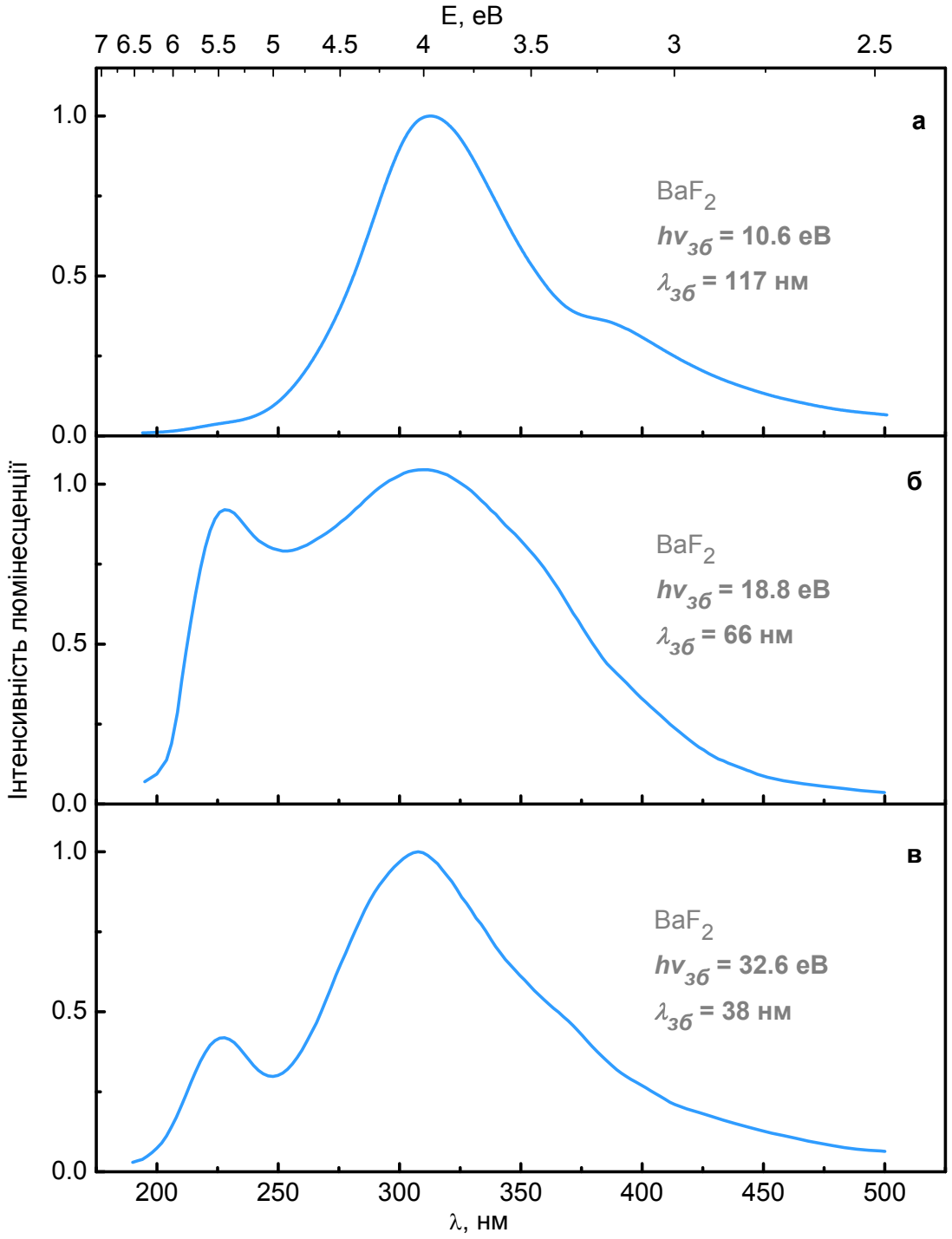


Рис. 5.1. Спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 розміром 142 нм під час збудження у: а) приекситонній ділянці ($\lambda_{зб} = 117$ нм, $h\nu_{зб} = 10.6$ еВ), б) ділянці $5p Ba^{2+}$ катіонних ($\lambda = 66$ нм, $h\nu_{зб} = 18.8$ еВ) та г) ділянці $2s F^{-}$ аніонних остовів ($\lambda_{зб} = 38$ нм, $h\nu_{зб} = 32.6$ еВ). $T = 300$ K.

Спектри збудження люмінесценції АЛЕ для наночастинок BaF_2 (рис. 5.2), як і спектри люмінесценції АЛЕ, відтворюють закономірності характерні для спектрів об'ємних зразків. В спектрі збудження люмінесценції доцільно виділити енергетичні діапазони, що відповідають за певні механізми збудження люмінесценції АЛЕ. Першим є діапазон з енергією квантів $h\nu < E_g$, що відповідає оптичному механізму утворення автолокалізованого екситона (безбар'єрний перехід вільного екситона в автолокалізований стан). Наступним діапазоном є ділянка зона-зонних переходів з енергіями квантів $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$, де рекомбінаційним шляхом відбувається утворення автолокалізованого екситона (рекомбінація електронів провідності з автолокалізованими дірками). Останнім є діапазон енергій $h\nu > E_g + E_{ex}$, що відповідає помноженню електронних збуджень внаслідок розсіяння фотоелектронів на валентних електронах з утворенням вторинних збуджень – автолокалізованих екситонів та електрон–діркових пар. Загальна особливість спектрів збудження люмінесценції АЛЕ наночастинок - це суттєве падіння інтенсивності люмінесценції АЛЕ зі зменшення розмірів наночастинок. Однак темп падіння інтенсивності люмінесценції є різним для виділених вище діапазонів енергій збуджувальних квантів.

Інтенсивність люмінесценції на ділянці прямого створення екситона для малих наночастинок $a = 20$ нм падає приблизно у 5 разів порівняно із інтенсивністю люмінесценції об'ємного кристала BaF_2. При цьому інтенсивність люмінесценції на цій ділянці збудження, порівняно з іншими, виявила найменшу чутливість до зміни розміру наночастинок. Так, для прикладу, інтенсивність люмінесценції на ділянці збудження квантів $E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$ виявила найбільшу чутливість до зменшення розмірів наночастинок. Тут інтенсивність люмінесценції для наночастинок розміром $a = 20$ нм зменшилась приблизно у 20 разів, порівнюючи із інтенсивністю

АЛЕ об'ємного зразка BaF_2. А інтенсивність люмінесценції на ділянці помноження електронних збуджень зменшується приблизно у 10 разів.

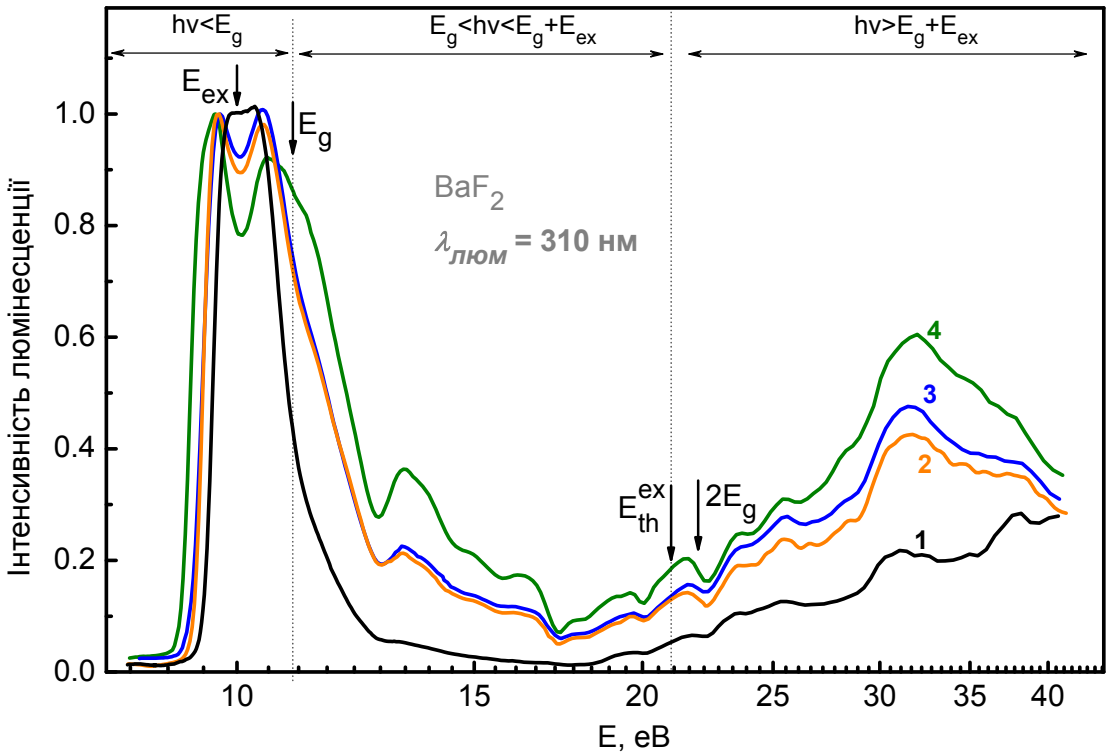


Рис. 5.2. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ ($\lambda_{люм}$ = 310 нм) для монокристала BaF_2 (4) та наночастинок BaF_2 різного розміру (1 – 20 нм, 2 – 78 нм та 3 – 142 нм). T = 300 K.

Спостережувані закономірності залежності інтенсивності АЛЕ від розміру наночастинок можуть бути пояснені з огляду на співвідношення між довжиною термалізації фотоелектрона та розмірами наночастинок.

Під час збудження квантами з енергією $hv < E_g$ спостерігається незначне зміщення краю збудження люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок BaF_2 (рис. 5.3). Така особливість краю поглинання у напівпровідникових кристалах пояснюється проявом квантово-розмірного ефекту, оскільки розмір вільного екситона в напівпровідниках більший або співмірний із розміром наночастинок. Були певні спроби пояснення зміщення краю поглинання в оксидних матрицях з позицій квантово-розмірного ефекту [119, 120]. Однак, для наночастинок BaF_2 пояснення зсуву з позицій квантово-розмірного ефекту не придатне. При збудженні із ділянки

оптичного створення екситона, радіус електронного збудження (автолокалізований екситон), що утворюється, має порядку $r_{ex} \sim 2$ нм. Цей радіус суттєво менший, аніж розміри наночастинок BaF_2. З огляду на це, для таких електронних збуджень не повинен спостерігатись квантово-розмірний ефект, що мав би супроводжуватись високоенергетичним зсувом спектра збудження АЛЕ. Тому, спостережуване незначне зміщення краю збудження люмінесценції АЛЕ у наночастинках BaF_2 можна пояснити зменшенням ефектів насичення у поглинанні світла наночастинками. З цих же позицій пояснюється зміна контуру смуги збудження АЛЕ залежно від розміру наночастинок. Для великих наночастинок BaF_2 розміром $a = 142$ нм в спектрах збудження присутній провал приблизно на 10 еВ, який збігається з положенням максимуму екситонного поглинання (відбивання) ($E_{ex} = 10$ еВ) (рис. 5.3, криві 4, 5). Цей провал пояснюється безвипромінювальними втратами на поверхневих дефектах. В спектрі по ободові сторони провалу знаходяться максимуми на 9.5 та 10.5 еВ. Для зазначених енергій, поверхні втрати в наночастинках є меншими завдяки меншому коефіцієнту поглинання і, як результат, більш глибокого проникнення світла в саму наночастинку. Смуги в діапазоні енергій 13–14 еВ такої ж самої природи і їхні позиції збігаються з мінімумами спектра відбиття. Інша ситуація спостерігається для наночастинок BaF_2 з розміром $a = 20$ нм, де замість провалу присутній максимум (рис. 5.3, крива 1). Подібні закономірності для структури смуги збудження АЛЕ виявлено також і в люмінесценції АЛЕ наночастинок CaF_2 (див. розділ 3). Практична відсутність провалу на ~10 еВ в екситонній ділянці спектра та звуження екситонного піка вказує на те, що зразок поглинає лише частину збуджуючого світла. В цьому випадку спектр збудження люмінесценції в екситонній ділянці репрезентує спектр екситонного поглинання. Такий ефект також спостерігався для CeF_3 [100] тонких плівок та наночастинок $CsPbCl_3$ вкраплених в матрицю CsCl [101].

На ділянці зона-зонних переходів ($E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$) інтенсивність люмінесценції АЛЕ є найбільш чутливою до зміни розміру наночастинок. На

цій ділянці збудження, АЛЕ утворюється у результаті рекомбінації фотоелектрона з автолокалізованою діркою. Фотоелектрон з кінетичною енергією $E_к < E_{ex}$ зазнає термалізації внаслідок взаємодії із фотонами. Сильне падіння інтенсивності люмінесценції спостерігається, починаючи із наночастинок розміром $a = 78$ нм. Цей граничний розмір наночастинок близький до оціночної довжини термалізації (l_{therm}) фотоелектронів модельних кристалах, де l_{therm} = 30–100 нм [34].

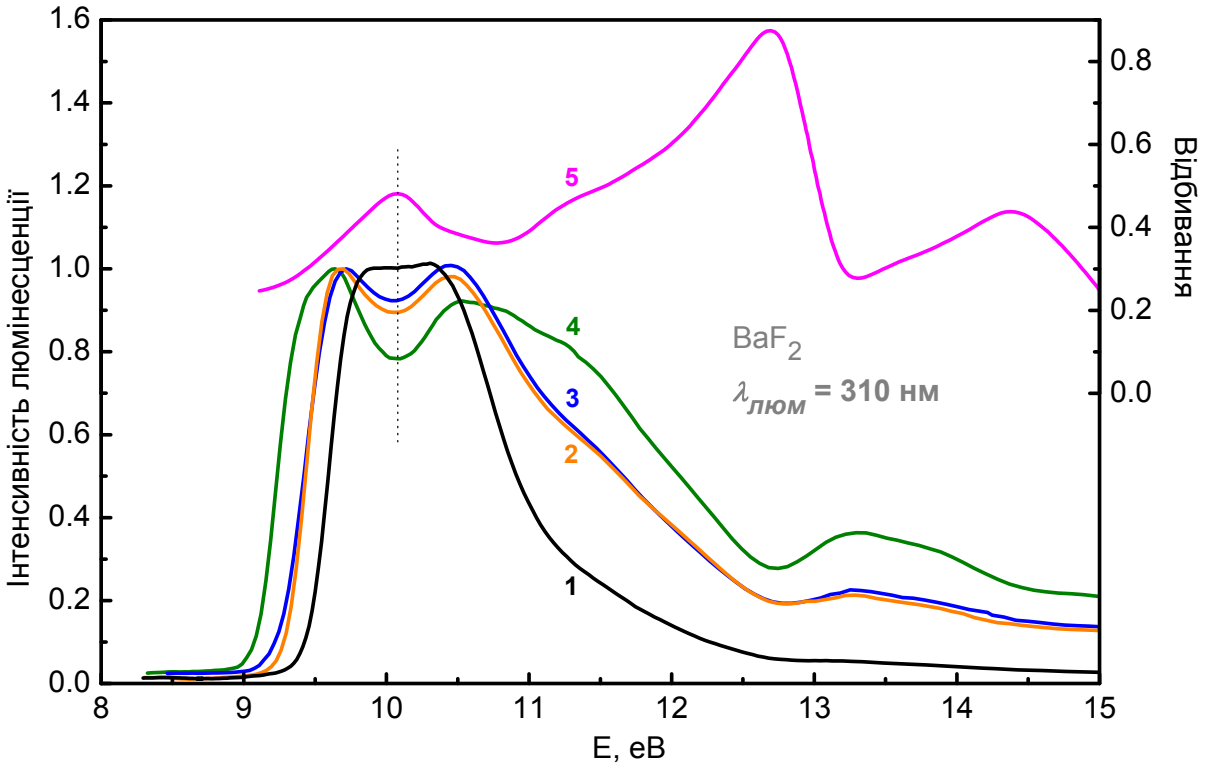


Рис. 5.3. Нормовані спектри збудження люмінесценції АЛЕ наночастинок BaF_2 в діапазоні енергій квантів $h\nu < E_g$ для монокристала BaF_2 (4) та наночастинок BaF_2 різного розміру (1 – 20 нм, 2 – 78 нм та 3 – 142 нм), а також спектр відбивання монокристала BaF_2 (5). $T = 300$ K.

Для ділянки фотонного помноження, коли кінетична енергія фотоелектронів перевищує ширину забороненої зони $E_{e0} \geq E_g$, довжина пробігу фотоелектрона визначається його розсіянням на електронах валентної зони. У такому випадку, довжина вільного пробігу електрона з енергією 15 еВ до його непружного розсіяння буде в околиці $l_{ee} \sim 0{,}5$ нм [79].

Залежність імовірності непружного розсіяння від кінетичної енергії електрона (E_{e0}), що дозволяє отримати довжину пробігу змодельована в [121, 122]. Такий розмір пробігу електрона буде некритичний щодо реалізації процесу помноження електронних збуджень в нанорозмірних частинках. Однак, після акту розсіяння фотоелектрона, за механізмом утворення двох електрон-діркових пар, компоненти цієї пари будуть мати меншу кінетичну енергію щодо ширини забороненої зони (E_g). Таким чином, їхня подальша релаксація буде зумовлена взаємодією з фононною підсистемою. У цьому випадку, довжина термалізації може перевищувати розмір наночастинок і приводити до послаблення інтенсивності люмінесценції. Залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок буде послаблюється у випадку розсіяння з утворенням вторинного екситонного збудження і електрон-діркової пари. Екситонна компонента розсіяння з малим радіусом електронного збудження буде менш чутливою до зміни розміру наночастинки, в той час як для електрон-діркової пари, компоненти якої (електрон та дірка) будуть релаксувати внаслідок розсіяння на фононах, довжина термалізації може перевищувати розміри наночастинки. Отже, коли довжина термалізації носіїв заряду перевищує розмір наночастинки, тоді буде мати місце значне зменшення інтенсивності рекомбінаційного внеску в екситонну люмінесценцію.

За енергій квантів $h\nu \geq E_g + E_{ex} = 21$ еВ або $h\nu \geq 2E_g = 22$ еВ, залежно від механізму помноження електронних збуджень (з утворенням вторинних екситонів чи вторинних електрон-діркових пар), мало би спостерігатись різке наростання ефективності збудження люмінесценції АЛЕ. Однак, для BaF_2 у спектрах збудження різкий край наростання відсутній, а саме наростання інтенсивності люмінесценції спостерігається в околі 18 еВ. Енергія квантів $h\nu = 18$ еВ відповідає енергії фотоіонізації остовних 5*p* катіонних станів йона Ba^{2+}. Починаючи з таких енергій квантів утворюються дірки в 5*p* катіонному остові Ba^{2+}, котрі рекомбінують з валентними електронами, даючи виникнення остовно-валентної люмінесценції. Одночасно, дірка, що

перейшла у валентну зону рекомбінує із електроном зони провідності, сприяючи виникненню люмінесценції АЛЕ. Останнє і зумовлює наростання свічення АЛЕ при енергіях квантів $h\nu \geq 18$ еВ. Конкуренція між виникненням ОВЛ та процесами помноження електронних збуджень, зумовлених розсіянням фотоелектронів, приводить до розмиття краю помноження та зменшення приросту інтенсивності люмінесценції АЛЕ при збудженні в ділянці помноження електронних збуджень.

5.2. Остовно-валентна люмінесценція у наночастинках BaF_2

Як згадувалося вище, остовно-валентна люмінесценція виникає під час рекомбінації остовних дірок з електронами валентної зони. Для виникнення таких випромінювальних переходів попередньо потрібно створити дірку у $5p\mathrm{Ba}^{2+}$ катіонному остові (рис. 1.6). Тоді за умови, коли $h\nu_{ОВЛ} < E_{ex}$ (де E_{ex} – енергія екситонного переходу, $h\nu_{ОВЛ}$ – енергія квантів ОВЛ), можуть спостерігатись випромінювальні переходи між валентною $2p\mathrm{F}^{-}$ та найближчою остовною зоною $5p\mathrm{Ba}^{2+}$. Час життя дірки у остовній зоні визначається тривалістю випромінювального переходу і складає $\sim 10^{-9}$ с. У випадку коли $h\nu_{ОВЛ} > E_g$ дірка за час $\sim 10^{-14}$ с безвипромінювально рекомбінує з валентним електроном за механізмом Оже-процесу.

Для розуміння впливу розмірів наночастинок на інтенсивність ОВЛ потрібно оцінити розміри електронного збудження та довжину пробігу носіїв заряду до моменту їхньої рекомбінації з утворенням ОВЛ. Звичайно, для опису ОВЛ використовують квазімолекулярну модель ОВЛ [44, 123]. Згідно цієї моделі переходи відбуваються в межах кластера, що включає катіон та найближче аніонне оточення. В деяких моделях береться до розгляду ще і аніонне оточення другої координаційної сфери [124]. З огляду на такі підходи розміри електронного збудження відповідального за ОВЛ (r_{CVL}) в BaF_2 можуть складати $r_{CVL} \approx 1.2$–3 нм. Оцінка довжини дифузії дірки (l_{ch}) у остовній зоні $5p\mathrm{Rb}^{+}$, зроблена на основі аналізу ефективності ОВЛ у системі RbF-CsF, складає $l_{ch} = 1.5$ нм [125]. З аналізу скорочення тривалості ОВЛ

внаслідок міграції остовних дірок до поверхневих дефектів у BaF_2 можна зробити висновок, що довжина дифузії остовної дірки може становити $l_{ch} \approx 7$ нм [126]. Електронна компонента рекомбінаційного процесу відповідає континууму електронів заповненої валентної зони, а для такого електрона нема потреби говорити про довжину вільного пробігу чи довжину термалізації. Отже, згадані розміри електронного збудження ($r_{CVL} \approx 3$ нм) та довжини дифузії остовної дірки ($l_{ch} \approx 1.5$–7 нм) у порівнянні із найменшими розмірами досліджуваних наночастинок BaF_2 ($a = 20$ нм) не повинні суттєво впливати на залежність інтенсивності ОВЛ від розмірів наночастинок.

Збуджуючи світлом в ділянці фотоіонізації катіона барію ($h\nu \geq 18$ еВ), одночасно спостерігається як ОВЛ при 225 нм так і люмінесценція АЛЕ при 310 нм (рис. 5.4). Співвідношення між інтенсивностями ОВЛ та випромінювання АЛЕ залежить від енергії збуджувальних квантів. Збільшення енергії збуджуючого кванта ($h\nu = 33.5$ еВ) приводить до збільшення інтенсивності люмінесценції АЛЕ (рис. 5.4, крива 2).

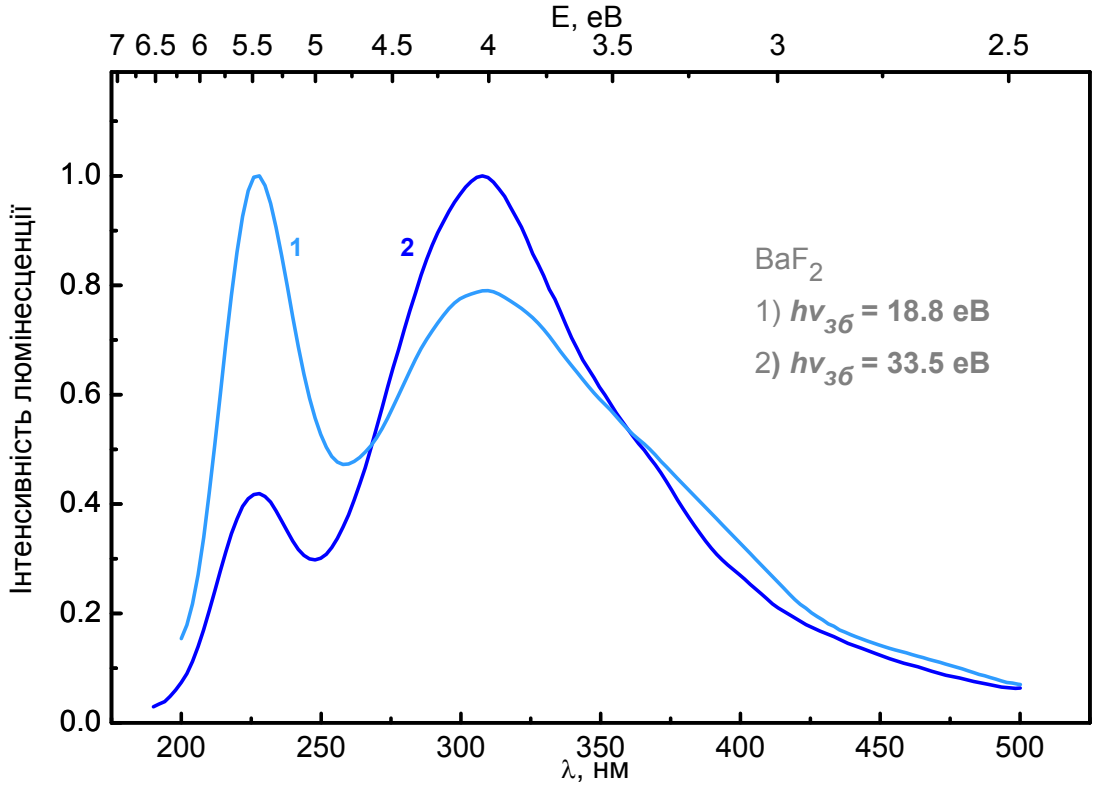


Рис. 5.4. Нормовані спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 ($a = 113$ нм) під час збудження квантами з енергією $h\nu = 18.8$ еВ (крива 1) та 33.5 еВ (крива 2). $T = 300$ К.

Інтенсивність смуги ОВЛ зі зменшенням розмірів наночастинок від $a = 142$ нм до $a = 30$ нм майже не відрізняється від інтенсивності ОВЛ для монокристалічного зразка BaF_2 і тільки для зразків найменшого розміру $a = 20$ нм падає в 1.5 рази. Більш разючі зміни в інтенсивності люмінесценції спостерігаються для смуги випромінювання АЛЕ. Її інтенсивність при переході від монокристалів до наночастинок з розміром $a = 20$ нм падає приблизно в 10 разів (енергія квантів збудження $h\nu = 18{,}8$ еВ). Динаміка зміни інтенсивності люмінесценції АЛЕ продемонстрована на рисунку 5.5.

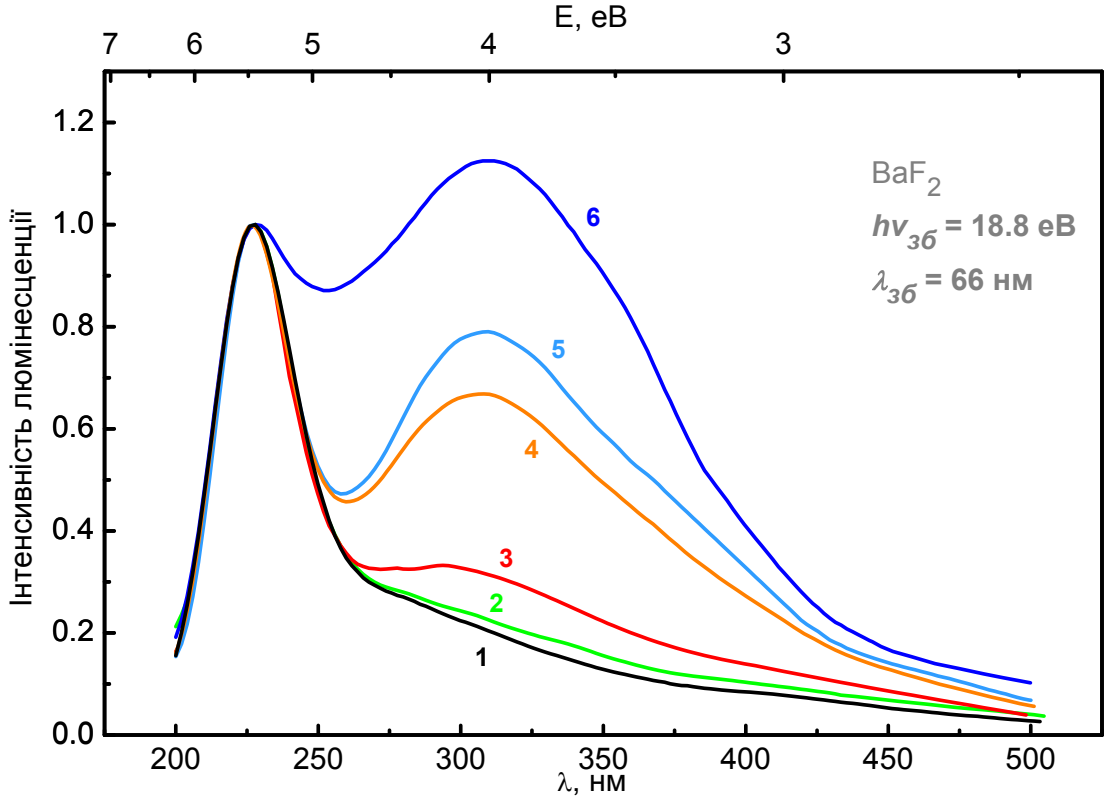


Рис. 5.5. Динаміка зміни інтенсивності люмінесценції наночастинок BaF_2 під час збудження квантами з енергією $h\nu = 18.8$ еВ залежно від розмірів наночастинок. Спектри нормовані до інтенсивності смуги ОВЛ при 225 нм. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 32 нм, 3 – 58 нм, 4 – 78 нм, 5 – 113 нм, 6 – монокристал BaF_2. $T = 300$ K.

Залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок узгоджуються з припущенням щодо важливості урахування співвідношення між радіусом електронного збудження, довжиною

термалізації та розмірами наночастинки. Для ОВЛ, радіус електронного збудження і довжина дифузії основної дірки може впливати на залежність інтенсивності ОВЛ від розмірів наночастинок. Проте, розміри досліджуваних наночастинок (a = 20–100 нм) суттєво переважають довжину дифузії остовної дірка ($l_{ch} \approx$ 1.5–7 нм), що і пояснює відносну стабільність інтенсивності ОВЛ зі зміною розмірів наночастинок (рис. 5.6). Інтенсивність ОВЛ для наночастинок BaF_2 розміром a = 20 нм є всього лиш на 20% меншою ніж для наночастинок з розміром a = 58 нм.

На противагу до інтенсивності ОВЛ інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується більш стрімкіше, починаючи із розміру наночастинок a = 78 нм (рис. 5.6). Цей розмір наночастинки співмірний з оцінювальною довжиною термалізації фотоелектрона (l_{therm} = 30–100 нм) з початковою кінетичною енергією E_0 = 5 еВ за умови, що енергія фотонів є порядку $\hbar\Omega_{LO}$ = 0.1–0.01 еВ та ефективна маса електрона m^* = $2m_0$ [34].

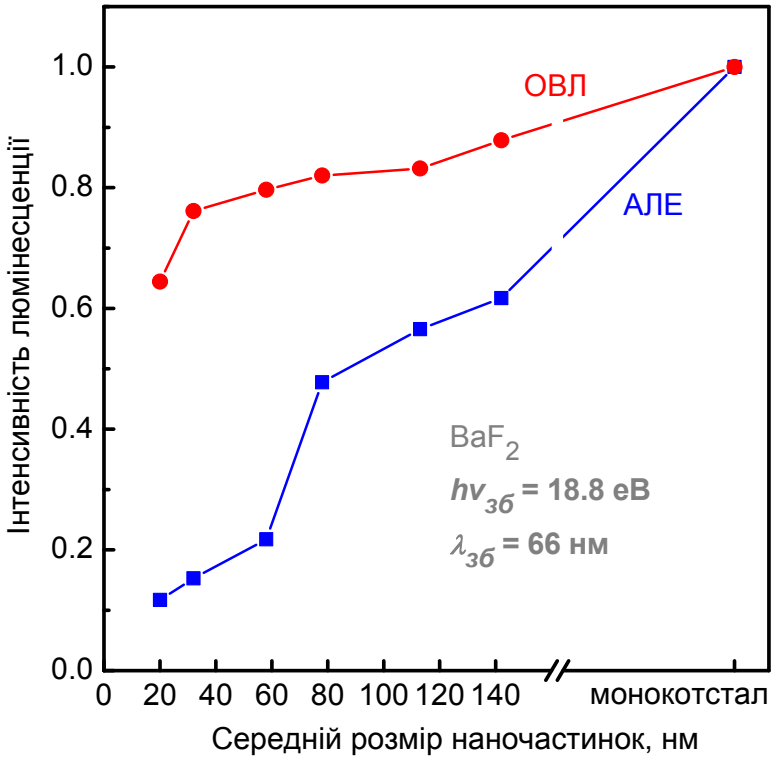


Рис. 5.6. Залежність інтенсивності люмінесценції АЛЕ (■) та ОВЛ (●) від розмірів наночастинок BaF_2 для збудження з енергією квантів $h\nu$ = 18.8 еВ.

Якщо структура та інтенсивність спектрів збудження люмінесценції АЛЕ виявляє суттєву залежність від розміру наночастинок, то для спектрів збудження ОВЛ такі залежності не притаманні (рис. 5.7). Фактично, контур смуги збудження ОВЛ (для $\lambda_{люм} = 225$ нм) майже не залежить від розміру наночастинок. І тільки в діапазоні енергій $h\nu \geq 26$ еВ спостерігається незначне послаблення інтенсивності люмінесценції. Це пояснюється наступним чином. Смуга ОВЛ при $\lambda_{люм} = 225$ нм частково перекривається із смугою випромінювання АЛЕ. Оскільки інтенсивність АЛЕ падає разом із зменшенням розмірів наночастинок, то і, відповідно, послаблюється інтенсивність збудження люмінесценції для енергій $h\nu \geq 26$ еВ, тому що вклад люмінесценції АЛЕ у цьому діапазоні є більшим чим для енергій $h\nu = 18$–26 еВ. Таке співвідношення між радіусом електронного збудження та розміром наночастинки ($r_{CVL} < a$) виключає із розгляду квантово-розмірні ефекти – серед яких: високоенергетичний зсув порогу збудження ОВЛ при зменшенні розмірів наночастинок.

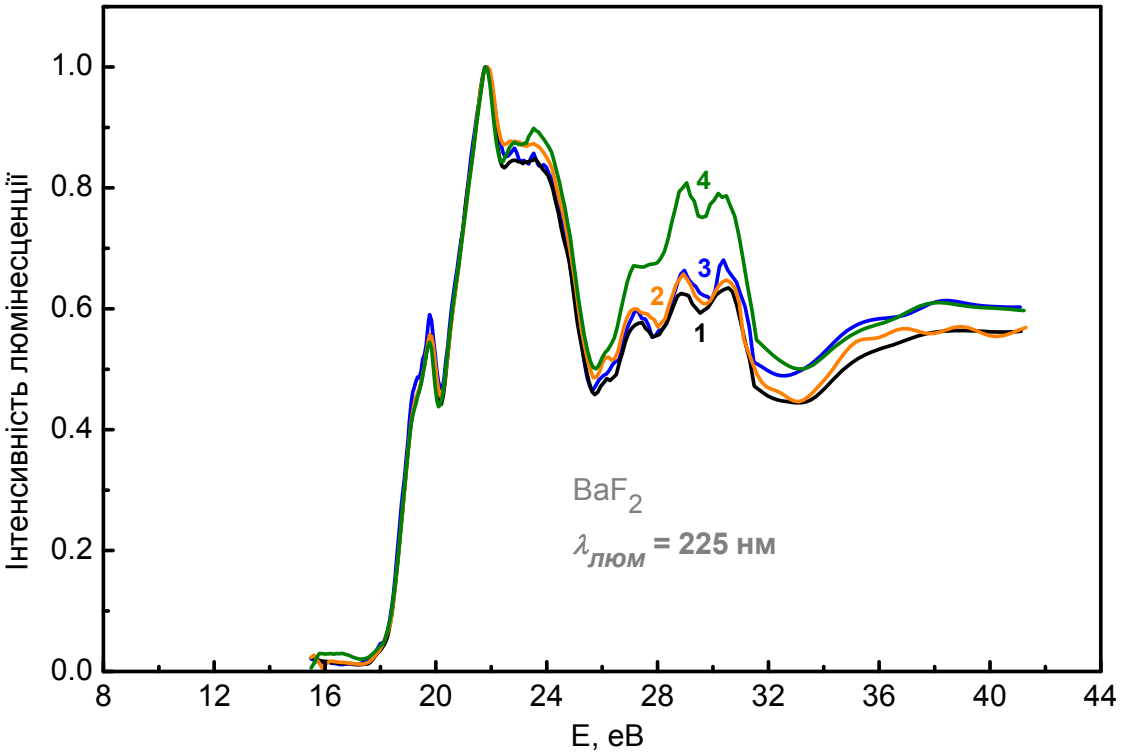


Рис. 5.7. Нормовані спектри збудження ОВЛ для смуги люмінесценції 225 нм. Криві: 1 – 20 нм, 2 – 78 нм, 3 – 142 нм, 4 – монокристал BaF_2. $T = 300$ K.

На рисунку 5.8 представлено кінетику загасання ОВЛ для наночастинок BaF_2 розміром $a = 20$ нм та монокристала BaF_2. Часові константа загасання ОВЛ зменшується від $\tau = 1$ нс до $\tau = 0.95$ нс. Такі незначні зміни параметрів ОВЛ узгоджуються із малою довжиною дифузії остовної дірки, яка може бути оцінена як $l_{ch} < 20$ нм.

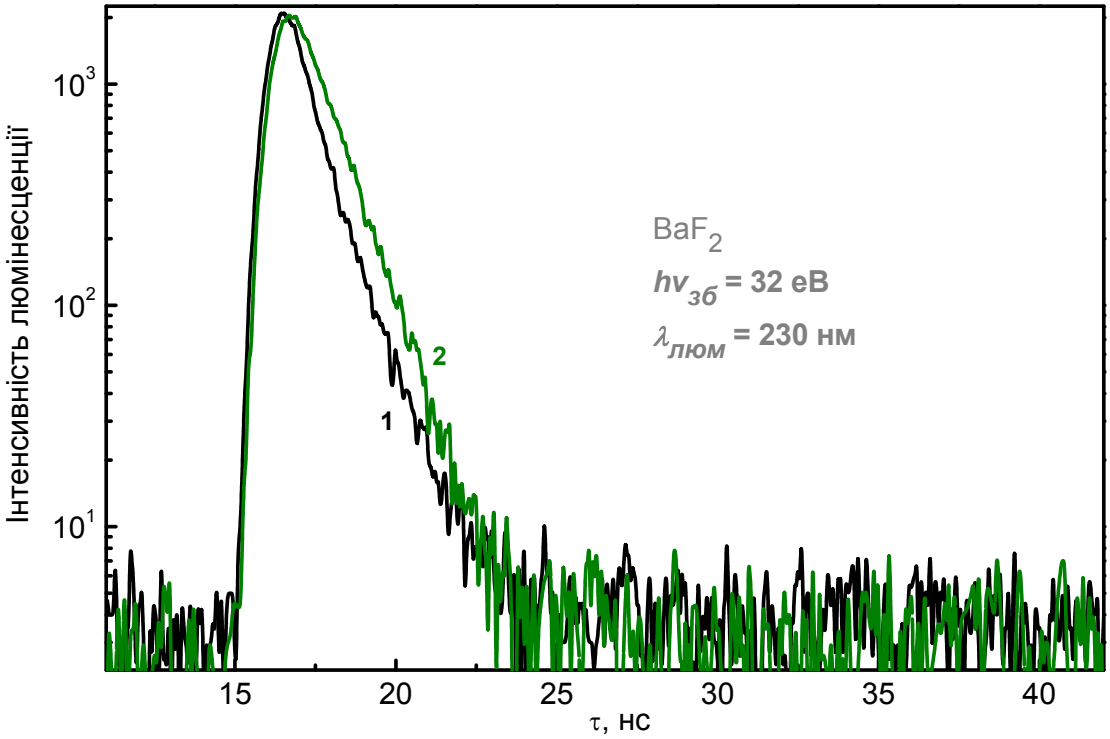


Рис. 5.8. Криві кінетики загасання ОВЛ наночастинок BaF_2 зі середнім розміром 20 нм (1) та монокристала BaF_2 (2) під час збудження квантами синхротронного випромінювання в ділянці $5pBa^{2+}$ остову ($h\nu_{зб} = 32$ еВ, $\lambda_{люм} = 230$ нм). $T = 300$ K.

Спостережувана слабка залежність інтенсивності ОВЛ від розміру наночастинок може бути використана для створення нанокомпозита на основі наночастинок BaF_2. Такий композит може бути утворений в процесі низькотемпературного стискування нанопорошків BaF_2. Кераміка, отримана в ході холодного стискування, не приведе до росту наночастинок, а збереже їхні розміри. Тобто така нанокераміка може зберегти властивості наночастинок. У випадку BaF_2 це означає, що отримана нанокераміка буде

демонструвати швидку ОВЛ люмінесценцію, притаманну наночастинкам. Натомість люмінесценція АЛЕ буде подавлена. Кераміка із наночастинок BaF_2, якій притаманний субнаносекудний час сцинтиляцій, може бути використана як репер часових констант для часових вимірювань у старт-стопних схемах для визначення часових параметрів сцинтиляторів, чи як сцинтилятор для реєстрації високоінтенсивних потоків високоенергетичних квантів.

5.3. Люмінесцентно-кінетичні характеристики люмінесценції наночастинок BaF_2 під час рентґенівського збудження

Спектри рентґенолюмінесценції BaF_2 наночастинок виявляють особливості характерні для випромінювання об'ємних зразків BaF_2 (рис. 5.9). В спектрі люмінесценції спостерігається смуга випромінювання автолокалізованого екситона з максимумом при 300 нм, зумовлена рекомбінацією електрона з діркою у вигляді V_k-центру та смуга остовно-валентної люмінесценції при 225 нм, яка виникає під час рекомбінації електронів валентної зони $2pF^-$ з дірками $5pBa^{2+}$ остовної зони [39]. Зменшення розмірів наночастинок зумовлює зменшення інтенсивності люмінесценції АЛЕ та ОВЛ. Однак темп падіння інтенсивності АЛЕ та ОВЛ є різним. Зі зміною розмірів наночастинок від 115 нм до 20 нм інтенсивність АЛЕ зменшується приблизно у 8 разів, а інтенсивність ОВЛ приблизно у 2 рази. І якщо, для ОВЛ темп падіння є поступовим, то для люмінесценції АЛЕ спостерігається різке зменшення інтенсивності вже тоді, коли розмір наночастинок $a < 80$ нм. Ці різні залежності для інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок зумовлені різною природою механізмів свічення АЛЕ та ОВЛ.

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

V_k–центром, оскільки характеристичні просторові розміри для пробігу електронів можуть виявитись більшими за розміри наночастинки. До характеристичних просторових розмірів пробігу електронів належать: довжина вільного пробігу первинного високоенергетичного електрона (l_{ee}), який виникає при поглинанні кванта рентґенівського випромінювання за механізмом фотоефекту (надалі фотоелектрон), та довжина термалізації вторинних електронів, які утворюються у результаті розміну енергії первинного фотоелектрона, і володіють кінетичною енергією $E_к$ недостатньою для подальшого помноження електронних збуджень ($E_к < 2E_g$).

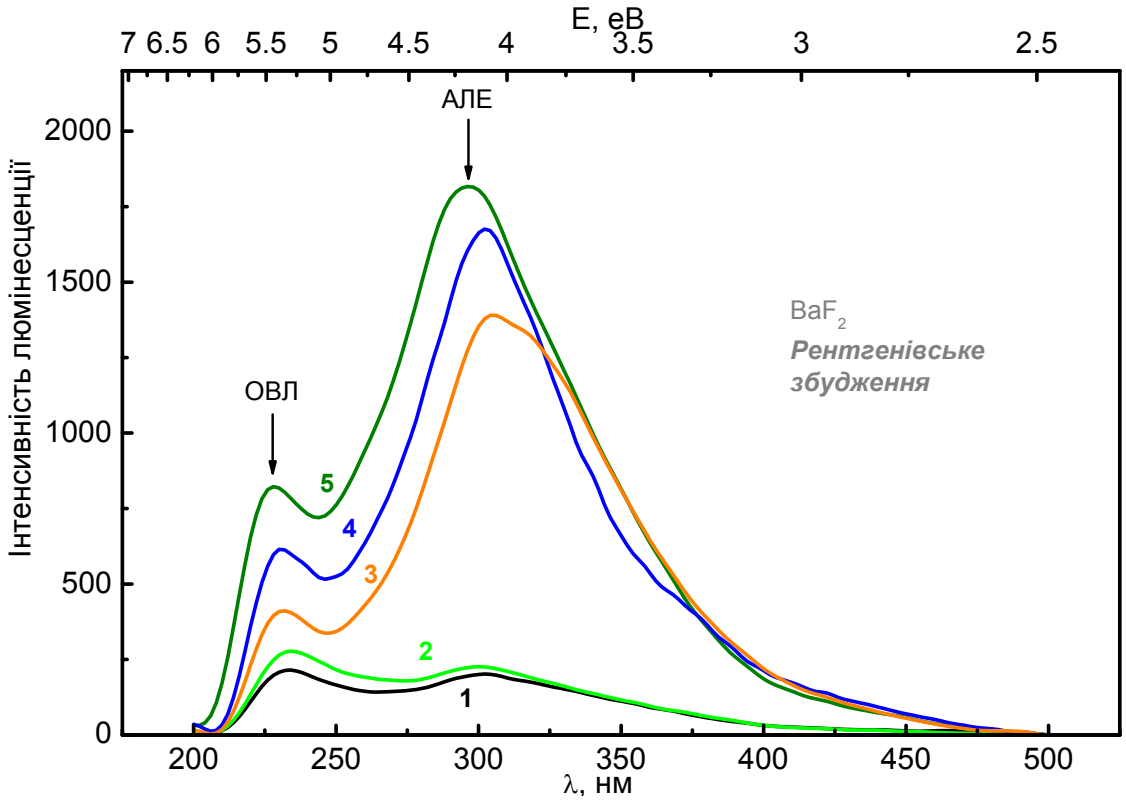


Рис. 5.9. Спектр рентґенолюмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру: 20 нм (1), 32 нм (2), 88 нм (3), 115 нм (4) та мікрокристалів BaF_2 (5). $T = 300$ K.

Довжина вільного пробігу l_{ee} високоенергетичного фотоелектрона з кінетичною енергією $E_к$ більшою, ніж $2E_g$, визначається розсіянням фотоелектронів на валентних електронах і може бути знайдена, аналізуючи універсальну криву електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3). Для

фотоелектронів з енергією $E_к = 40$ кеВ довжина вільного пробігу електрона складає ~30 нм у кристалі NaI [79]. Виходячи з подібності розсіяння електронів для NaI та BaF_2, можна припустити, що значення середньої довжини вільного пробігу електрона в BaF_2 буде близьким. Співвідношення між довжиною вільного пробігу фотоелектрона і розміром наночастинки визначає імовірність створення вторинних збуджень у межах наночастинки.

Електрони з енергією $E_к < 2E_g$ релаксують внаслідок розсіяння на фононах ґратки. Параметром процесу є довжина термалізації – середня відстань, яку долають електрони в процесі релаксації енергії. Довжина термалізації сильно залежить від фононного спектра в BaF_2 та початкової енергії електрона. Довжина термалізації електрона варіюється від кількох нанометрів до кількох десятків нанометрів [34]. Однак, максимум розподілу довжини термалізації для вторинних електронів в BaF_2 при збудженні гамма-квантами з енергією 2 кеВ знаходиться в районі 40–45 нм [127]. Експериментальні дослідження показують, що початок сильного зменшення інтенсивності люмінесценції припадає на розмір наночастинок $a < 80$ нм. Співвідношення між довжиною термалізації електронів та розміром наночастинки визначатиме імовірність рекомбінації електронів із дірковою компонентою в об’ємі наночастинки.

Серед двох учасників рекомбінаційного процесу електрона із континууму валентних електронів та остовної дірки, саме через величину дифузії дірки (l_{ch}) в остовній зоні може відбуватися вплив на залежність інтенсивності ОВЛ від розміру наночастинок. За різними оцінками довжина дифузії остовної дірки може складати менше 10 нм [126], що є менше ніж розмір досліджуваних наночастинок. Отже, розмір наночастинки не є таким критичним для інтенсивності ОВЛ у порівнянні із залежністю інтенсивності випромінювання АЛЕ від розміру наночастинок.

З огляду на вищесказане, саме різниця між пробігами електронів та довжиною дифузії дірок є причиною різних залежностей свічення АЛЕ та ОВЛ від розміру наночастинок BaF_2. За умови, що довжина вільного пробігу

фотоелектрона, довжина дифузії дірок чи довжина термалізації електронів перевищує розміри наночастинки ($l_{ee} > a$, $l_{ch} > a$, $l_{therm} > a$) носії заряду будуть захоплюватись дефектами поверхні або вилітати за межі наночастинки. При такому співвідношенні між параметрами пробігу електрона (дірки) та розмірами наночастинок, останні будуть ефективними випромінювачами електронів під час високоенергетичного збудження, а інтенсивність люмінесценції буде значно меншою у порівнянні із об'ємними зразками.

У випадку гасіння люмінесценції внаслідок перенесення енергії зі збуджених станів випромінювальних центрів до поверхневих дефектів по механізму мультипольної взаємодії кінетика післясвічення зазнає суттєвого скорочення. У цьому випадку динаміка зменшення інтенсивності люмінесценції та константи загасання люмінесценції корелюють. Протилежна ситуація очікується коли гасіння люмінесценції зумовлене зменшенням кількості електрон-діркових рекомбінацій, як це є у випадку виходу електронів за межі наночастинки. Такий вид гасіння супроводжується суттєвим зменшенням інтенсивності люмінесценції, однак часові константи загасання змінюються незначно. Дійсно, такі закономірність спостерігається для залежності інтенсивності люмінесценції, а також для кінетика загасання ОВЛ ($\tau_1 < 1$ нс) та АЛЕ (особливо для повільної компоненти кінетики загасання $\tau < 100$ нс) від розмірів наночастинок BaF_2 (рис. 5.9 та 5.10). Слід відзначити, що деякі не експоненціальні діапазони, що спостерігається для $\tau < 100$ нс можуть бути викликані загасанням АЛЕ завдяки передачі енергії до поверхневих дефектів.

Зі зміною розмірів наночастинок від 115 нм до 20 нм інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується у 8 разів, а константа кінетики загасання АЛЕ змінюється несуттєво від $\tau_2 = 620$ нс до $\tau_2 = 520$ нс. Спостережувана залежність підтверджує запропонований механізм гасіння люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок, зумовлений виходом електронів за межі наночастинки.

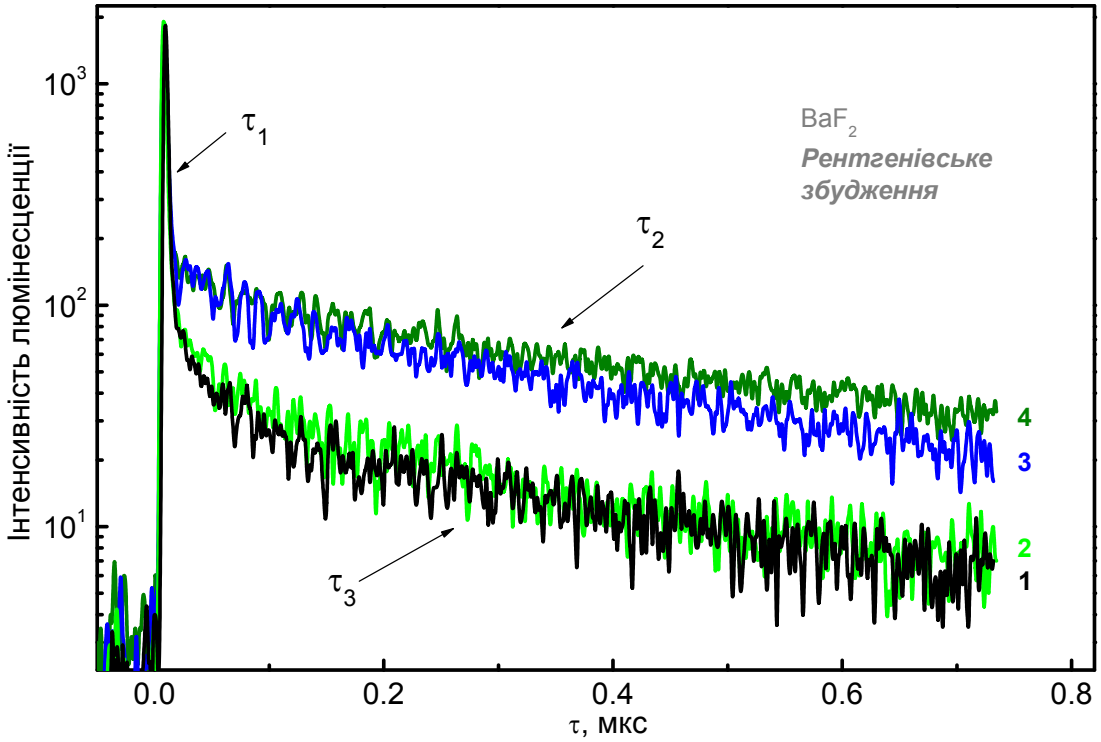


Рис. 5.10. Криві кінетики загасання ренґенолюмінесценції наночастинок BaF_2 різного розміру: 20 нм (1), 32 нм (2), 115 нм (3) та мікрокристалів BaF_2 (4). Часові константи для ОВЛ: $\tau_1 < 2$ нс та АЛЕ: малі наночастинки $\tau_2 = 620$ нс, великі наночастинки $\tau_3 = 520$ нс. $T = 300$ K.

5.4. Рекомбінаційна домішкова люмінесценція наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$

Власна екситонна люмінесценції, досліджувана у випадку наночастинок фторидів (CaF_2, SrF_2 BaF_2), виявляє суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок. У випадку домішкової рекомбінаційної люмінесценції для $CaF_2:Eu^{3+}$ було показано, що для наночастинок малих розмірів визначальний вклад у люмінесценції вносять переходи з перенесенням заряду від нерегулярних атомів фтору чи домішкових йонів кисню до йонів європію. Щоб додатково підтвердити висновки щодо прояву розмірних ефектів у активаторній люмінесценції наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$ були також проведені дослідження люмінесцентних параметрів Eu^{3+} у матриці BaF_2, які є ізоструктурною до CaF_2.

Як відомо, у кристалах BaF_2 при введенні йонів Eu^{3+} виникають в основному два типи центрів з O_h- та C_{3v}-симетрією [110, 128]. Компенсація заряду для O_h–симетрії здійснюється завдяки просторовому розподілу компенсуючих дефектів, а для C_{3v}-симетрії компенсація виникає завдяки розміщенню міжвузлового F^- в позиції наступного найближчого сусіда. В межах таких моделей центрів переходи між міжвузловими F^- та йонами Eu^{3+} неможливі через їхню значну просторову рознесеність, тому можливі лише переходи з перенесенням заряду від вузлових йонів фтору до йонів європію. При більших концентраціях європію C_{3v}-центри можуть агрегатуватись, утворюючи так звані R- і Q-центри [128].

У випадку наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ розміром 50 нм, з огляду на особливості спектрів люмінесценції, можна чітко ідентифікувати смуги, що відповідають переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 1, 2, 3, 4) (рис. 5.11). Як відомо, перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (620 нм) є електро-дипольним та дозволений в центрах без центру інверсії, тобто в низько-симетричних центрах. Тоді як дозволений магніто-дипольний перехід $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (590 нм) не залежить від наявності центру симетрії. З огляду на це в спектрах люмінесценції $BaF_2:Eu^{3+}$ можна виділити смуги, що відповідають центрам кубічної O_h-симетрії (590 нм) та тригональної C_{3v}-симетрії (620 нм).

У випадку високоенергетичного збудження $h\nu > E_g$ переважаючою за інтенсивністю є смуга випромінювання при 590 нм, яка ототожнюється із випромінюванням високосиметричних центрів кубічної симетрії. Випромінювання цих центрів зумовлено рекомбінацією зонних електронів (e^-) та дірок (h) з домішковими центрами. Рекомбінаційна люмінесценція за участю йонів європію відноситься до електрон-діркової люмінесценції. За такого типу збудження люмінесценція виникає за схемою:

$$Eu^{3+} + e^- = Eu^{2+};$$

$$Eu^{2+} + h = (Eu^{3+})^* = Eu^{3+} + h\nu.$$

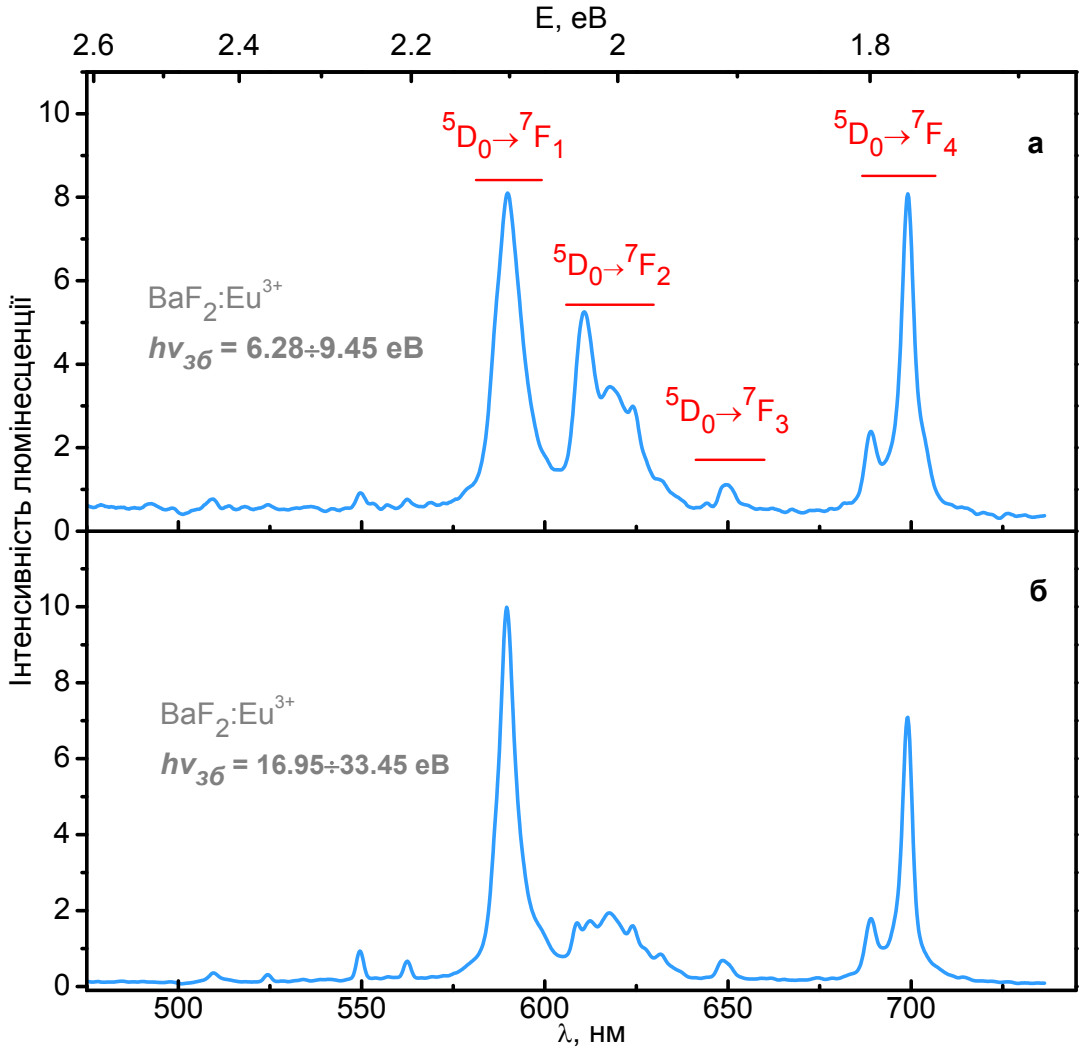


Рис. 5.11. Спектри люмінесценції наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ розміром 50 нм за різних енергій збудження: $h\nu < E_g$ (а) та $h\nu > E_g$ (б). $T = 300$ K.

Тобто, в першу чергу зонний електрон, а не дірка, рекомбінує із центром випромінювання. Імовірність рекомбінації електрона з європієвими центрами є більшою у випадку O_h-центрів, для яких не обов'язкове виникнення міжвузлового фтору для компенсації заряду, на відміну від C_{3v}-центрів, де негативно заряджений міжвузловий фтор знаходиться поблизу центру європія. Отже, під час високоенергетичного збудження у спектрах люмінесценції проявляються в основному центри з кубічною симетрією.

Спектри люмінесценції за енергій збудження $h\nu < E_g$ виявляють крім $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ще й $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходи, інтенсивність яких значно зростає у порівнянні із випадком рекомбінаційної люмінесценції. Поява смуги $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів свідчить про залучення до люмінесценції центрів нижчої симетрії –

C_{3v}. Оптичне збудження не є вибіркове до локального заряду домішкового центру. Тому співвідношення інтенсивностей смуг $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ може відображати концентрацію центрів кубічної та тригональної симетрії. Така структура спектрів підтверджує співіснування центрів випромінювання з симетрією O_h та C_{3v} у BaF_2.

Структура спектрів люмінесценції наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ різного розміру під час збудження квантами з енергією $h\nu = 6.35$ еВ (смуга з перенесенням заряду) несуттєво залежать від розміру наночастинок, спостерігається лише перерозподіл між інтенсивностями смуг $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходів (рис. 5.12).

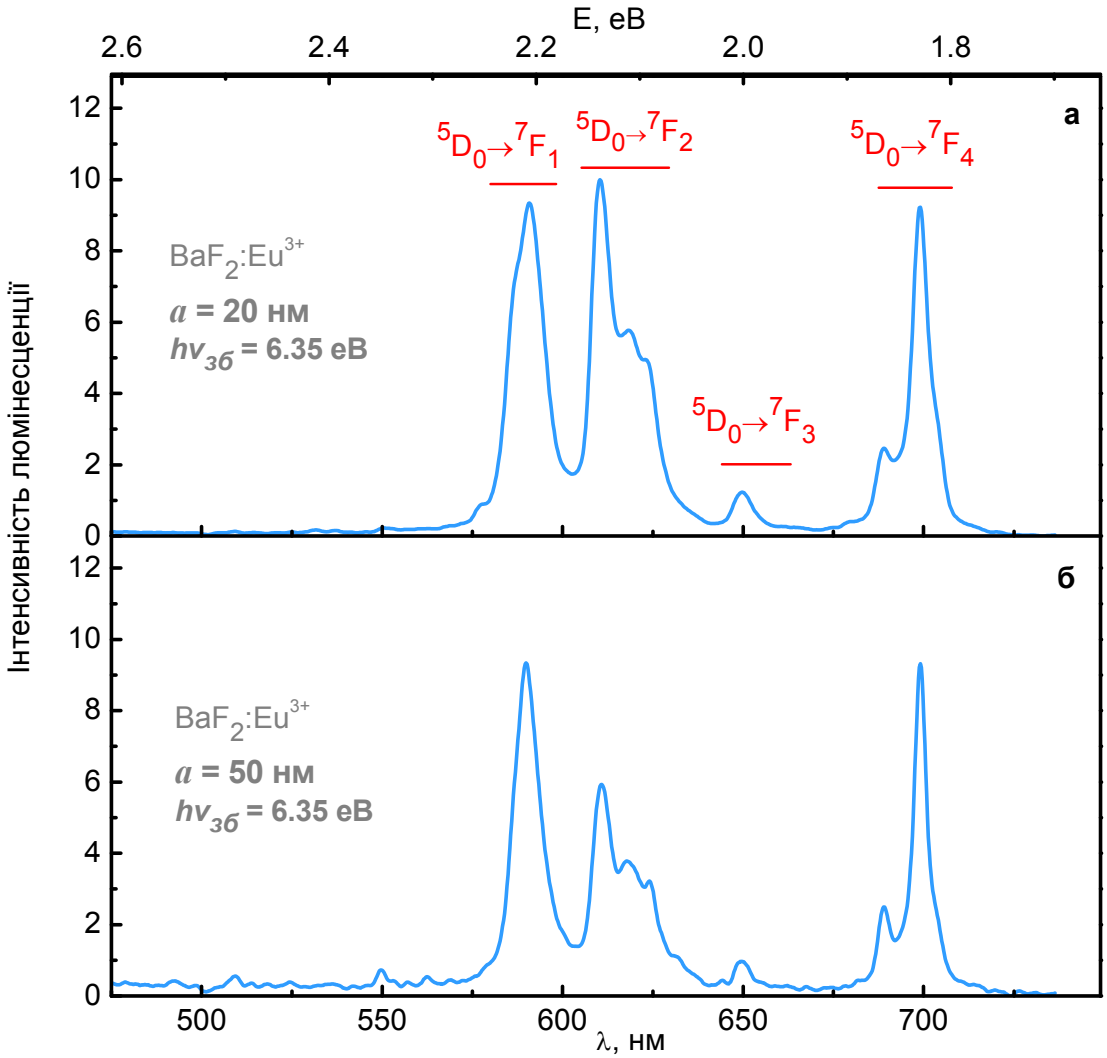


Рис. 5.12. Спектри люмінесценції наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ двох розмірів (а – 20 нм та б – 50 нм) під час збудженні квантами з енергією $h\nu = 6.35$ еВ. $T = 300$ K.

Зі зростанням розміру наночастинок інтенсивність $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходу зменшується по відношенню до $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ переходу. Така тенденція може бути спричинена тим, що локальна симетрія оточення йона Eu^{3+} зростає зі збільшенням розміру наночастинки. Це узгоджується з тим, що інтенсивність магніто-дипольного $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ для Eu^{3+} переходів не визначається симетрією кристалічного поля, в той час як інтенсивність електро-дипольного переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ є чутливою до симетрії випромінювального центру [129, 130].

На рисунку 5.13 наведено спектри збудження люмінесценції йонів європію та спектри збудження люмінесценції автолокалізованого екситона (АЛЕ) для смуги люмінесценції 310 нм. Спектри збудження люмінесценції Eu^{3+} центрів у наночастинках $BaF_2:Eu^{3+}$ розміром 80 нм відображають основні механізми збудження домішкової люмінесценції. Для квантів з енергією $h\nu < E_g$ можна виділити декілька смуг на ділянці 4 ÷ 8.4 еВ. Смуги при 9.47 та 8.30 еВ можуть бути пов'язані із *4f–5d* переходами в йоні європію. Положення смуги при 7.4 еВ добре узгоджується із положенням максимуму поглинання з перенесення заряду від регулярних йонів фтору до йонів європію [129]. Смуги для квантів з $h\nu = 4 \div 7$ еВ можуть бути зумовлені перенесенням заряду від йонів кисню до європію, оскільки вони розташовані за енергій менших, аніж це потрібно для перенесення заряду від F^- до Eu^{3+}. На можливістю утворення переходів з перенесенням заряду у цьому енергетичному діапазоні від Eu^{3+} до O^{2-} йонів вказувалося в [131].

В ділянці екситонного збудження ($h\nu \sim 10$ еВ) ефективність домішкової люмінесценції послаблюється, оскільки для цієї ділянки частина вільних носіїв, які мали б рекомбінувати із Eu^{3+}-центрами, рекомбінує з утворенням АЛЕ.

Суттєве наростання люмінесценції Eu^{3+}-центрів спостерігається для квантів з енергією $h\nu \geq 14.5$ еВ. Поріг збудження при $E_{\text{th}}^{\text{eh}} \approx 14.5$ еВ можна віднести до початку помноження електронних збуджень за участю переходів із перенесенням зарядів $E_{\text{th}}^{\text{eh}} = E_{CT} + E_g = 4 + 11 = 15$ еВ. У цьому випадку

фотоелектрони зони провідності під час розсіянні на валентних електронах віддають їм енергію, достатню для перенесення заряду до йона європію. Спектр збудження на ділянці з енергією квантів $h\nu \geq 14.5$ еВ не повторює структуру збудження люмінесценції АЛЕ за винятком провалів у спектрі збудження на ділянці 16 ÷ 22 еВ. Ці провали збігаються з максимумами піків відбивання остовних екситонів у спектрах відбивання BaF_2 і зумовлені безвипромінювальними втратами на поверхневих дефектах.

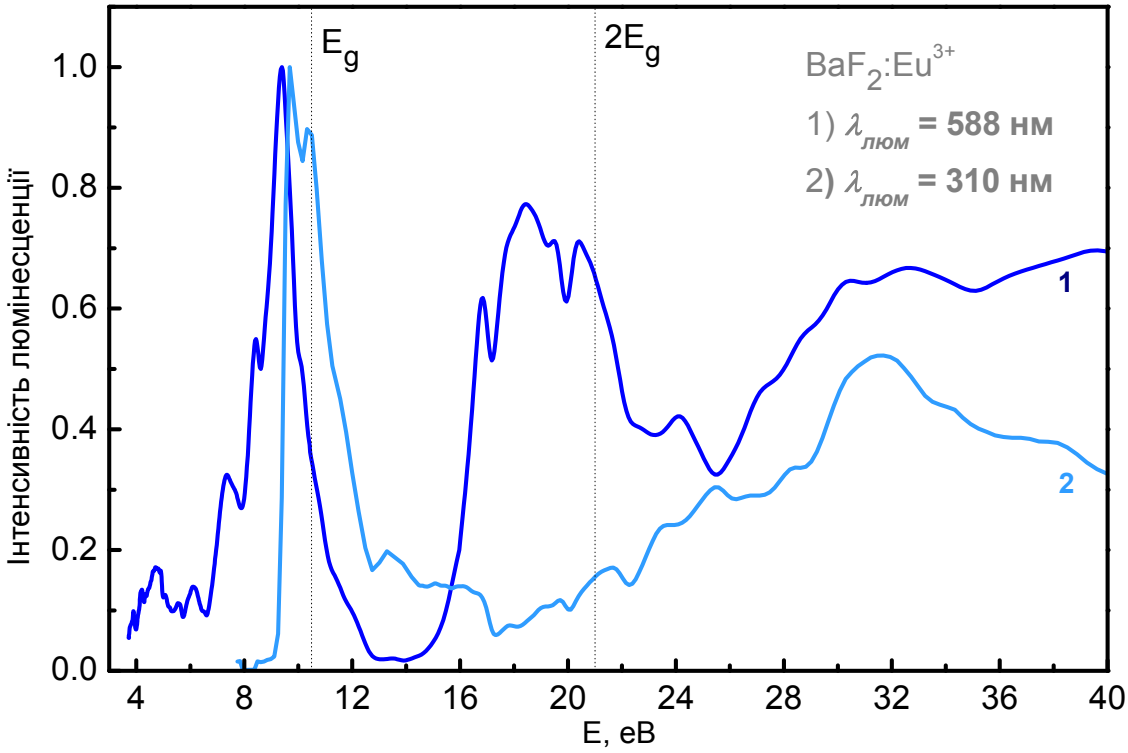


Рис. 5.13. Спектри збудження люмінесценції Eu^{3+} центрів (1) та автолокалізованих екситонів (2) у наночастинках $BaF_2:Eu^{3+}$ розміром 80 нм. $T = 300$ K.

Залежність форми спектрів збудження $BaF_2:Eu^{3+}$ від розміру наночастинок показано на рисунку 5.14. Зі зменшенням розмірів наночастинок зростає ефективність збудження в смугах з перенесенням заряду за участю кисню. Натомість інтенсивність збудження в смузі з перенесенням заряду від фтору до європію зменшується. Така залежність може відображати факт відносного зростання кисню в наночастинках в міру

зменшення їхніх розмірів та, відповідно, зростання ролі поверхні, що ефективно захоплює кисень. Також зі зменшенням розмірів падає інтенсивність люмінесценції в ділянці *4f–5d* переходів та в діапазоні енергій квантів $E_g \div E_{\text{th}}^{\text{eh}}$ (ділянка утворення зонних носіїв заряду). Темп падіння інтенсивності люмінесценції в цих процесах приблизно співмірний.

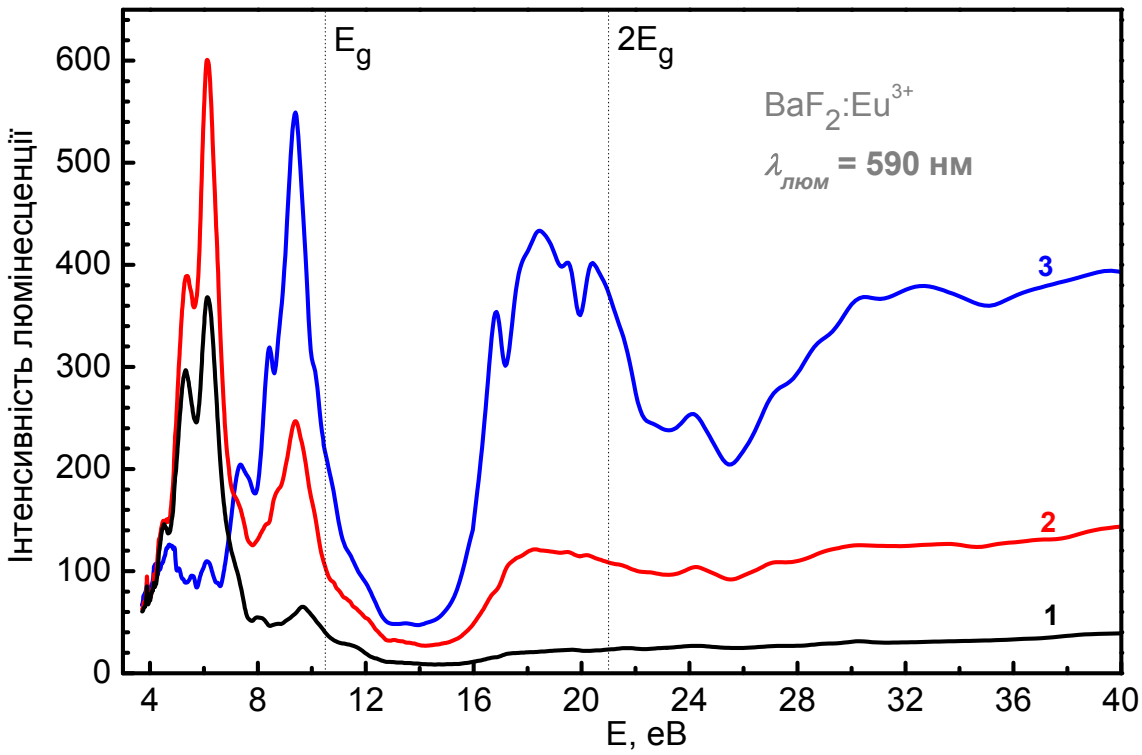


Рис. 5.14. Спектри збудження люмінесценції $BaF_2:Eu^{3+}$ ($\lambda_{люм}$=590 нм) для наночастинок розміром 20 (1), 50 (2) та 80 (3) нм. T = 300 K.

Відсутність провалів у спектрах збудження (ділянка утворення остовних екситонів) для частинок розміром a < 50 нм підтверджує їхні малі розміри та відповідно малі коефіцієнти поглинання. Така поведінка в положеннях смуг збудження в околі інтенсивних піків відбивання є типовою для наночастинок [100, 101].

5.5. Оцінка параметрів дожини шляху термалізації фотоелектронів у фторидних сполуках

При дослідженні власної люмінесценції наночастинок CaF_2, SrF_2 та BaF_2 було встановлено, що світловий вихід люмінесценції автолокалізованих екситонів для нанорозмірних частинок визначається співвідношенням між довжиною термалізації фотоелектрона (l_{therm}) та розмірами наночастинки (a). Так, за умови, коли $l_{therm} > a$ фотоелектрон вилітає за межі наночастинки і тому вклад до рекомбінаційного процесу є нульовим. Знаючи l_{therm} можна оцінити критичні розміри наночастинок, за яких буде різке падіння інтенсивності люмінесценції АЛЕ. На рисунку 5.15 приведено інтенсивності рентґенолюмінесценції АЛЕ для CaF_2, SrF_2 та BaF_2 залежно від розмірів наночастинок. Спостережувані пороги зміни інтенсивності люмінесценції АЛЕ дозволяють оцінити довжину термалізації фотоелектрона. Початок падіння інтенсивності АЛЕ відповідає перевищенню довжини термалізації розмірів наночастинок ($l_{therm} > a$).

У таблиці 5.1 приведено експериментальні оцінки довжини термалізації фотоелектрона та енергію поздовжніх оптичних фононів $\hbar\Omega_{LO}$ для фторидів CaF_2, SrF_2 та BaF_2. Визначені довжини термалізації (55, 70, 80 нм) узгоджуються з теоретичними оцінками довжини термалізації фотоелектронів [34, 79]. Що стосується довжини вільного пробігу у випадку збудження рентґенівськими квантами з енергією 40 кВ, то вона складає ~30 нм згідно універсальної кривої для електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3). При збільшенні енергії рентґенівських квантів, довжина вільного пробігу фотоелектрона зростатиме і може перевищуватиме розмір наночастинки у кілька разів, однак величина даного параметру не повинна впливати на інтенсивність люмінесценції.

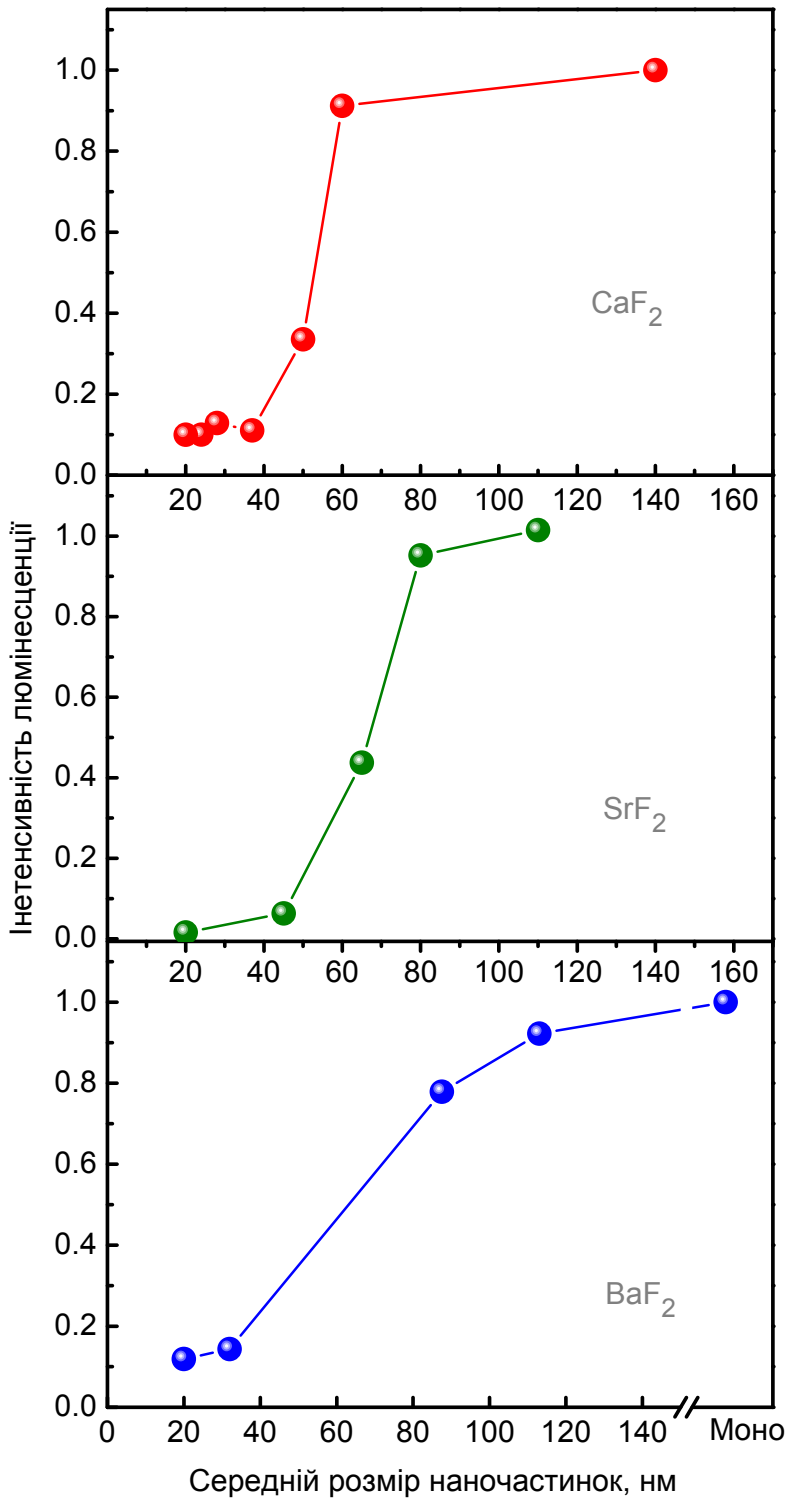


Рис. 5.15. Залежності інтенсивності рентґенолюмінесценції АЛЕ від розмірів для наночастинок CaF_2, SrF_2 та BaF_2. $T = 300$ K.

Таблиця 5.1. Експериментальні оцінки довжини термалізація фотоелектрона для наночастинок CaF_2, SrF_2 та BaF_2.

Кристал	l_{therm}**, нм**	$\hbar\Omega_{LO}$, еВ
CaF_2	55	0.0574 [132]
SrF_2	70	0.0464 [132]
BaF_2	80	0.0404 [132]

Таким чином, підсумовуючи дослідження представлені у даній дисертаційній роботі, можна стверджувати, що основною і найбільш значущою причиною гасіння люмінесценції буде саме вилітання електронів за межі наночастинки внаслідок перевищення довжини термалізації електрона розміру наночастинки. Підтвердити цей факт, а також візуалізувати електрони, які покидають наночастинки, можна, помістивши наночастинки у середовище, яке певним чином чутливе до появи електронів. Таким середовищем можуть пластмасові сцинтилятори, люмінесценція яких інтенсивно збуджується електронами [133, 134, 135]. Помістивши наночастинки у полістирольні матриці можна не лише візуалізувати емісію електронів з наночастинок, але також використати те, що здавалося б є недоліком малих наночастинок, для покращення світлового виходу пластмасових сцинтиляторів у випадку реєстрації низькоенергетичних рентґенівських променів та гама квантів. Такі композитні матеріали можуть бути об’єктами подальшого вивчення з точки зору перспективних сцинтиляційних матеріалів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Встановлено закономірності випромінювальної релаксації АЛЕ у випадку зона-зонних збуджень, на ділянці фотонного помноження в наночастинках BaF_2. Підтверджено, що саме співвідношення між довжиною термалізації фотоелектрона та розміром наночастинки BaF_2 є визначальним для інтенсивності люмінесценції АЛЕ. Оцінено критичні розміри наночастинок, за яких відбувається значне падіння інтенсивності люмінесценції АЛЕ. Ці розміри можна вважати такими, що є тотожними довжині термалізації фотоелектрона.
2. Інтенсивність випромінювальних остовно-валентних переходів у BaF_2 (225 нм) набагато слабше залежить від розміру наночастинок порівняно з інтенсивністю люмінесценції АЛЕ. 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 $l_{ch} \sim 1.5–7.0$ нм, що менше, ніж розміри наночастинки.
3. Встановлено, що кінетика загасання рентґенолюмінесценції АЛЕ при переході від мікро до нано частинок зміняється не суттєво від 620 нс до 520 нс, натомість інтенсивність свічення зменшується майже на порядок. Цей результат, як і у випадку залежності інтенсивності люмінесценції АЛЕ для CaF_2 та SrF_2 від розмірів наночастинок, підвереджує причину гасіння люмінесценції в результаті вилітання фотоелектронів за межі наночастинки. За залежністю інтенсивності люмінесценції АЛЕ від розмірів наночастинок визначено довжину термалізації електрона в BaF_2 як 80 нм.
4. Із особливості спектрів домішкової рекомбінаційної люмінесценції в наночастинках $BaF_2:Eu^{3+}$ виявлено співіснування Eu^{3+} центрів O_h- та C_{3v}-симетрії. У випадку збудження квантами з енергією $h\nu > E_g$

основними випромінюючими центрами є O_h-центри європію, а для $hv < E_g$ випромінюють 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 $hv > E_g$ спадає, і домінуючою виявляється люмінесценція зумовлена перенесенням заряду від йонів кисню до йонів європію, яка збуджується при енергіях $hv < E_g$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

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

1. Методом хімічного осадження синтезовано наночастинки MeF_2 (Me = Ca, Sr, Ba) та MeF_2:Ln (Ln = Eu^{2+}, Eu^{3+}, Ce^{3+}) кубічної сингонії з *Fm*-3*m* просторовою групою та середніми розмірами 20–140 нм. Визначено люмінесцентні параметри взаємодії високоенергетичного збудження за умови просторового обмеження для наночастинки MeF_2 та MeF_2: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 наночастинки. Показано, що у випадку, коли просторові параметри релаксаційних процесів перевершують розміри наночастинки, фотоелектрони та термалізовані електрони виходять за межі наночастинки, суттєво зменшуючи інтенсивність рекомбінаційного процесу.
3. Виявлено залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинки MeF_2 та MeF_2: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 наночастинки 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 наночастинки. 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 $l_{ch} \sim 1.5–7.0$ нм, що значно менше від розміру наночастинки.

5. Виявлено відносну стабільність інтенсивності домішкової люмінесценції MeF_2: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 $h\nu < E_g$ – європієві центри O_h та C_{4v}-симетрії для

$CaF_2:Eu^{3+}$ та O_h- та C_{3v}-симетрії для $BaF_2:Eu^{3+}$. 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 $hv > E_g$ спадає і домінувальною стає люмінесценція, зумовлена перенесенням заряду від йонів кисню до йонів європію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Vistovskyy V.V. Luminescence Peculiarities of CaF_2 Nanoparticles upon the High-Energy Excitation [Електронний ресурс] / V.V. Vistovskyy, 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] Vistovskyy V.V. Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles / V.V. Vistovskyy, 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] Жишкович А. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2 / Андрій Жишкович, Світозар Серкез // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА–2012, 19–22 квітня 2012: Тези доповідей. - Львів, Україна, 2012. - С14.

[4] Vistovskyy V.V. Intrinsic Luminescence Peculiarities in CaF_2 Nanoparticles upon the High-Energy Excitation / V.V. Vistovskyy, 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 (LUMDETR 2012), September 10-14, 2012: Book of Abstracts. – Halle (Saale), Germany, 2012. – O-Thu-19.

[5] Вистовский В.В. Особенности собственной люминесценции наночастиц CaF_2 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.

[6] Zhyshkovych A.V. Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2, $CaF_2:Eu^{2+}$ and $CaF_2:Eu^{3+}$ nanoparticles at high energy excitation / A.V. Zhyshkovych, V.V. Vistovskyy, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovskii // Functional materials. – 2014. – Vol. 21, No. 1. – P. 10–14

[7] Жишкович А. Рекомбінаційна домішкова люмінесценція наночастинок $BaF_2:Eu^{3+}$ / А.В. Жишкович, В.В. Вістовський1, 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] Zhyshkovych A. The luminescence properties of $CaF_2:Eu^{3+}$ nanoparticles / A. Zhyshkovych, V. Vistovskyy, 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.

[9] Zhyshkovych A. The luminescence of $CaF_2:Eu^{3+}$ nanoparticles / A. Zhyshkovych, V. Vistovskyy, N. Mitina, A. Zaichenko, T. Shalapska, A. Gektin, A. Voloshinovskii // International conference "Functional materials and nanothechnologies-2013" (FM&NT2013), April 21–24, 2013: Book of Abstracts. – Tartu, Estonia, 2013 – P. 106.

[10] Булик Л.-І. Люмінесценція наночастинок $CaF_2:Eu^{3+}$/ Лев-Іван Булик, Андрій Жишкович // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2013, 15-17 травня 2013: Тези доповідей. - Львів, Україна, 2013. – В8.

[11] Vistovskyy V. Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2, CaF_2-Eu^{2+} and CaF_2-Eu^{3+} nanoparticles / Vitaliy Vistovskyy, Andriy Zhyshkovych, Nataliya Mitina, Alexander Zaichenko, Alexander Gektin, Andrey Vasil'ev, Anatoliy 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.

[12] Vistovskyy V. Instric and impurity luminescence of CaF_2, $CaF_2:Eu^{2+}$, $CaF_2:Eu^{3+}$ nanoparticles at high energy excitation / V.V. Vistovskyy, 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.

[13] Zhyshkovych A. Luminescence Processes in SrF_2 Nanoparticles / Zhyshkovych A.V., Vistovskyy V.V., Bulyk L.-I.I., Pashuk I.P., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Voloshinovskii A.S. // VI INTERNATIONAL CONFERENCE "Physics of Disordered Systems" (PSD-2013), October 14-16, 2013: Book of Abstracts. – Lviv, Ukraine, 2013 – C. 160.

[14] Voloshinovskii A. Electronic excitations in fluoride nanoparticles / A.S. Voloshinovskii, V.V. Vistovskyy, 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.

[15] Vistovskyy V. Luminescence decay and electron thermalization length in CaF_2, SrF_2 and BaF_2 nanocrystals / V.V. Vistovskyy, Ya.M. Chornodolskyy, 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

[16] Vistovskyy V.V. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles / V.V. Vistovskyy, A.V. Zhyshkovych, Ya. M. Chornodolskyy, 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.

[17] Vistovskyy V.V. The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation / V.V. Vistovskyy, A.V. Zhyshkovych, O.O. Halyatkin, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, P.A. Rodnyi, A.N. Vasil'ev, A.V. Gektin, and A.S. Voloshinovskii // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 054308–054313.

[18] Жишкович А. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2 / Андрій Жишкович // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики: ЕВРИКА-2013, 15-17 травня 2013: Тези доповідей. - Львів, Україна, 2013. – В1.

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

[20] Чорнодольський Я. Визначення довжини термалізації електронів у кристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2 / Я. Чорнодольський, В. Вістовський, А. Жишкович, С. Сиротюк, О. Гектін, А. Васільєв, А. Волошиновський // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2013. – Вип. 48. – С. 120–129.

[21] Lecoq P. Inorganic Scintillators for Detector Systems: Physical Principles and Crystal Engineering / P. Lecoq, A. Annenkov, A. Gektin [et al.] // Springer. – 2010. – 251 p.

[22] Кудряшов Ю.Б. Основы радиационной биофизики / Кудряшов Ю.Б., Беренфельд Б.С. // М.: Изд-во Московского университета, 1982. – 304 с.

[23] Nikl M. Scintillation detectors for x-rays / Martin Nikl // Meas. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 17. – P. R37-R54

[24] Vasil'ev A. Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure / Fifth Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT99), Moscow, 2000. – P. 43–52.

[25] Belsky A.N. Luminescence quenching as a probe for the local density of electronic excitations in insulators / A.N. Belsky, R.A. Glukhov, I.A. Kamenskikh [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1996. – Vol. 79. – P. 147–150.

[26] Эланго М.А. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука. – 1988. – 152 с.

[27] Васильев А. Н. Введение в спектроскопию твердого тела / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин // М.: Изд-во МГУ, 1987. – 191 с.

[28] Ritchie R.H. Electron slowing-down spectra in solids / Ritchie R.H., Tung C.J., An der son V.E., Ashley J.C. / Ritchie R.H. // Radiat. Research. – 1975. – Vol. 64. – P. 181–204.

[29] Васильев А.Н. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы / Васильев А.Н., Михайлин В.В. // М.: Университетская книга, 2010. – 238 с.

[30] Kikas A. Monte-Carlo simulation of the production of charge carriers in NaCl crystals by XUV irradiation / Kikas A., Elango M. // Phys. stat. sol.(b). – 1985. – Vol. 130, No. 1. – P. 211-218.

[31] Rothwarf A. Plasmon theory of electronhole pair production efficiency of cathode ray phosphors // J.Appl.Phys. – 1973. – Vol. 44. – P. 752–757.

[32] Батурицкий М.А. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом / Батурицкий М.А. // Пособие. - Мн.: МГЭУ им. А.Д. Сахарова. 2005. – 118 с.

[33] Belsky A. Estimation of the Electron Thermalization Length in Ionic Materials / A. Belsky, K. Ivanovskikh, A. Vasil'ev [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 4. – P. 3534–3538.

[34] Kirkin R. Recombination of correlated electron-hole pairs with account of hot capture with emission of optical phonons / R. Kirkin, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. – Vol. 59. – P. 2057–2064.

[35] Vasil'ev A. N. Multiscale Approach to Estimation of Scintillation Characteristics / Andrey N. Vasil'ev and Aleksandr V. Gektin // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 235 – 245.

[36] Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетике / Воробьев А.Х. // Учебное пособие − М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. − 98 с.

[37] Derenzo S.E. The quest for the ideal inorganic scintillator / S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintenberg // Nucl. Instr. and Meth. A – 2003. – Vol. 505. – P. 111–117.

[38] Blasse G. Luminescent Materials G. Blasse, B.C. Grabmaier / Springer-Verlag, Berlin – 1994 p.

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

[40] Williams R. T. The self-trapped exciton / R. T. Williams and K. S. Song // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – Vol.51. – P.679.

[41] Hayes W. H centres in alkaline-earth fluorides / W. Hayes, R.F. Lam-bourn, J.P. Stott // J.Phys.C. – 1974. – Vol. 7. – P. 2429–2433.

[42] Song K.S. Self-Trapped Excitons / K.S. Song, R.T. Williams // 2nd Edition, Springer, New York. – 1996 p.

[43] Radzhabov E. Time-resolved luminescence of oxygen-vacancy centres in alkaline-earth fluoride and barium fluorohalide crystals / E. Radzhabov // J.Phys.: Condens.Matter. – 1994. – Vol. 6. – P. 9807–9815.

[44] Волошиновський А.С. Випромінювальні остовно-валентні переходи в широкощілинних діелектричних кристалах : монографія / А.С. Волошиновський, П.О. Родний. – Львів : Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка. – 2004. – 200 с.

[45] C.W.E. van Eijk Cross-luminescence / C.W.E. van Eijk // Journal of Luminescence. – 1994. – Vol. 60–61. – P. 936–941.

[46] Родный П. А. Остовно-валентные переходы в широкозонных ионных кристаллах / Родный П. А. // Физика твердого тела. – 1992. – Т. 34, вып. 7. – С. 1975–1997.

[47] Lempicki A. Fundamental limitations of scintillators / A. Lempicki, A.J. Wojtowicz // J. Lumin. – 1994. – Vol. 60–61. – P. 942–947.

[48] Rooney B.D. Calculating nonproportionality of scintillator photon response using measured electron response data / B.D Rooney, J.D. Valentine // IEEE Nuclear Science Symposium and Conference Record. – 1996. – Vol. 2. – P. 734–738.

[49] Dorenbos P. Fundamental limitations in the performance of Ce^{3+} and Pr^{3+} and Eu^{2+} activated scintillators / P. Dorenbos // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – Vol. 57. – P. 1162–1167.

[50] Rodnyi P.A. Energy loss in inorganic scintillators / P.A. Rodnyi, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk // Phys.Stat.Sol.(b). – 1995. – Vol. 187. – P. 15–29.

[51] Dorenbos P. Light output and energy resolution of Ce^{3+}-doped scintillators / P. Dorenbos // Nucl. Instr. and Meth. A. – 2002. – Vol. 486. – P. 208–213.

[52] Henderson B. Imbusch G.F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids / Oxford : Clarendon Press, 1989. – 662 p.

[53] Broser V. Über die Anregung von Leuchtstoffen durch schnelle Korpuskularteilchen I / V. I. Broser, H. Kallmann // Zeitschrift für Naturforschung A. – 1947. – Vol. 2a. – P. 439–440.

[54] Marshall F.H. The Photomultiplier X-Ray Detector / Fitz-Hugh Marshall, J.W. Coltman and L. P. Hunter // Rev. Sci. Instr. – 1947. – Vol. 18. – P. 504–513.

[55] Coltman J.W. Some characteristics of the photo-multiplier radiation detector / Coltman J.W., Marshall F.H. // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 18. – P. 528.

[56] Moon R.J. Inorganic crystals for the detection of high energy particles and quanta / Robert J. Moon // Phys. Rev. –1948. – Vol. 73. – P. 1210.

[57] Kallmann H. Quantitative measurements with scintillation counters / Hartmut Kallmann // Phys. Rev. – 1949. – Vol. 75. – P. 623–626.

[58] Collins G.B. Detection of beta-rays by scintillations / Collins G.B., Hoyt R.C. // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73. – P. 1259–1260.

[59] Bell P.R. / The use of anthrance as a scintillation counter / Bell P.R. // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73. – P. 1405–1406.

[60] Kallmann H. Scintillation counting with solutions / Kallmann H. // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 78. – P. 621–622.

[61] Kallmann H. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids) / Kallmann H., Furst M. // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 79. – P. 857–870.

[62] Kallmann H. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids) Part II / Kallmann H., Furst M. // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 81. – P. 853–864.

[63] Kallmann H. Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids) Part III / Kallmann H., Furst M. // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 85. – P. 816–825.

[64] Reynolds G.T. Noble gas scintillation under electron excitation / Reynolds G.T. // Nucleonics. – 1950. – Vol. 6. – P. 488–489.

[65] Swank R.K. Recent advances in theory of scintillation phosphors / Swank R.K. // Nucleonics. – 1954. – Vol. 12. – P. 14–22.

[66] Schorr M.G. Solid non-crystalline scintillation phosphors / Marvin G. Schorr and Franklin L. Torney // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 80. – P. 474–475.

[67] Hofstadter R. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals / Robert Hofstadter // Phys. Rev. – 1949. – Vol. 75. – P. 796–810.

[68] Britwich G. Scintillation and Kinetic Parameters of $PbWO_4$ Scintillators / G. Britwich, S. Burachas, Yu. Kuptsov [et al.] // Nuclear Science, IEEE Transactions on. – 1997. – Vol. 44. – P. 534–537.

[69] The physics of medical imaging, edited by S. Webb, IOP Publishing Ltd. – 1988. – 640 p.

[70] Scintillator Requirements for Medical Imaging [Електронний ресурс] / William W. Moses // Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720 USA. – Режим доступу до журналу:

http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds.pdf

[71] William W. M. Photodetectors for Nuclear Medical Imaging / William W. Moses // Nucl Instrum Methods Phys Res A. – 2009. – Vol. 610. – P. 11–15.

[72] Bushberg J. T. The Essential Physics of Medical Imaging/ Jerrold T. Bushberg, J. Anthony Seibert, Edwin M. Leidholdt Jr, and John M. Boone // 3rd Edition, Lippincott Williams & Wilkins. – 2011. – 1048 p.

[73] Ellis D.V. Well Logging for Earth Scientists / D.V. Ellis, J.M. Singer. // 2nd Edition, Springer, Berlin. – 2007. – 699 p.

[74] Сковородников И.Г. Геофизические исследования скважин / Учебное пособие. 3-е издание, переработанное и дополненное. – Екатеринбург: Институт испытаний и сертификации минерального сырья. – 2009. – 471с.

[75] Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / Гусев А.И. – Екатеринбург: УрО РАН. – 1998. – 198 с..

[76] Dujardin Ch. Luminescence and Scintillation Properties at the Nanoscale / Ch. Dujardin, D. Amans, A. Belsky [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2010. – Vol. 57. – P. 1348–1354.

[77] Jacobsohn L. G. Fluoride Nanoscintillators / L. G. Jacobsohn, K. B. Sprinkle, S. A. Roberts [et al.] // J. Nanomater. – 2011, P. 523638.

[78] Sergeev G.M. Nanochemistry / G.B. Sergeev – Amsterdam : Elsevier. 2006. – 262 p.

[79] Bizarri G. An analyticalmodel of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates / G. Bizarri, W. W. Moses, J. Singh [et al.] J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 044507–044522.

[80] Лущик Ч. Б. Распад электроных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах / Ч. Лущик, А. Лущик – М.: Наука, 1989. – 263 с.

[81] Tahvildari K. CaF_2 nanoparticles: Synthesis and characterization / K. Tahvildari, M. Esmaeili pour, Sh. Ghammamy, H. Nabipour // Int.J.Nano Dim. – 2011. – Vol. 2. – P. 269–273.

[82] Lv Yanfei Synthesis of barium fluoride nanoparticles by precipitation in ethanol–aqueous mixed solvents / Yanfei Lv, Xijun Wu, Daxiong Wu [et al.] // Powder Technol. – 2007. – Vol. 173. – P. 174–178.

[83] STOE WinXPOW, version 3.03. Stoe & Cie GmbH. Darmstadt, Germany, 2010.

[84] Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows (version 2.4). – Berlin , Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.

[85] Roisnel T. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis / T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal // Mater. Sci. Forum. – 2001. – Vol. 378–381. – P. 118–123.

[86] de Keijser Th. H. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening / Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels // J. Appl. Cryst. – 1982. – Vol. 15. – P. 308–314.

[87] Zimmerer G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / Zimmerer G. // Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 859–864.

[88] Zhurakovskii A.P. Luminescence of AH crystals on excitation by ultrasoft X-ray synchrotron radiation / A.P. Zhurakovskii // Nucl. Instr. Meth. A. – 1987. – Vol. 261. – P. 144–147.

[89] McKigney E. A. Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy / E. A. McKigney, R. E. Del Sesto, L. G. Jacobsohn [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2007. – Vol. 579. – P. 15–18.

[90] Klassen N. Essential improvement of scintillation parameters in composites from nanocrystalline dielectrics and organic phosphors / N. Klassen, V. Kedrov, S. Shmurak [et al.] // 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications SCINT 2011, September 12–16, 2011: Book of Abstracts. - Giessen, Germany, 2011 – P. 1.3.

[91] Srinivas P. Nanomedicine – The role of newer drug delivery technologies in cancer / P. Srinivas, G. Mounika // Int.J.Nano Dim. – 2011. – Vol. 2. – P. 1–15.

[92] Morgan Y.M. Nanoscintillator Conjugates as Photodynamic Therapy-Based Radiosensitizers: Calculation of Required Physical Parameters / Nicole Y. Morgan, Gabriela Kramer-Marek, Paul D. Smith [et al.] // Radiation Research. – 2009. – Vol. 17. – P. 236–244.

[93] Ganachaud J. P. Theoretical study of the secondary electron emission of insulating targets / J. P. Ganachaud and A. Mokrani // Surf. Sci. – 1995. – Vol. 334. – P. 329–341.

[94] Fedorov N. Quenching of excitonic luminescence of alkaline earth fluorides excited by VUV harmonics of femtosecond laser / N. Fedorov, A.Belsky, E.Constant [et al.] // J. of Lumin. – 2009. – Vol. 129. – P. 1813–1816.

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

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

[97] Rubloff G.W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals / Rubloff G.W. // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 662.

[98] Williams R. T. Reflectance, fluorescence yield, and photoelectron spectroscopy of CaF_2 in the 10 to 100 eV range / R. T. Williams, D. J. Nagel et M. N. Kabler // Journal De Physique. – 1980. – Vol. 41. – P. 439–442.

[99] Ivleva L. Reflectivity and luminescence of $SrWO_4$, $SrMoO_4$ and $CaMoO_4$ [Електронний ресурс] / L. Ivleva, V. Kolobanov, V. Mikhailin [et al.] // HASYLAB Annual report 2004. – Режим доступу до журналу: *http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2004_report/part1/contrib/42/12846.pdf*

[100] Dujardin C. Spectroscopic properties of CeF_3 and LuF_3:Ce^{3+} thin films grown by molecular beam epitaxy / Dujardin C., Pedrini C., Garnier N [et al.] // Optical Materials. – 2001. – Vol. 16. – P. 69–76.

[101] Voloshinovskii A. Luminescence of $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in a CsCl crystal under high-energy excitation / A. Voloshinovskii, A. Gloskovsky, S. Zazubovich, and G. Zimmerer // Phys. Status Solidi B. – 2001. – Vol. 225. – P. 257–264.

[102] Никитинская Т. Кинетика люминесценции фторидов кальция и стронция при возбуждении рентгеновскими импульсами малой длительности / Т.И.Никитинская, П.А.Родный, С.Б.Михрин // Оптика и Спектроск. –1975. – Вып. 39. – С. 411–413.

[103] Mikhailik V. Scintillation properties of pure CaF_2 / V.B. Mikhailik, H. Kraus, J. Imber, D. Wahl // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A. – 2006. – Vol. 566. – P. 522–525.

[104] Gedam S. C. Eu^{2+} and Ce^{3+} emission in sulphate based phosphors / S. C. Gedam, S. J. Dhoble, S. V. Moharil // J. of Lumin. – 2008. – Vol. 128. – P. 1–6.

[105] Werts M. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu3+ in luminescent lanthanide complexes / Werts M.H.V., Jukes R.T.F., Verhoeven J.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4. – P. 1542–1548.

[106] Ghosh S. Bright white light emitting Eu and Tb co-doped monodisperse In_2O_3 nanocrystals / Sirshendu Ghosh, Kajari Das, Godhuli Sinha [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2013. – Vol. 1. P. 5557–5566.

[107] Jacobsohn L. G. Preparation and characterization of rare earth doped fluoride nanoparticles / Luiz G. Jacobsohn, Courtney J. Kucera, Tiffany L. James [et al.] // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 2053–2068.

[108] Myasnikova A. Ab Initio Calculation of Charge-Transfer Absorption in CaF_2 and SrF_2 Crystals With Eu^{3+} and Yb^{3+} Impurities / Alexandra Myasnikova, Evgeny Radzhabov, and Andrey Mysovsky // Nuclear Science, IEEE Transactions on. – 2010. – Vol. 57. – P. 1193–1195.

[109] Rodnyi P.A. Europium Luminescence in Fluorite upon High-Energy Excitation / P.A.Rodnyi, A.Kh.Khandro, A.S.Voloshinovskii and G.B.Stryganyuk // Opt. and Spectr. – 2007. – Vol. 103. – P. 568–572.

[110] Radzhabov E. Charge-transfer bands in alkaline-earth fluoride crystals doped by Eu^{3+} or Yb^{3+} ions / E. Radzhabov, A. Nepomnyaschikh // Solid State Communications. – 2008. – Vol. 146. – P. 376–379.

[111] Jouart J.P. A spectroscopic study of Eu^{3+} centres in SrF_2 using a site-selective excitation technique / Jouart J.P., Bissieux C., Mary G. and Egee M. // Phys.C: Solid State Phys. – 1985. – Vol. 18. – P. 1539–1552.

[112] Hamers R.J. Defect chemistry in CaF_2:Eu^{3+} / R.J. Hamers, J.R. Wietfeld, J.C. Wright // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 77. – P. 683–692.

[113] Amster R.L. Spectroscopic Identification of Europium-Oxygen Complexes in Calcium Fluoride / R.L. Amster and C.S. Wiggins // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116. – P. 68–73.

[114] Shendrik R. Scintillation properties of pure and Ce^{3+}-doped SrF_2 crystals / R. Shendrik, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh, // Radiation measurements. – 2013. – V.56 – P.58–61.

[115] Roman Shendrik Absolute Light Yield Measurements on SrF_2 and BaF_2 Doped With Rare Earth Ions / Roman Shendrik, Evgeny Radzhabov // Nuclear Science, IEEE Transactions on. – 2014. –Vol. 61. – P. 406 – 410.

[116] Malyy T. S. Recombination luminescence of $LaPO_4$-Eu and $LaPO_4$-Pr nanoparticles / T. S. Malyy, V. V. Vistovskyy, Z. A. Khapko, A. S. Pushak, N. E. Mitina, A. S. Zaichenko, A. V. Gektin, and A. S. Voloshinovskii // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113. – P. 224305–224312.

[117] Pankratov V. $LaPO_4$:Ce,Tb and YVO_4:Eu nanophosphors: Luminescence studies in the vacuum ultraviolet spectral range / V. Pankratov, A. I. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, and C. Feldmann. // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – P. 053522–053529.

[118] Shendrik R. Scintillation properties of pure and Ce^{3+}-doped SrF_2 crystals / R. Shendrik, E. Radzhabov, A. Nepomnyashchikh // 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-Mon-10.

[119] Mercier B. Effect of the quantum confinement on the luminescent properties of sesquioxydes / B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux [et al.] // J. Lumin. – 2007. – Vol. 122–123. – P. 756–758.

[120] Mercier B. Quantum confinement effect on Gd2O3 clusters / B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin [et al.] // J. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 126. – P. 044507–0445014.

[121] Vasil'ev A. N. Impact production of secondary electronic excitations in insulators: Multiple-parabolic-branch band model / A. N. Vasil'ev, Y. Fang, and V. V. Mikhailin // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60. – P. 5340–5347.

[122] Campbell L.W. Excited state electronic properties of sodium iodide and cesium iodide / L.W. Campbell, F. Gao // J. of Lumin. – 2013. – Vol. 137. – P. 121–131.

[123] Syrotyuk S.V. Electronic energy band parameters of CsCl evaluated on core Bloch states and plane waves / S.V. Syrotyuk, Y. M. Chornodolskyy, G.B. Stryganyuk [et al.] // Radiat. Meas. – 2007. – Vol. 42. – P. 723–726.

[124] Ikeda T. Electronic Structure of Alkaline-Earth Fluorides Studied by Model Clusters. II. Auger-Free Luminescence / T. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Ohmura [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 66. – P. 1079–1087.

[125] Itoh M. Core-hole migration and relaxation effect in alkali halide excited by synchrotron radiation // M. Itoh, N. Ohno, and S. Hashimoto // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 69. – 3. 1133–1136.

[126] Terekhin M. A. Effect of quenching processes on the decay of fast luminescence from barium fluoride excited by VUV synchrotron radiation / M. A. Terekhin, A. N. Vasil'ev, M. Kamada [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 3117–3121.

[127] Wang Z. Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators / Z. Wang, Y. Xie, L. W. Campbell [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 014906–014916.

[128] Wells J.-P. R. Polarized laser selective excitation and Zeeman infrared absorption of C_{4v} and C_{3v} symmetry centers in Eu^{3+}-doped CaF_2, SrF_2, and BaF_2 crystals / Jon-Paul R. Wells and Roger J. Reeves // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 035102–035112.

[129] Chen D. Q. Nanocrystallization of lanthanide trifluoride in an aluminosilicate glass matrix: dimorphism and rare earth partition / Chen D. Q., Yu Y. L., Huang P. and Wang Y. S. // CrystEngCommun. – 2009 – Vol. 11, P. 1686–1690.

[130] Chen D. Q. Optical spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} doped glass ceramics containing $LiYbF_4$ nanocrystals / Chen D. Q., Yu Y. L., Huang P. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94. – P. 041909–041912.

[131] Gérard I. Investigation of charge transfer $O^{2-} \rightarrow Ln^{3+}$ and $F^{-} \rightarrow Ln^{3+}$ in LaF_3:(Ln^{3+}, O^{2-}) and YF_3:(Ln^{3+}, O^{2-}) systems / I. Gérard, J.C. Krupa, E. Simoni, P. Martin. // J. Alloys Comp. – 1994. – Vol. 207/208. – P. 120–127.

[132] Richman I. Longitudinal Optical Phonons in CaF_2, SrF_2, and BaF_2 / Isaac Richman // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 41. P. 2836–2837.

[133] Shmurak S. Z. Spectroscopy of composite scintillators / S. Z. Shmurak, V. V. Kedrov, N. V. Klassen, and O. A. Shakhrai // Physics of the Solid State – 2012. – Vol. 54. P. 2266–2276.

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

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

Вважаю своїм приємним обов'язком висловити щиру подяку науковому керівнику дисертаційної роботи, доктору фізико-математичних наук, завідувачу кафедри експериментальної фізики, професору ***Волошиновському Анатолію Степановичу*** *за цінні наукові поради, настанови, турботу та всебічну підтримку впродовж усього часу виконання роботи.*

У проведенні вимірювань та інформаційній підтримці висловлюю щиру подяку кандидату фізико-математичних наук, доценту ***Вістовському Віталію Володимировичу*** *та кандидату фізико-математичних наук, доценту* ***Пашуку Ігорю Петровичу*** *за постійну допомогу та консультації протягом всього часу написання роботи.*

Хочу також висловити щиру подяку молодим колегам: кандидату фізико-математичних наук, науковому співробітнику ***Шалапській Тетяні Антонівні,*** *кандидату фізико-математичних наук, науковому співробітнику* ***Малому Тарасу Сергійовичу,*** *кандидату фізико-математичних наук, доценту* ***Пушаку Андрію Степановичу*** *та аспіранту* ***Галяткіну Олександру Олександровичу*** *за допомогу на різних етапах виконання цієї роботи.*

За допомогу та підтримку при написанні дисертаційної роботи також висловлюю щиру подяку усім працівникам кафедри експериментальної фізики.

Андрій Жишкович