Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

Гектін О.В., Волошиновський А.С., Заіченко О.С.,
Вістовський В.В., Малий Т.С., Жишкович А.В.

РЕЛАКСАЦІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗБУДЖЕНЬ У НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛАХ

2018

Релаксація високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах – Харків: "ІСМА", 2018.– 216 стр.
ISBN 966-02-2555-5 (серія)
ISBN 978-966-02-8547-7

Монографія присвячена аналізу актуальної проблеми розробки нових люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалів на основі використання властивостей мікро- та наночастинок. Основна ціль – з'ясування особливостей процесів випромінювальної релаксації енергії збудження у наночастинках, що мають різні механізми рекомбінаційної люмінесценції. Представлено результати досліджень процесів релаксації високоенергетичного збудження в наночастинках різного хімічного складу, що виявляють екситонну, остово-валентну та домішкову люмінесценцію.

З'ясовано, що люмінесцентні властивості наночастинок суттєво залежать від їхніх розмірів. У випадку високоенергетичного збудження, окрім безвипромінювального розпаду збуджених станів унаслідок взаємодії з поверхневими дефектами, важливу роль у наночастинках малого розміру відіграють втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Такі параметри, як довжина вільного пробігу електрона, довжина термалізації електрона, розміри частинок, виявилися визначальними для розуміння залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції в нанорозмірних сцинтиляторах.

Для студентів, аспірантів, та наукових працівників, які спеціалізуються в галузі фізики твердого тіла, радіаційної фізики, люмінесцентного матеріалознавства

Головний редактор Б.В. Гриньов

Відповідальний секретар Є.В. Щербіна

Редколегія випуску О.В. Гектін, Н.В. Ширан, Ю.В. Малюкін

ISBN 966-02-2555-5 (серія)
ISBN 978-966-02-8547-7
© ІСМА 2018

ЗМІСТ

Вступ 5

Розділ 1
Власна люмінесценція
наночастинок CaF_2, SrF_2 та BaF_2 13

1.1. Механізм сцинтиляційного процесу
в об'ємних кристалах та виклики, зумовлені
просторовим обмеженням 13

1.2. Люмінесценція автолокалізованих екситонів
у кристалах CaF_2, SrF_2, BaF_2 21

1.3. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2. 23

1.4. Вплив розмірів на люмінесцентні властивості
наночастинок SrF_2 39

1.5. Люмінесценція наночастинок BaF_2 у випадку
фотозбудження 51

1.6. Остовно-валентна люмінесценція
наночастинок BaF_2 58

1.7. Люмінесцентно-кінетичні властивості
наночастинок BaF_2 у випадку
рентгенівського збудження. 69

1.8. Підсумок до розділу 1 74

Розділ 2
Домішкова люмінесценція наночастинок
$LnPO_4$–RE (Ln = La, Lu; RE = Eu, Pr, Ce). 77

2.1. Люмінесценція іонів європію
в наночастинках $LaPO_4$–Eu 79

2.2. Люмінесцентні властивості
наночастинок $LaPO_4$–Pr. 93

2.3. Сенсибілізована люмінесценція
у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce 111

2.4. Рентгенолюмінесценція наночастинок $LaPO_4$–RE (RE = Eu, Pr) 122

2.5. Особливості люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu 127

2.6. Люмінесценція іонів Pr^{3+} в наночастинках $LuPO_4$–Pr 133

2.7. Домішкова люмінесценція наночастинок $LuPO_4$–Ce 142

2.8. Люмінесцентні властивості та механізми трансформації енергії у наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce 150

2.9. Рекомбінаційна люмінесценція наночастинок $LuPO_4$–Ce, $LuPO_4$–Pr та $LuPO_4$–Eu у випадку рентгенівського збудження 155

2.10. Підсумок до розділу 2 159

Розділ 3
Моделювання залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру 162

3.1. Моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями 163

3.2. Розрахунок розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації 174

3.3. Моделювання залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок фторидів та фосфатів 178

3.4. Підсумок до розділу 3 184

Список використаних джерел 186

Додатки 204

ВСТУП

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

Особливо поширеними сьогодні є сцинтилятори на основі об'ємних неорганічних кристалів. Серед них виділяють такі: монокристал NaI–Tl, який має високий світловихід (41 тис. фотонів/МеВ [1]), проте порівняно малу швидкодію (тривалість сцинтиляції – 230 нс); сцинтилятор на основі монокристала ортосилікату лютецію, активованого церієм – Lu_2SiO_5–Ce, який має світловихід 26000 фотонів/МеВ [2], коротку тривалість сцинтиляційних імпульсів (40 нс), однак технологія його отримання є складною і дорогою. Окремо виділимо нещодавно розроблені сцинтиляційні кристали типу $LaCl_3$–Ce, $LaBr_3$–Ce, LuI_3–Ce з рекордними сцинтиляційними параметрами для неорганічних сцинтиляторів: світловий вихід є у межах 49–98 тис. фотонів/МеВ [3–5], енергетичне розділення сягає $4{,}5 \pm 0{,}5\%$, а тривалість сцинтиляційного імпульсу ~ 24 нс. Останнім часом значну увагу приділяють монокристалам галоїдів лужноземельних металів типу MeX_2, ($Me =$ Ca, Sr, Ba; $X =$ Cl, Br, I), активованих іонами Eu^{2+}, які виявляють надвисокий світловихід. Наприклад, світловихід SrI_2–Eu перевищує 100 тис. фотонів/МеВ [6].

Значно поширене також використання пластмасових сцинтиляторів на основі полістиролу або полівінілтолуолу, які демонструють високий світловихід і короткі (порядку одиниць наносекунд) тривалості сцинтиляційних імпульсів. Однак вони виявляють низьку ефективність щодо реєстрації гамма-квантів і рентгенівського випромінювання через низький коефіцієнт поглинання. Цю проблему частково вирішують завдяки збільшенню Z_{eff} полістирольної матриці введенням металоорганічних комплексів, що містять елементи важких металів. Проте неузгодженість показників заломлення металокомплексів і полімерної матриці створює дефектний інтерфейс на межі наповнювач–полімерна матриця, що призводить до зменшення прозорості композитного матеріалу і обмежує концентрацію наповнювачів. Крім того, енергія збуджених станів металоорганічних комплексів часто є меншою, ніж енергія збудження полімерних молекулярних комплексів. Це погіршує передавання енергії з металоорганічних комплексів до полімерної матриці [7]. Альтернативним способом підвищення ефективності полімерних сцинтиляційних матеріалів є розробка композитних матеріалів на основі полімерних матриць, наповнених неорганічними наночастинками.

Перспективним напрямом є використання сцинтиляційних наночастинок для підвищення ефективності радіотерапії. Уведення неорганічних наночастинок, що містять важкі елементи, у патологічні тканини дає змогу збільшити ефективність поглинання рентгенівського випромінювання, що призведе до зменшення необхідних доз опромінення та кращої локалізації променевої дії. Завдяки можливості перетворювати високоенергетичне випромінювання в кванти ультрафіолетового чи видимого діапазону спектра сцинтиляційні наночастинки можуть бути як самостійними засобами знищення патологічних утворень, так і перетворювачами випромінювання, збуджуючи органічні фотосенсибілізатори синглетного кисню [8].

Нанорозмірні об'єкти мають низку фізико-хімічних властивостей, які суттєво відрізняють їх від об'ємних аналогів. Для наночастинок характерні прояви квантово-розмірних ефектів [9], інтерфе-

ренція когерентних збуджень [10], явище суперлюмінесценції [11] та скорочення часів релаксації екситонної люмінесценції [12]. Ці особливості, а саме – одночасне збільшення інтенсивності люмінесценції та скорочення часів загасання, є актуальними для створення наносцинтиляторів або нанокомпозитів на основі наночастинок. Однак здебільшого інформація про випромінювальну релаксацію таких об'єктів відома у випадку збудження в області створення вільних екситонів. Досліджень квантово-розмірних ефектів у наночастинках у разі збудження в області зона-зонних переходів або ж перебігу рекомбінаційних процесів у випадку власної люмінесценції та за участю домішкових станів практично нема.

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

В останнє десятиліття значну увагу вчених засереджено на дослідженні люмінесцентних властивостей нанорозмірних матеріалів. Це зумовлено як новими фізичними явищами, які виявляють наночастинки, так і перспективами їх практичного використання. Найвідомішим новим явищем, яке відкрито під час дослідження властивостей наночастинок, є квантово-розмірний ефект. Найвідомішими матеріалами, для яких спостерігають квантово-розмірний ефект, є наночастинки CdSe [13], CdS [14], ZnO [15], CuBr [16], нанокристали кремнію [17]. Залежність оптичних та люмінесцентних параметрів нанокристалів від їхнього розміру відкриває нові можливості для розробки матеріалів із наперед заданими властивостями. Зазначимо, що квантово-розмірний ефект виявлено для напівпровідникових матеріалів, в яких радіус екситона є досить великим і може збігатися із розміром наночастинки, що є умовою для спостереження цього ефекту.

Інше важливе для люмінесцентного матеріалознавства фізичне явище притаманне наночастинкам – поверхневий плазмонний резонанс, який властивий металічним наночастинкам. Металічні наночастинки, які самі зазвичай не володіють люмінесценцією, в області енергій плазмонного резонансу виявляють великі коефіцієнти поглинання світла. Це зумовлює їхнє можливе використання як компонент люмінесцентних комплексів типу «металічна наночастинка/люмінесцентна наночастинка», які внаслідок передачі енергії збудження від металічних наночастинок до люмінесцентного матеріалу, можуть виявляти плазмонне підсилення люмінесценції [18].

Поряд з напівпровідниковими наночастинками значну увагу привертають дослідження люмінесцентних властивостей наночастинок широкозонних діелектричних матеріалів. На сьогодні уже накопичено певний обсяг знань про особливості власної та домішкової люмінесценції діелектричних наночастинок. Серед основних виявлених особливостей наночастинок слід відзначити передусім вплив на їхню люмінесценцію співвідношення об'єм/поверхня. Поверхня зазвичай містить центри гасіння люмінесценції, взаємодія з якими і екситонів, і домішкових центрів призводить до зменшення квантового виходу люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок [19]. Інший ефект поверхні пов'язаний із тим, що домішкові люмінесцентні центри, які локалізовані поблизу поверхні наночастинок, можуть мати відмінну симетрію локального оточення від таких в об'ємі наночастинок [20], а отже і виявляти відмінну структуру спектрів люмінесценції.

Автори [19] відзначають також структурні ефекти, які впливають на особливості люмінесценції наночастинок. За умови зменшення розмірів наночастинок зростає вплив поверхневих сил, що може призводити до розупорядкування кристалічної ґратки, зокрема до неоднорідності відстаней між люмінесцентними центрами та їх лігандами. Це призводить до флуктуацій кристалічного поля у наночастинках. У спектрах люмінесценції це явище проявляється зазвичай у розширенні смуг люмінесценції за умови зменшення

розмірів наночастинок. Інший прояв даного явища полягає у змінах умов для концентраційного гасіння люмінесценції. Оскільки внаслідок флуктуацій кристалічного поля погіршуються умови для резонансної (мультипольної) передачі енергії збудження між люмінесцентними домішками, то поріг для появи гасіння у наночастинках може спостерігатися при вищих концентраціях порівняно із їхніми об'ємними аналогами [21].

Під час переходу до нанорозмірних люмінесцентних матеріалів простежується і низка інших ефектів, зокрема, сегрегація домішок на поверхні наночастинок, поява випромінювальних переходів не тільки із найнижчого, а й вищих збуджених станів та ін., однак основна частина робіт по дослідженню люмінесценції наночастинок є зосереджена на вивченні їхніх властивостей за умови збудження в області домішкового та екситонного поглинання. Особливості процесів релаксації енергії збудження під час поглинання фотоквантів із енергією достатньою для утворення вільних носіїв заряду, а також під час поглинання гамма- та рентгенівського випромінювання на сьогодні вивчені недостатньо. Водночас, низка можливих практичних застосувань люмінесцентних наночастинок потребує знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах.

Зупинимося ще на можливому практичному використанні люмінесцентних наночастинок. Передовсім люмінесцентні наночастинки, у тому числі квантові точки, є затребувані як маркери біологічних об'єктів. Традиційно для цієї мети використовують органічні люмінофори. Неорганічні люмінесцентні наночастинки по відношенню до них володіють низкою переваг: неорганічним частинкам значно меншою мірою притаманна фотодеградація; частинки є зручними носіями для створення систем цільової доставки, наприклад, ліків; на люмінесцентні властивості неорганічних наночастинок практично не впливає оточення чи біохімічні об'єкти іммобілізовані на ній та ін.

Сьогодні інтенсивно вивчається можливість застосування неорганічних люмінесцентних наночастинок для терапії патологічних

тканин. Тут зокрема розглядають два підходи – радіотерапію [22] та фотодинамічну терапію [23]. У першому підході для знищення патологічних клітин запропоновано використовувати рентгенівське випромінювання, однак, оскільки біологічна тканина володіє малим перерізом взаємодії з рентгенівськими квантами, то як поглиначі можуть бути використані неорганічні наночастинки, що містять елементи з великим Z. При цьому наночастинки повинні володіти люмінесценцією в ділянці ультрафіолету (200–300 нм). Якщо локалізувати такі наночастинки поряд із цільовими клітинами, то внаслідок ефективного поглинання рентгенівського випромінювання вони знищуватимуть навколишні біооб'єкти, оскільки їхня люмінесценція ультрафіолетового діапазону спектрально узгоджується з областю поглинання низки білків. Тобто люмінесцентні наночастинки можуть бути використані у медицині як наносцинтилятори.

У випадку застосування наночастинок для фотодинамічної терапії, де згубним для патологічних клітин фактором є синглетний кисень, який генерують з допомогою фотосенсибілізаторів (наприклад, порфірину), люмінесцентні наночастинки використовують для збудження фотосенсибілізаторів. Основною вимогою, яку висувають до наночастинок, є узгодження їхнього спектра люмінесценції з областю поглинання фотосенсибілізатора, зазвичай це червона область спектра. Для того, щоби застовувати фотодинамічну терапію для біотканини, що знаходиться на значній глибині, для збудження люмінесценції наночастинок ефективним є використання рентгенівського випромінювання, тобто наночастинки мають володіти інтенсивною рентгенолюмінесценцією.

Ще одне можливе практичне використання люмінесцентних наночастинок пов'язане з розробкою композитних полімерних сцинтиляторів. Значну перспективу вбачають у розробці матеріалів на основі полімерних матриць із вкрапленими неорганічними частинками. Таке вкраплення призводить до суттєвого зростання поглинання високоенергетичних квантів полімерним сцинтилятором. Тому останнім часом активізувалися дослідження полістирольного

сцинтилятора, наповненого неорганічними нано- чи мікрокристалами, які б володіли здатністю ефективно поглинати високоенергетичне випромінювання. Автори [24] вказують на можливість створення композитних сцинтиляторів на основі наночастинок LaF_3–Ce, вкраплених у полімер. Відомо також використання полістирольних матриць із вкрапленими частинками сполук гадолінію для покращення ефективності реєстрації теплових нейтронів [25, 26]. Поглинання теплових нейтронів гадолінієм продукує низькоенергетичні конверсійні електрони, Оже-електрони, рентгенівські та гамма-кванти з енергією від декількох еВ до МеВ. Це вторинне іонізуюче випромінювання поглинається полімерною сцинтиляційною матрицею і спричинює сцинтиляції значної інтенсивності. Повідомляється [27] про дослідження світловиходу полістирольних матриць із вкрапленими мікрокристалами у випадку рентгенівського збудження. Такі полімерні композити, наповнені неорганічними мікрокристалами, демонструють суттєве зростання інтенсивності люмінесценції полімерних сцинтиляторів зі збереженням часових параметрів полістиролу за умови збудження рентгенівськими квантами з енергією 130–150 кеВ.

Окремо варто акцентувати на проблемі прозорості композитних сцинтиляційних матеріалів. Унаслідок відмінності показників заломлення неорганічних частинок, які використовують як наповнення, та наявних органічних середовищ оптична прозорість отриманих композитів зазвичай є невисокою. Вищу прозорість отримують у композитах, наповнених наночастинками з розміром, значно меншим за довжину світлової хвилі, або використовуючи матеріали наночастинок та полімерного оточення з близькими показниками заломлення.

Описані вище можливі застосування люмінесцентних наночастинок потребують, щоби наночастинки володіли ефективною рентгенолюмінесценцією і мали якомога менші розміри. У випадку медико-біологічних застосувань малі розміри потрібні для того, щоб наночастинки (чи комплекси на їх основі) могли бути доставлені до цільових об’єктів, уведені в клітини чи прикріплені до мікро-

організмів. У випадку використання їх як компонент об'ємних композитних сцинтиляторів малий розмір наночастинок необхідний для мінімізації світлорозсіяння. Однак, як було зазначено, навіть за умови внутрішньоцентрового збудження люмінесценції її інтенсивність (квантовий вихід) зменшується за умови зменшення розміру наночастинок. Тому постають запитання: наскільки сумісними є ці дві вимоги – ефективна рентгенолюмінесценція і малий розмір? Якими будуть оптимальні розміри наночастинок для різних областей використання? Які матеріали слід використовувати для отримання наночастинок із якомога меншими розмірами, які б ще й зберігали інтенсивну люмінесценцію? Отримати деякі відповіді на поставлені запитання можуть дослідження залежностей інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок при використанні високоенергетичного синхротронного та рентгенівського збуджень.

У монографії представлено результати спільних досліджень науковців Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України (м. Харків), Львівського національного університету імені Івана Франка та Національного університету "Львівська політехніка" отримані завдяки проекту "Проведення фундаментальних досліджень щодо визначення властивостей нанодисперсних люмінесцентних матеріалів та механізмів їх еволюції під час комлектування в об'ємні зразки", який виконували в рамках Державної цільової науково-технічної програми "Нанотехнології та наноматеріали" на 2010–2014 роки.

ВЛАСНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК CaF_2, SrF_2 та BaF_2

1.1. Механізм сцинтиляційного процесу в об'ємних кристалах та виклики, зумовлені просторовим обмеженням

Особливості люмінесценції вільних екситонів добре вивчені у випадку напівпровідникових наночастинок: CdS, CdSe, ZnSe, CuI та ін. Для люмінесценції екситонів у нанорозмірних частинках характерним є прояв квантово-розмірного ефекту. Цей ефект виявляє себе за умови, що розміри екситону співмірні або менші за розміри наночастинки. За такої умови відстань між енергетичними рівнями зростає і відповідно смуги люмінесценції вільних екситонів зміщуються в бік високих енергій. Положення максимуму наночастинок CdS, CdSe, CdTe, InP, InAs, PbSe змінюється від 1 350 до 400 нм при зміні розмірів наночастинок від 10 до 2 нм. Ця обставина відкриває широкі перспективи модифікації спектрально люмінесцентних параметрів напівпровідникових матеріалів. Крім цього, у випадку додаткового квантування зростає енергія звя'зку екситонів, що підвищує їхню температурну стабільність.

Інша приваблива особливість люмінесценції наночастинок – можливість суттєвого скорочення часу випромінювальної релаксації та зростання інтенсивності екситонної люмінесценції. Вільні екситони, що виникають в об'ємних кристалах, швидко втрачають свою когерентність унаслідок розсіяння на фононах. Екситони, що виникли, через малі розміри наночастинок не встигають втратити своєї когерентності й інтерферують між собою. Подібно до ін-

терференції когерентних світлових пакетів тривалість імпульсу скорочується в N разів, а інтенсивність зростає в N^2. N (кількісь когерентних екситонів) у наночастинці може відповідати кількості атомів, що формують наночастинку. Якби в об'ємному монокристалі всі екситони були когерентні, то час випромінювальної релаксації становив би $\sim 10^{-30}$ с [28]. Такі зміни параметрів люмінесценції простежені у випадку наночастинок $CsPbCl_3$, вкраплених у матрицю CsCl [29, 30]. Час загасання люмінесції скорочувався з 500 пс у монокристалі до ~50 пс для наночастинки. З позицій взаємодії між когерентними станами пояснюють часові параметри люмінесценції локалізованих екситонів в ZnO–Ga [31].

Квантово-розмірний ефект, інтерференція когерентних екситонів суттєво покращують люмінесцентні параметри наночастинок з погляду їхнього використання як сцинтиляційних матеріалів. Адже у такому випадку одначасно вдається досягнути зростання інтенсивності люмінесцеції та скорочення тривалості люмінесцентного імпульсу. Для об'ємних кристалів ситуація є протилежною. Спроби скорочення сцинтиляційного імпульса супроводжуються зменшенням інтенсивності люмінесценції. Здавалось, що використання наночастинок з відзначеними особливостями свічення – зростання інтенсивності та скорочення тривалості люмінесцентного імпульсу – відкривають нові можливості для розробки швидкісних, ефективних сцинтиляційних матеріалів. Однак очікуваного прогресу від використання наночастинок як сцинтиляторів не вдалося досягнути. Не вникаючи у всі причини, зазначимо деякі особливості наночастинок, які можуть бути на заваді створення ефективних сцинтиляторів.

Одразу ж впадають в очі малі розміри наночастинок, що призводить до зменшення ефективності поглинанння іонізуючого випромінювання. Цей недолік можна би було подолати компактуванням великої кількості наночастинок у певних органічних чи неорганічних матрицях. Однак виникає нова проблема: як уникнути розсіяння світла на агрегатах наночастинок. Але це швидше технологічна проблема і вона вирішувана за рахунок відповідних технологічних підходів.

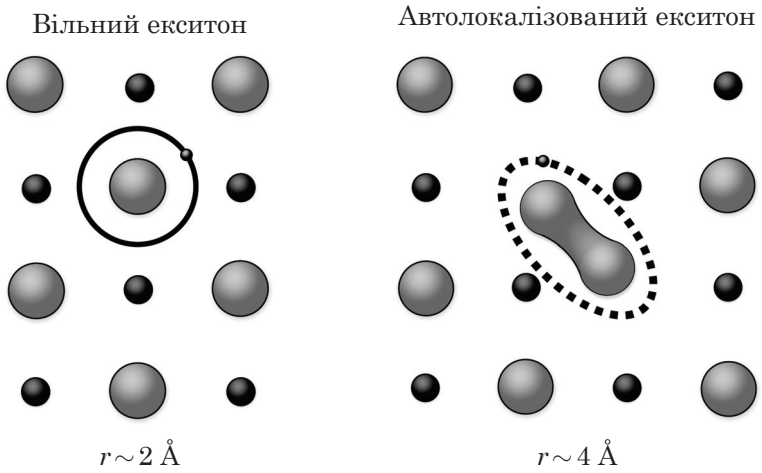


Рис. 1.1. Порівняння просторової структури та розмірів вільного та автолокалізованого екситонів у широкозонних діелектричних кристалах

Випромінювання сцинтиляторів у більшості випадків зумовлено люмінесценцією автолокалізованих екситонів (АЛЕ) чи рекомбінаційною домішковою люмінесценцією. Зазвичай конфігурація автолокалізованого екситону зіставляється з локалізованою діркою типу V_k-центра, що захопила електрон (рис. 1.1). Отже, розміри автолокалізованого екситону визначаються розмірами V_k-центра. У лужно-галоїдних кристалах V_k-центр утворюється внаслідок взаємодії та релаксації розташованих у найближчих вузлах ґратки діркового центра X^0 та іона галоїду X^-. Розміри утворення X_2^- не перевищують параметрів гратки. Так у KCl розмір Cl_2^--центра становить ~ 2 Å. Якщо врахувати, що розміри наночастинок для діелектричних кристалів є близько 10 нм, то відпадає можливість спостереження квантово-розмірного ефекту для кристалів з автолокалізованими екситонами. Розміри наночастинок (100 Å) значно перевершують розмір електронного збудження – 2 Å. Така різниця не передбачає спостереження квантово-розмірного ефекту.

Автолокалізований екситон за своєю природою є некогерентним збудженням, тому немає підстав для прояву інтерференції таких екситонів.

Перелічені особливості люмінесценції нівелюють переваги люмінесценції вільних екситонів у напівпровідникових кристалів щодо інтенсивності та швидкодії для їхнього використання під час розробки наносцинтиляторів.

Простежуємо також і зменшення інтенсивності наночастинок за рахунок взаємодії електронних збуджень із зростаючою кількістю поверхневих дефектів. Однак поза увагою залишаються втрати, що відбуваються в процесі релаксації та міграції високоенергетичних електронних збуджень у наночастинках, зокрема, на етапі вільного пробігу електронів чи їхньої термалізації. Щоб виявити можливу залежність цих втрат від розмірів наночастинок, варто розглянути механізм сцинтиляційного процесу в об'ємних матеріалах. Перебіг такого процесу з погляду часів, енергій, механізмів люмінесценції детально проаналізовано в працях [32, 33]. Спрощену схему цього процесу показано на рис. 1.2.

Високенергетичний квант поглинається сцинтилятором з утворенням високенергетичних електрона в зоні провідності та дірки в глибокій остовній зоні. Високоенергетичний електрон (фотоелектрон) втрачає свою енергію за рахунок непружного розсіяння на валентних електронах (рис. 1.2, етап *a*). При цьому валентний електрон переходить у зону провідності, утворюючи дірку у валентній зоні. Довжина пробігу електрона до зіткнення залежить від його початкової енергії. Цю відстань називають довжиною вільного пробігу електронів. Цей параметр є одним із визначальних у фотоелектронній спектроскопії. Теорія залежності довжини вільного пробігу електрона від його кінетичної енергії добре розроблена [34]. Оскільки на дану залежність майже не впливають параметри матеріалу, її називають універсальною кривою електрон-електронного розсіяння. Бачимо, що для фотоелектронів з енергією 30 кеВ довжина вільного пробігу становить близько 20 нм (рис. 1.3).

Для об'ємного кристала саме на етапі електрон-електронного розсіяння формується значна частина сцинтиляційного треку. З урахуванням енергії фотоелектрона, ширини забороненої зони, розміри трека можуть перевищувати десятки мікронів. Отже розмір

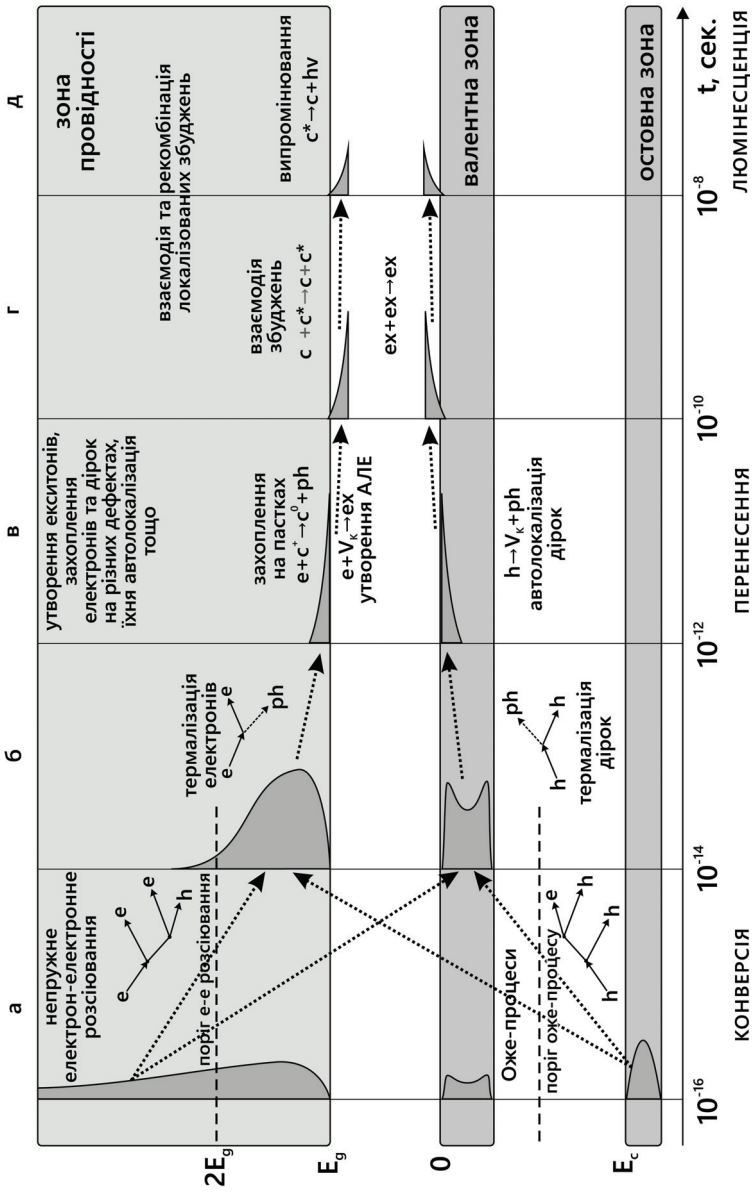


Рис. 1.2. Схема сцинтиляційного процесу в діелектричних матеріалах

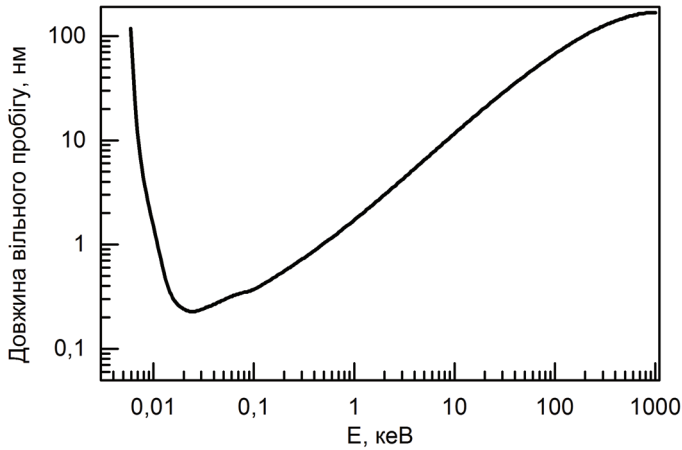


Рис. 1.3. Залежність довжини вільного пробігу електрона від його кінетичної енергії [35]

наночастинки стоїть перешкоджає дисипації енергії фотоелектрона в наночастинці.

На етапі електрон-електронного розсіяння за умови, що енергія фотоелектрона більша від ширини забороненої зони, реалізується помноження електронних збуджень [36]. Це випадок, коли поряд з первинною електрон-дірковою парою утворюється нова електрон-діркова пара чи екситон.

Процес обміну енергії фотоелектрона триває, аж поки його кінетична енергія стане меншою від ширини забороненої зони. Унаслідок багатьох актів розсіяння утворюється множина електронів з енергією, меншою від ширини забороненої зони. Такі електрони не здатні розсіюватися на валентних електронах і зазнають подальшої релаксації внаслідок електрон-фононної взаємодії. На етапі термалізації електрони релаксують до енергій, що відповідають температурі ґратки (рис. 1.2, етап *б*). За різними оцінками довжина шляху термалізації становить декілька десятків нанометрів [37]. Термалізовані електрони надалі локалізуються, захоплюються дефектам, центрами люмінесценції (рис. 1.2, етапи *в* та *г*), створюючи збуджені стани випромінювальних центрів.

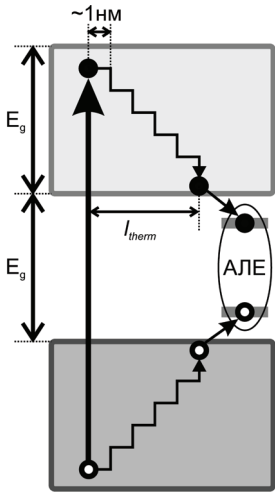


Рис. 1.4. Схематичне зображення термалізації електронів та дірок і утворення АЛЕ

Дірка глибоких остовних зон релаксує до валентної зони унаслідок рентгенівських емісійних чи безвипромінювальних Оже-переходів. Будучи у валентній зоні, дірка термалізується, утворюючи діркові центри типу V_k-центрів (вихідних для виникнення автолокалізованого екситону), локалізується на дефектах чи центрах випромінювання.

Маючи схему сцинтиляційного процесу, можна проаналізувати, який із згаданих процесів буде критичний до розмірів наночастинки. Довжина вільного пробігу в інтервалі енергій фотоелектрона від 30 до 300 кеВ може змінюватися в межах 2–40 нм. Отже, у наночастинках відповідних розмірів фотоелектрон може вийти за межі наночастинки і, відповідно, не дати вклад у люмінесцецію. Локалізація електронних збуджень на поверхні наночастинки або вихід електрона з наночастинок притаманні і процесу термалізації електрона. Тут знову частина електронів, ще не утворивши збудженого стану випромінювального центру, може зникнути безвипромінювально.

Можна грубо оцінити довжину термалізації електронів (рис. 1.4). Термалізація електронів відбувається за рахунок розсіяння енергії електронів на фононах. Шлях пробігу електрона між розсіяннями становить близько одиниць нанометрів. У такому випадку пробіг електрона з енергією 5 еВ при енергії фононів 0,1 еВ становитиме близько 50 нм. З урахуванням енергії фононів окисних та галоїдних сполук довжина термалізації в галоїдних сполуках мала би бути більшою. Отже, оскільки довжина шляху термалізації становить десятки нанометрів, то цей параметр взаємодії може бути також критичним для спостереження люмінесценції у наночастинках.

У твердих розчинах діелектричних кристалів за рахунок додаткового розсіяння на флуктуаціях хімічного складу композиції та появи фононів з енергією більшою, ніж властива для вихідних компонент, виникають умови для зменшення шляху термалізації і посилення стійкості люмінесценції щодо просторового обмеження [33].

При розсіюванні електронів чи поглинанні оптичних квантів з енергією більшою від ширини забороненої зони формуються генетично зв'язані або корельовані електрон-діркові пари чи екситони. Подальше їхнє існування визначатиметься відстанню між ними. Якщо кінетична енергія електрона буде менша за кулонівську енергію взаємодії електрон-дірка, то виникнуть умови для рекомбінації електрона з діркою з утворенням екситона з подальшою його випромінювальною анігіляцією. Характерна відстань між електроном та діркою, яка визначає умови взаємної рекомбінації, визначається так званим радіусом Онсагера (R_{Ons}). R_{Ons} – це максимальна відстань, на якій електростатична енергія взаємодії між генетично утвореними електроном та діркою ще перевершує теплову енергію носіїв заряду. Якщо відстань (r) між корельованими електронами та дірками буде задовольняти умову $r > R_{Ons}$, то значна частина носіїв може бути захоплена різними дефектами, зумовлюючи довгочасові компоненти загасання власної чи домішкової рекомбінаційної люмінесценції. Радіус Онсагера залежить від температури. Так для кристалів CsI $R_{Ons} \approx 300$ нм при 10 K, і 10 нм при 300 K [38]. Отже, співвідношення між радіусом Онсагера та розмірами наночастинки також впливають на кінетичні параметри та інтенсивність люмінесценції.

З огляду на вищезазначене можна передбачити існування залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок від їхнього розміру у випадку високоенергетичного збудження. Критичними параметрами слугують довжина вільного пробігу електронів та довжина шляху термалізації електрона, розміри наночастинок. Від співвідношення між цими параметрами залежатиме інтенсивність люмінесценції наночастинок.

1.2. Люмінесценція автолокалізованих екситонів у кристалах CaF_2, SrF_2, BaF_2

Незважаючи на те, що вивчення люмінесценції автолокалізованих екситонів у фторидах лужноземельних металів MeF_2 ($Me = Ca$, Sr, Ba) має довгу історію [39, 40], механізм утворення АЛЕ, його просторова та енергетична структура не розглядаються як повністю встановлені [41]. Механізм утворення АЛЕ відповідно до робіт [42–45] описують так. На первинному етапі релаксації високоенергетичних фотоелектрона та дірки за перші пікосекунди часу утворюється V_k-центр, слабко зв'язаний з електроном. Надалі енергія електрона внаслідок електрон-фононної взаємодії витрачається на деформацію іонної ґратки. Як проміжний етап виникає просторова конфігурація іонів, подібна до АЛЕ типу «off-centre», де розподіл електроного та діркового заряду просторово зміщені. Подальше просторове зміщення двогалоїдної молекули F_2^- веде до утворення діркового центру H типу та аніонної вакансії. Вакансія захоплює електрон, утворюючи F-центр. Просторову конфігурацію H–F розглядають як вихідну для АЛЕ у фторидах лужноземельних металів MeF_2. H-центр – це F_2^- молекулярний іон, локалізований на одному аніонному вузлі, а F-центр займає найближчу аніонну вакансію. У такому випадку розміри автолокалізованого екситона є як постійна ґратка (~ 5 Å). Тому для наночастинок з розміром ~ 10 нм не варто очікувати прояву квантово-розмірного ефекту.

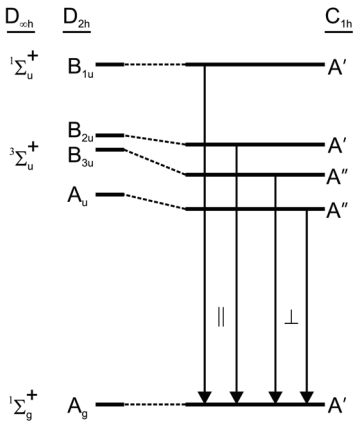


Рис. 1.5. Схематичне представлення енергетичних станів АЛЕ у випадку найближчого оточення з симетрією $D_{\infty h}$, D_{2h}, C_{ih} [42]. У випадку $D_{\infty h}$ та D_{2h} вісь симетрії проходить через іони галоїдів. Для C_{ih} площина віддзеркалювання відповідає кристалографічній площині (110)

Енергетична схема АЛЕ відповідно до [42] охоплює наявність збуджених триплетних та синглет-

них станів. Переходи $^1\Sigma_u^+ \to {}^1\Sigma_g^+$ формують так звану σ-смугу люмінесценції, а $^3\Sigma_u^+ \to {}^1\Sigma_g^+$ переходи – π-смугу люмінесценції (рис. 1.5). Для σ-смуги люмінесценції властиві часи випромінювальної релаксації близько ~10 нс, а для π-смуги константа часового загасання становить одиниці мікросекунд. За низьких температур за інтенсивністю переважає σ-смуга люмінесценції. При кімнатній температурі є тільки π-смуга люмінесценції. Спектральне розділення смуг власної люмінесценції показано на рис. 1.6.

Різні пороги для спектрів збудження люмінесценції синглетного та триплетного екситону характерні для фторидів. Приклад

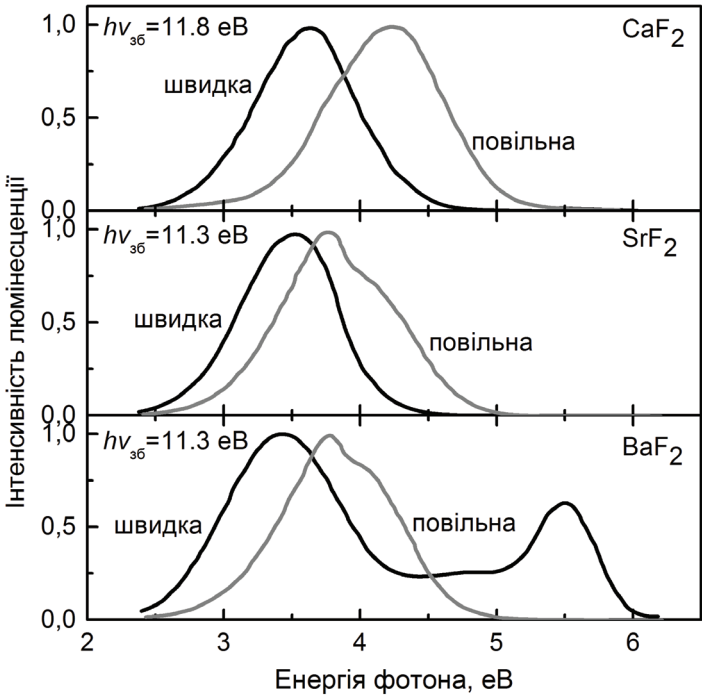


Рис. 1.6. Розділені в часі спектри σ-смуги (швидка компонента) та π-смуги (повільна компонента) люмінесценції автолокалізованого екситона в кристалах CaF_2, SrF_2 та BaF_2 (T = 17 K). У випадку BaF_2 смуга при ~5,6 еВ відповідає випромінювальним остовно-валентним переходам [46]

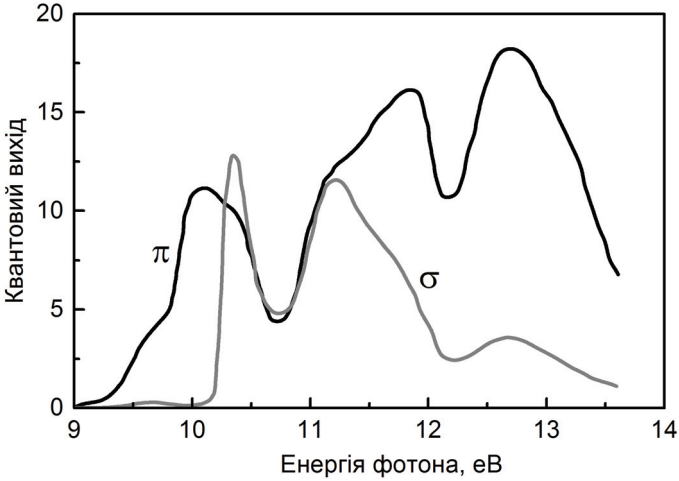


Рис. 1.7. Спектри збудження для σ-смуги (синглетний екситон) та π-смуги (триплетний екситон) люмінесценції SrF_2 ($T = 22$ K) [46]

таких спектрів, отриманих за допомогою методів люмінесцентної спектроскопії з часовим розділенням для кристалів SrF_2, показано на рис. 1.7. Люмінесценція триплетного екситона збуджується в ділянці прямого створення екситонів ($h\nu < E_g$), синглетні екситони, утворюються рекомбінаційним шляхом у випадку енергій квантів $h\nu > E_g$.

1.3. Люмінесцентні властивості наночастинок CaF_2

Синтез наночастинок CaF_2. Кристали CaF_2 є майже негігроскопічними і за кімнатної температури виявляють люмінесценцію автолокалізованих екситонів, що робить їх зручними об'єктами для дослідження впливу розміру на люмінесцентні властивості за умови високоенергетичного збудження. Порошкові зразки наночастинок було синтезовано методом осадження у присутності інгібітора для сповільнення реакції. Методика синтезу подібна до описаної в [47] (див. додаток Б).

Структуру та розміри отриманих наночастинок досліджували з допомогою методів рентгенівської дифракції з використанням

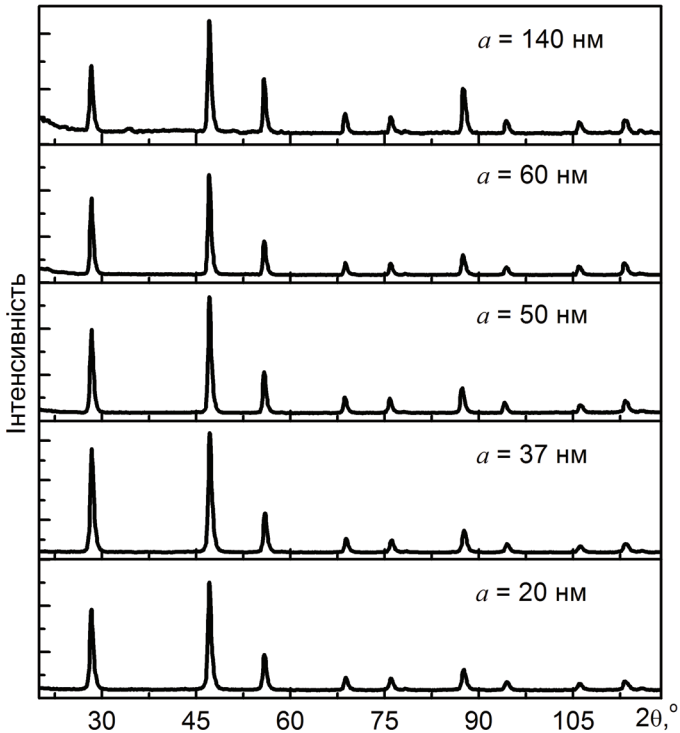


Рис. 1.8. Дифрактограми наночастинок CaF_2 різних розмірів

дифрактометрів STOE STADI P та ДРОН-3. Криві дифракції аналізували за допомогою пакетів програм STOE WinXPOW та PowderCell. Розраховували розміри наночастинок як доменів когерентного розсіяння аналізуючи інтегральну ширину дифракційних піків за допомогою алгоритмів програми WinPLOTR [48, 49]. Детальніше опис методики дослідження структури та розмірів наночастинок наведено у додатку Б. Дифрактограми щойносинтезованих та відпалених за різних температур наночастинок CaF_2 показано на рис. 1.8, а отримані середні розміри наночастинок та параметр елементарної комірки – у таблиці 1.1.

Люмінесцентні параметри наночастинок CaF_2 у випадку збудження синхротронним випромінюванням. У разі висо-

Таблиця 1.1. Результати рентґенівського дифракційного дослідження наночастинок CaF_2

Температура відпалу, °C	Параметр елементарної комірки, Å	Середній розмір частинок, нм
невідпалений	5,458	20 ± 3
200	5,462	28 ± 3
400	5,458	37 ± 4
600	5,457	50 ± 4
800	5,463	60 ± 4
1000	5,460	140 ± 5

коенергетичного збудження (рентгенівського або фотозбудження в області фундаментального поглинання) кристала CaF_2 у ньому виникають вільні носії заряду. На кінцевому етапі їхньої релаксації утворюються автолокалізовані екситони, люмінесценцію яких виявляє даний матеріал. Люмінесценція автолокалізованих екситонів збуджується також в області екситонного поглинання. Ширина забороненої зони для кристала CaF_2 становить за кімнатної температури $E_g = 12{,}1$ еВ [50].

За умови збудження в області вакуумного ультрафіолету квантами синхротронного випромінювання з енергією $h\nu_{зб} = 11{,}25$ еВ ($\lambda_{зб} = 110$ нм), яка відповідає прямому оптичному створенню екситонів, наночастинки CaF_2 усіх досліджуваних розмірів володіють смугою люмінесценції, розташованою в ділянці 300 нм (4,13 еВ) (рис. 1.9). Ця смуга за спектральним положенням відповідає смузі випромінювання автолокалізованих екситонів у монокристалі CaF_2. За кімнатної температури ця люмінесценція є світінням триплетних екситонів (π-компонента) [46]. Свічення синглетних екситонів (σ-компонента випромінювання) у CaF_2 реєструють лише за низьких температур. Її максимум є у межах 340 нм [46]. За умови зменшення розмірів наночастинок простежують загальну тенденцію до зменшення інтенсивності світіння автолокалізованих екситонів. Крім того, для малих наночастинок (20–50 нм) з'являється смуга лю-

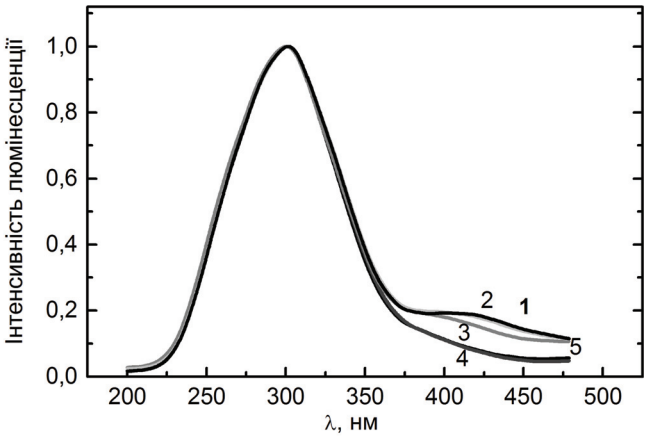


Рис. 1.9. Нормовані спектри люмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за умови збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією $h\nu_{зб} = 11{,}25$ еВ. Криві: *1* – 20 нм; *2* – 37 нм, *3* – 50 нм; *4* – 60 нм; *5* – 140 нм. $T = 300$ К

мінесценції з максимумом близько 420 нм (див. рис. 1.9, криві *1–3*), яка може бути зумовлена світінням структурних дефектів [51].

Структура спектрів збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів для наночастинок великого (60–140 нм) розміру відтворює структуру спектра монокристалічного CaF_2 (рис. 1.10) [52]. У спектрі збудження наночастинок із розміром 140 нм, як і у випадку монокристала, чітко простежується провал в ділянці $E_{ex} = 11{,}2$ еВ, який збігається з положенням екситонного піку відбивання (рис. 1.10, крива *3*). Наявність такого провалу пояснюють тим, що в області екситонного відбивання (а отже, і поглинання) внаслідок великого коефіцієнта поглинання збуджувальне світло поглинається в приповерхневому шарі кристала, який є багатим на дефекти, що призводить до гасіння люмінесценції.

У спектрі збудження автолокалізованих екситонів наночастинок CaF_2 варто виділити декілька діапазонів, які відповідають різним механізмам утворення екситонів. Перша така область – область оптичного створення екситонів 10,2–12,1 еВ ($h\nu < E_g$). У діапазоні енергій квантів 12,1–23,5 еВ ($E_g < h\nu < E_g + E_{ex}$), які є достатніми

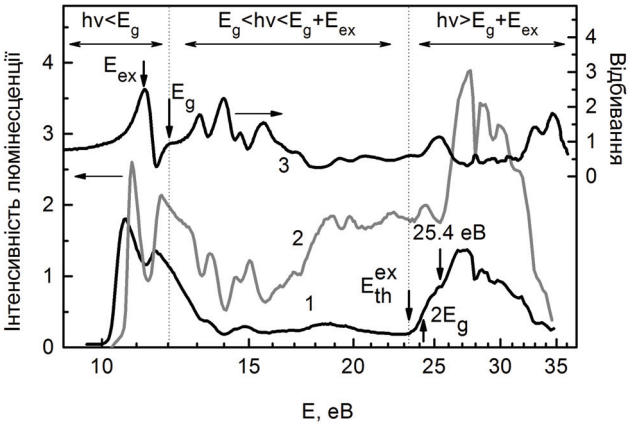


Рис. 1.10. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм} = 300$ нм) у наночастинках CaF_2 із розміром 140 нм за кімнатної температури (*1*) та при $T = 8$ K (*2*). Крива *3* – спектр відбивання монокристала CaF_2 при 8 K

для зона-зонного поглинання, утворюються електрон-діркові пари, які в ході процесу релаксації створюють автолокалізовані екситони. Наростання інтенсивності люмінесценції, яке простежується при енергіях більше 23,5 еВ ($h\nu > E_g + E_{ex}$) зумовлене процесами фотонного помноження.

Зупинимося на особливостях процесів фотонного помноження детальніше. Найбільш обговорюваним механізмом фотонного помноження у випадку зона-зонного збудження є такий. Поглинання кванта з енергією $h\nu > 2E_g$ може призводити до утворення електронів у зоні провідності, які володіють кінетичною енергією $K > E_g$, якої може бути достатньо для непружного електрон-електронного розсіяння з утворенням вторинної електрон-діркової пари. Так поглинання одного високоенергетичного кванта призводить у кінцевому випадку до появи двох електрон-діркових пар, які в процесі релаксації можуть утворити два автолокалізовані екситони, і, відповідно, спостерігатиметься два кванти люмінесценції.

Поріг кінетичної енергії первинного фотоелектрона, який може утворити вторинну електрон-діркову пару, визначається зі співвідношення

$$E_{th}^{eh} = 2E_g\left(1+\frac{m_e^*}{m_h^*}\right),$$

де m_e^* – ефективна маса електрона, а m_h^* – ефективна маса дірки [53]. Згідно з даним співвідношенням, якщо ефективна маса електронів у матеріалі є набагато більшою за масу дірок, поріг помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар очікується при енергії $2E_g$. В іншому граничному випадку, коли ефективні маси електрона та дірки є рівними, ця величина становитиме $4E_g$. Для галоїдних кристалів, у яких ефективна маса дірок може значно перевищувати цю величину для електронів, цей поріг зазвичай знаходиться при енергіях, що незначно перевищують $2E_g$. У спектрі збудження наночастинок CaF_2 в ділянці енергій $E > 2E_g$ різке наростання інтенсивності люмінесценції простежується при 25,4 еВ (рис. 1.10), тому її логічно вважати енергетичним положенням порогу помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар. Саме такий поріг ($h\nu \approx 25{,}4$ еВ) виявляється в кристалах CaF_2–Eu, де люмінесценція Eu^{2+}-центрів зумовлена електрон-дірковим механізмом збудження [52]. Зазначимо, що точне визначення положення цього порога є ускладнене іншими структурними особливостями спектрів збудження люмінесценції. Зокрема, поріг спектра збудження при 25,4 еВ може бути завуальований наростанням відбивання, яке простежується в цій області (рис. 1.10, крива *3*) [54].

У спектрі збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів за кімнатної температури простежується ще одна область наростання інтенсивності люмінесценції з порогом при енергії близько 23,3 еВ. Таке наростання інтенсивності збігається за енергією з сумою ширини забороненої зони кристала CaF_2 і положення екситонного піку поглинання $E = E_g + E_{ex} = 12{,}1 + 11{,}2 = 23{,}3$ еВ. Тому його можна ідентифікувати з початком процесів помноження електронних збуджень і з утворенням вторинних екситонів, коли утворений внаслідок поглинання фотокванта електрон зазнає розсіяння, утворюючи екситон [55]. Поріг помноження електрон-

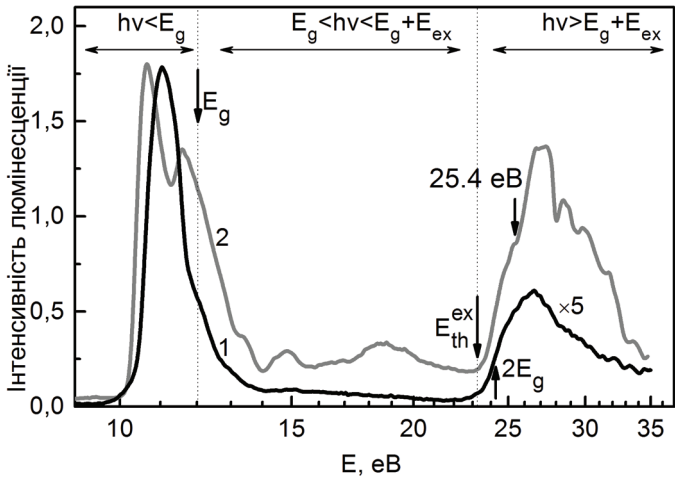


Рис. 1.11. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм} = 300$ нм) для наночастинок із розмірами 20 нм (крива *1*) та 140 нм (крива *2*) нормовані по максимуму. $T = 300$ K

них збуджень із утворенням вторинних екситонів надалі позначатимемо E_{th}^{ex}.

Структура спектра збудження люмінесценції великих наночастинок ($a = 140$ нм) в області фотонного помноження містить провали при енергіях 28,2; 29,4 та 31,2 еВ (рис. 1.10). Такі особливості спричинені утворенням катіонних екситонів, зокрема, які зв'язані з остовним 3*p*-рівнем іонів Ca^{2+}. Така структура спектра збудження характерна не тільки для CaF_2, але й для інших Ca-вмісних кристалів [54, 56, 57].

Якщо структура збудження люмінесценції для наночастинок розміром $a = 140$ нм і монокристалів якісно не відрізняються, то для наночастинок з розміром $a < 50$ нм простежують суттєві зміни. На рисунку 1.11 зіставлено спектри збудження екситонної люмінесценції найбільших і найменших із досліджуваних наночастинок, виміряних за кімнатної температури. Як уже згадувано, за умови зменшення розміру наночастинок CaF_2 інтенсивність їхньої люмінесценції, за умови збудження в області оптичного створення екситонів, зменшується. Однак, як видно з рис. 1.11,

зменшення інтенсивності суттєво відрізняється для різних енергій збуджувальних квантів. Найменш чутливою до зменшення розміру наночастинок є область прямого оптичного створення екситонів ($h\nu < E_g$). Найбільш суттєвого зменшення інтенсивності зазнає люмінесценція за умови збудження квантами в енергетичному діапазоні $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$, що відповідає області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар. У найменших, із досліджуваного ряду, наночастинок із середнім розміром 20 нм (рис. 1.11, крива *1*), люмінесценція автолокалізованих екситонів в цій ділянці практично не збуджується [58].

Для розуміння різниці залежностей інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок доцільно взяти до уваги особливості механізмів збудження люмінесценції залежно від енергії збуджувальних квантів. На ділянці $h\nu < E_g$, за оптичного створення екситона, електрон та дірка одразу виникають як зв'язана пара, зазнаючи автолокалізації з утворенням АЛЕ [59]. Гасіння люмінесценції автолокалізованих екситонів, які є локальними центрами випромінювання, може бути зумовлене появою каналу безвипромінювального розпаду. У наночастинках безвипромінювальний розпад екситонів найчастіше пов'язують із резонансною взаємодією з поверхневими дефектами, яка зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

За умови збудження в області утворення електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$) додаткове зменшення інтенсивності люмінесценції може бути зумовлено безвипромінювальною релаксацією вільних носіїв заряду ще до утворення автолокалізованих екситонів. Справді, перш ніж утворити екситон, вільні електрони та дірки через електрон-фононне розсіювання термалізуються до енергії, співмірної з енергією теплових коливань ґратки. У випадку наночастинок імовірною є ситуація, коли електрон (або дірка, хоча дірок це стосується меншою мірою внаслідок їхньої більшої ефективної маси, і, відповідно, меншої рухливості) в процесі термалізації досягає поверхні наночастинки. Досягнувши поверхні, електрон, залежно від його залишкової кінетичної енергії, роботи виходу електрона для даного матеріалу, енергетичної структури поверхневих рів-

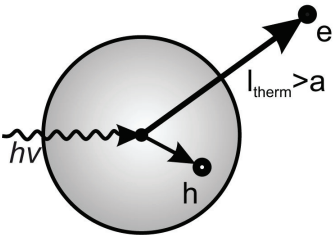


Рис. 1.12. Виліт електрона за межі наночастинки у випадку, коли довжина термалізації є більшою за розмір наночастинки

нів, може або безвипромінювально релаксувати, або вилетіти за межі наночастинки (рис. 1.12). Для процесу випромінювальної релаксації такий електрон є втраченим. Тому, якщо розмір наночастинок збігається із довжиною термалізації електронних збуджень, з'являється додатковий канал втрати енергії збудження, який призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Наявність таких втрат на етапі міграції електронних збуджень визначає відмінність у залежностях інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок для випадку прямого оптичного створення екситонів та зонозонного збудження.

В області фотонного помноження $E > E_{th}^{ex} = 23{,}3$ еВ зменшення інтенсивності люмінесценції при зміні розміру наночастинок від 140 до 20 нм є не таким суттєвим, як на ділянці $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$ (рис. 1.11, крива *2*). Така особливість є зрозумілою, оскільки на даній ділянці відбувається помноження електронних збуджень із утворенням, зокрема, вторинних екситонів. Тому залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок біля порогу E_{th}^{ex} повинна бути дещо близькою до такої для випадку прямого оптичного створення екситонів, що практично і простежено на експерименті. Потрібно тільки зазначити, що внаслідок збудження в цій області, на відміну від прямого оптичного створення екситонів, процес виникнення екситонних збуджень містить етап пробігу електрона від місця утворення до розсіяння, який характеризується довжиною вільного пробігу. З універсальної кривої електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3) видно, що для області енергій поблизу порога фотонного помноження довжина вільного пробігу становить величину менше нанометра. Це значно менше за розмір досліджуваних наночастинок, тому припущення про те, що залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок в області поблизу порога E_{th}^{ex}

має відтворювати таку для випадку прямого створення оптичних екситонів, є цілком виправдане.

Із порівняння спектрів збудження екситонної люмінесценції великих і малих наночастинок видно, що контур смуги помноження електронних збуджень суттєво змінюється (див. рис. 1.11, область 23–35 еВ). Якщо у наночастинок із середнім розміром 140 нм він збігається із таким у монокристалах CaF_2, то у наночастинках малого розміру інтенсивність високоенергетичної частини смуги є суттєво меншою. Враховуючи вищезазначене, вважаємо, що зменшення інтенсивності високоенергетичної частини смуги фотонного помноження ($h\nu > 27$ еВ) пов'язане зі зменшенням, для малих наночастинок, кількості екситонів, що утворюються внаслідок рекомбінації вторинних електрон-діркових пар. Адже для малих наночастинок зростає імовірність захоплення вторинних електронів дефектами поверхні або вильоту за межі наночастинки.

Окрім відмінностей у залежностях інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок для різних енергій збудження звертає на себе увагу відмінність контуру смуги екситонного поглинання для великих і малих наночастинок. Якщо у великих наночастинках (140 нм, див. рис. 1.11) у спектрі збудження екситонної люмінесценції смуга екситонного поглинання містить провал, який збігається за спектральним положенням із піком екситонного відбивання, то у спектрах наночастинок із розміром $a \leqslant 50$ нм він не простежується (рис. 1.14). Як уже згадувалося, природа цього провалу пов'язана з тим, що на спектральних ділянках, де коефіцієнт поглинання матеріалу є дуже великим, збуджувальне світло поглинається в приповерхневій області кристала (чи великих наночастинок), де імовірність безвипромінювальної релаксації є значною, що призводить до різкого зменшення інтенсивності люмінесценції і, відповідно, до появи провалів у спектрі її збудження. Це явище є одним із проявів так званих ефектів насичення. У цьому випадку зразок поглинає усі кванти збуджувального світла в певних спектральних областях, і, відповідно, виміряний спектр збудження люмінесценції (чи спектр поглинання) буде спотвореним. Відсутність цього ефек-

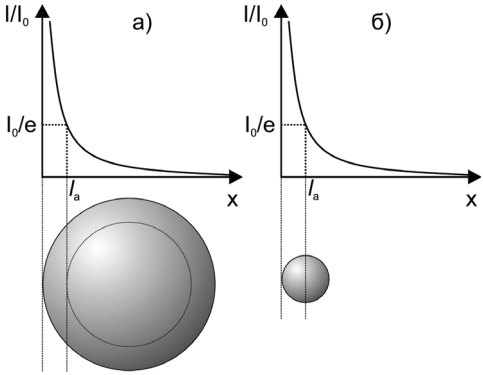


Рис. 1.13. Розподіл поглинутого світла для випадку великих наночастинок, для яких довжина атенуації світла значно менше їхнього розміру $l_a \ll a$ (*а*) та малих наночастинок, де $l_a \sim a$ (*б*)

ту для малих наночастинок легко зрозуміти з наступних міркувань. Розглядатимемо поглинання світла, характеризуючи його не коефіцієнтом поглинання, а оберненою до нього величиною, яку називають довжиною атенуації. Довжина атенуації визначає товщину шару матеріалу, пройшовши яку, інтенсивність світла внаслідок поглинання зменшується в *e* (число Ейлера) разів. Зокрема якщо в екситонній області коефіцієнт поглинання становитиме 10^6 см$^{-1}$, то практично усе падаюче світло поглинається в шарі товщиною 10^{-6} см = 10 нм. Ефекти насичення, зокрема провали в спектрі збудження, будуть спостерігатися, якщо довжина атенуації значно менша за товщину зразка (чи розмір наночастинок). Якщо ж довжина атенуації стає співмірною чи більшою за розмір наночастинок, то збуджувальне світло поглинатиметься у всьому об'ємі зразка і ефекти насичення не проявлятимуться (рис. 1.13). Це і простежено в експерименті (рис. 1.14).

З тієї ж самої причини в спектрах збудження для наночастинок малого розміру в області екситонних піків відбивання, пов'язаних із остовами $3p\mathrm{Ca}^{2+}$ (28–30 еВ), провали майже відсутні (рис. 1.11, крива *1*).

Відсутність ефектів насичення було виявлено для інших нанооб'єктів: тонких плівок $\mathrm{CeF_3}$ [60], нанокристалів $\mathrm{CsPbCl_3}$, вкраплених в матриці CsCl [30].

Вплив розміру наночастинок $\mathrm{CaF_2}$ на інтенсивність їхньої рентгенолюмінесценції. Інтенсивність люмінесценції при зона-зонному збудженні залежить від розміру наночастинок порівняно із збуд-

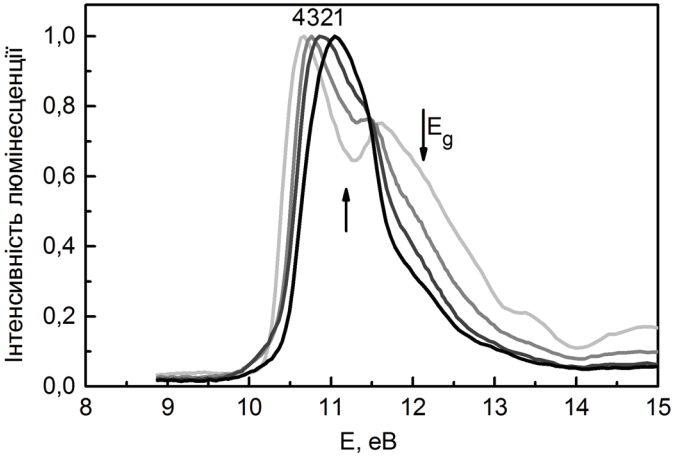


Рис. 1.14. Фрагмент спектрів збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм} = 300$ нм) в області екситонного поглинання наночастинок CaF_2 різного розміру, отриманих за кімнатної температури. Криві: *1* – 20 нм; *2* – 37 нм, *3* – 50 нм; *4* – 140 нм

женням в області прямого оптичного створення екситонів, унаслідок втрат енергії на етапі міграції вільних носіїв заряду. Під час переходу від зона-зонного фотозбудження до люмінесценції, спричиненої іонізуючим (гамма або рентгенівським) опроміненням, етап міграції електронів та дірок може відігравати ще більшу роль. Під час поглинання рентгенівських квантів за механізмом внутрішнього фотоефекту виникає первинний електрон (фотоелектрон) зі значною кінетичною енергією. Кінетична енергія такого електрона дорівнює різниці енергії поглинутого кванта та енергії іонізації для відповідної електронної оболонки. Кінетична енергія визначатиме його довжину вільного пробігу. За умови збудження рентгенівськими квантами з енергією близько 20 кеВ, ця довжина становить близько десятків нанометрів [35]. Для наночастинок малих розмірів (~ 20 нм) фотоелектрони переважно вилітатимуть за межі наночастинок, не викликаючи в цій наночастинці сцинтиляційного відгуку. Навіть зазнавши декількох електрон-електронних розсіювань, фотоелектрон витрачатиме в межах однієї наночастинки (на збудження її люмінесценції) лише незначну

частку енергії. Тому у випадку окремих наночастинок інтенсивність їхньої рентгенолюмінесценції суттєво залежатиме від співвідношення між довжиною вільного пробігу фотоелектрона та розмірами наночастинок. За умови, тобто коли ця довжина перевищує розміри наночастинок, рентгенолюмінесценція не виникатиме. У випадку, якщо досліджується порошковий зразок, цей ефект не буде визначальним, оскільки, покинувши одну наночастинку, фотоелектрон найімовірніше потрапить у сусідню і продовжить обмін енергії у ній тощо. Однак навіть для порошкових зразків наночастинок відношення довжини вільного пробігу первинних електронів до розміру наночастинок може мати деякий вплив. Так, у процесії обміну енергії деяка частина утворених електронів та дірок може виявитися в різних наночастинках і не дасть вкладу в рентгенолюмінесценцію зразка. Тому очікується, що залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок повинна бути сильнішою, ніж у випадку низькоенергетичного зона-зонного збудження, де основну роль відіграють процеси термалізації носіїв заряду.

Спектри люмінесценції наночастинок CaF_2 при рентгенівському збудженні показано на рис. 1.15. Смуга випромінювання автолокалізованих екситонів з максимумом при 300 нм для наночастинок великого розміру відтворює форму смуги випромінювання у монокристалах CaF_2. Інтенсивність рентгенолюмінесценції значно залежить від розміру наночастинок – при переході від наночастинок розміром 140 до 20 нм вона зменшується на порядок. Наночастинки, які володіють розмірами у діапазоні 20–37 нм, виявляють практично однакові інтенсивності рентгенолюмінесценції. Зростання інтенсивності простежується, починаючи із середнього розміру 50 нм. Якщо вважати, що положення цього розмірного порога наростання інтенсивності визначається довжиною термалізації електронів, то цей розмір наночастинок може слугувати оцінкою для довжини термалізації. Тобто, починаючи із наночастинок розміром 50 нм і більше, значна частина вторинних електронів (і, відповідно, дірок) термалізуються в об'ємі наночастинок, не досягаючи їхньої

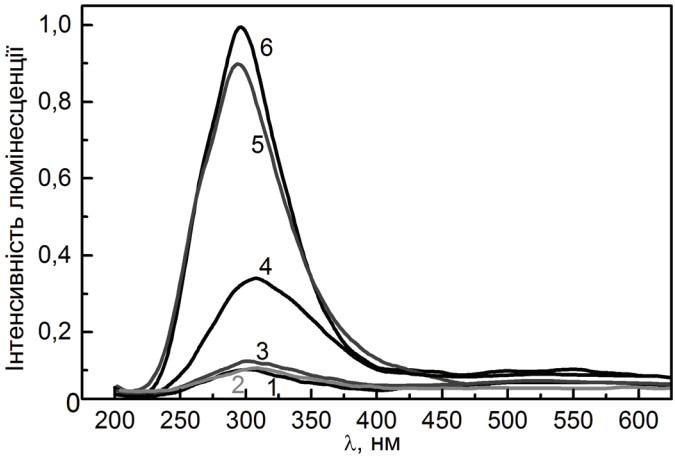


Рис. 1.15. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру за температури 300 К. Криві: *1* – 20 нм; *2* – 28 нм; *3* – 37 нм; *4* – 50 нм; *5* – 60 нм; *6* – 140 нм

поверхні. Це сприяє рекомбінації електронів та дірок із утворенням автолокалізованих екситонів.

Для того, щоби встановити, чи впливає на інтенсивність рентгенолюмінесценції відношення довжини вільного пробігу електронів до розміру наночастинок, проаналізуємо інтенсивності люмінесценції за умови збудження квантами вакуумного ультрафіолету в області утворення електрон-діркових пар $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$ та рентгенівського збудження (рис. 1.16). У випадку зона-зонного збудження інтенсивність люмінесценції визначається розмірними характеристиками розльоту електронів та дірок в процесі їх термалізації. У випадку ж збудження рентгенівськими квантами, окрім довжин термалізації, впливає довжина вільного пробігу високоенергетичних електронів.

Як показано на рис. 1.16, залежності люмінесценції від розміру наночастинок для обидвох типів збудження для порошкових зразків наночастинок є подібні. Тому можна попередньо припустити, що залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок визначається головно процесами термалізації електронних збуджень.

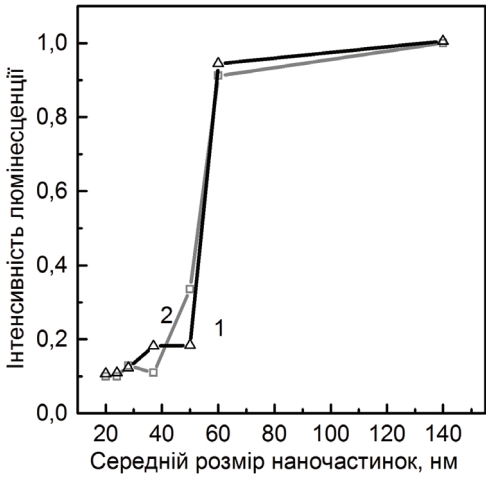


Рис. 1.16. Залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок CaF_2 для випадку зона-зонного фотозбудження ($h\nu_{зб} = 16$ еВ) (*1*) та рентгенівського збудження (*2*)

Однак, для радіотерапії чи фотодинамічної терапії, де використовують одиночні наночастинки, визначальну роль може відігравати відношення довжини вільного пробігу високоенергетичних електронів до розміру наночастинок.

Особливості процесів гасіння рекомбінаційної люмінесценції також висвітлюють криві кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру (рис. 1.17). Крива загасання для наночастинок 140 нм виявляє основну компоненту загасання із часовою константою 1,2 мкс, характерною для люмінесценції АЛЕ у мікрокристалах [61, 62]. У разі зменшення розмірів наночастинок часова константа цієї компоненти зменшується і для наночастинок з розміром 20 нм становить приблизно 0,8 мкс. Така поведінка часових констант від розміру наночастинок свідчить про те, що зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок зумовлено головно втратами енергії збудження на етапі міграції носіїв заряду до моменту утворення ними екситонів. У протилежному випадку, якби гасіння люмінесценції відбувалося за рахунок безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів, то, згідно з формулою Мотта, скорочення константи загасання люмінесценції корелювало б [63] із зменшенням інтенсивності рентгенолюмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок. У нашому ж випадку під час переходу від найбільших до найменших наночастинок інтенсивність рентгенолюмінесценції зменшується

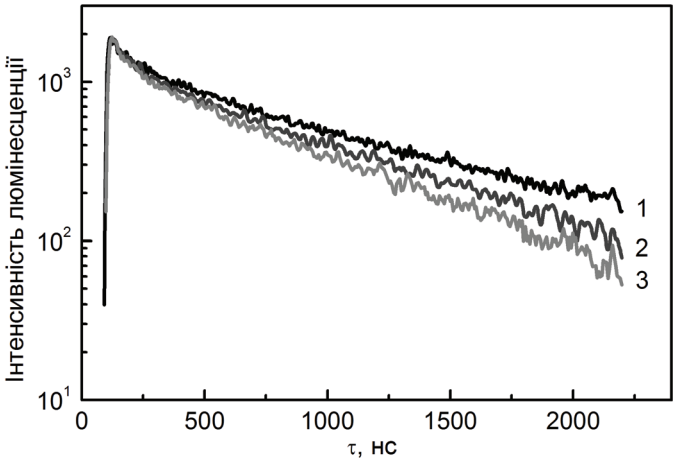


Рис. 1.17. Криві кінетики загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм}$=300 нм) у наночастинках CaF_2 різного розміру за умови збудження рентгенівськими квантами. Розміри наночастинок: *1* – 140 нм; *2* – 37 нм, *3* – 20 нм. *T*=300 K

на порядок, а константа загасання – лише на 40% (див. час загасання другої компоненти у табл. 1.2).

Крім довготривалої компоненти криві загасання містять відносно швидку компоненту (табл. 1.2). Наявність швидкої компоненти на початковому етапі кінетики загасання пов'язують або із гасін-

Таблиця 1.2. Параметри підгонки кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок CaF_2 сумою двох експонент

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

ням люмінесценції внаслідок дифузії екситонів до поверхневих дефектів [64], або із процесами гасіння, спричиненими великою густиною електронних збуджень, які виникають унаслідок поглинання рентгенівського кванта [65].

1.4. Вплив розмірів на люмінесцентні властивості наночастинок SrF_2

Щоб перевірити, чи можна перенести виявлені особливості екситонної люмінесценції наночастинок CaF_2 різного розміру на матеріали із подібними властивостями, аналогічні дослідження проводили для ряду наночастинок SrF_2. Монокристали SrF_2 є ізоструктурними до CaF_2 широкозонними діелектриками, які також виявляють люмінесценцію автолокалізованих екситонів. Для SrF_2 енергія оптичних фононів є дещо меншою, ніж в CaF_2, тому очікується, що довжина термалізації електронів має бути більшою, а відповідно різкий спад інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції очікується за більших розмірів наночастинок. Вибір SrF_2 зумовлений також тим, що для монокристалів SrF_2 та SrF_2:Ce виявлено високі показники сцинтиляційного світловиходу [66, 67], що, взагалі кажучи, не є притаманне для фторидів унаслідок великих величин розльоту вторинних електронів та дірок.

Наночастинки SrF_2 синтезовано методом осадження, для отримання низки зразків різних розмірів наночастинки відпалювали за різних температур. Особливості препарування зразків та визначення їхніх розмірів наведено в додатку Б. Розміри отриманих зразків становили від 20 до 110 нм.

За умови збудження квантами синхротронного випромінювання в області оптичного створення екситонів (10,2 еВ) наночастинки SrF_2 виявляють спектри люмінесценції (див. рис. 1.18), які є подібними за структурою до спектрів їх об'ємних аналогів [46, 52]. Випромінювання майже повністю зосереджено в смузі люмінесценції автолокалізованих екситонів із максимумом при 305 нм. Асиметрія смуги люмінесценції наночастинок SrF_2 може бути зумовлена світінням автолокалізованих екситонів, локалізованих поблизу

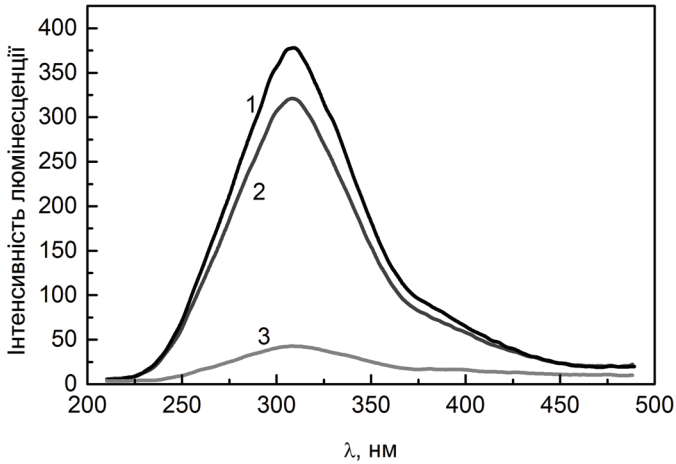


Рис. 1.18. Спектри люмінесценції за умови збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією $h\nu = 10{,}2$ еВ в області прямого створення екситонів для наночастинок SrF_2 різних розмірів. Криві: *1* – 85 нм, *2* – 65 нм, *3* – 20 нм. $T = 300$ К

дефектів ґратки. Вимірювання спектрів люмінесценції із часовим розділенням за кімнатної температури вказують на наявність лише повільної компоненти загасання мікросекундного діапазону. Такий час загасання є притаманним для випромінювання триплетних екситонів (π-компонента), де випромінювальний перехід відбувається між рівнями $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Швидку компоненту люмінесценції автолокалізованих екситонів (σ-компонента, випромінювальний перехід $^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ у кристалах SrF_2 реєструють лише за низьких температур [46].

Як видно з рис. 1.18 за умови зменшення розмірів наночастинок SrF_2 інтенсивність люмінесценції суттєво зменшується. За умови збудження в області прямого оптичного створення екситонів гасіння люмінесценції відбувається внаслідок появи каналу безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів. Як і у випадку наночастинок CaF_2, дане зменшення інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок зумовлено зростаючою роллю співвідношення поверхня/об'єм, а сам механізм гасіння люмі-

несценції пов'язаний із передачею енергії збудження на електронні рівні поверхневих дефектів.

Інформацію про те, як інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів наночастинок SrF_2 залежить від їхніх розміру для різних енергій збудження, можна отримати зі спектрів збудження люмінесценції (див. рис. 1.20). Як і у випадку спектрів збудження наночастинок CaF_2, виділимо в спектрах SrF_2 окремі енергетичні діапазони за механізмами збудження люмінесценції. Ширина забороненої зони кристала SrF_2 становить $E_g = 11{,}3$ еВ [54]. За умови збудження квантами з енергією менше ширини забороненої зони ($h\nu < E_g$) відбувається пряме оптичне створення вільних екситонів, які внаслідок електрон-фононної взаємодії релаксують із утворенням автолокалізованих екситонів. Збудження в низькоенергетичній області зона-зонного поглинання ($E_g < h\nu < E_{th}$), коли енергії збуджувальних квантів ще недостатньо для процесів фотонного помноження, призводить до утворення вільних електронів та дірок, які після етапу термалізації утворюють екситонні збудження. Як і у випадку наночастинок CaF_2 у спектрах збудження люмінесценції наночастинок SrF_2 наростання інтенсивності простежують при енергіях, близьких до $2E_g = 22{,}6$ еВ (див. рис. 1.20). Поріг наростання інтенсивності люмінесценції, що простежується при $E_{th}^{ex} = 21{,}9$ еВ, ідентифіковано з початком процесів помноження електронних збуджень із утворенням вторинних екситонів. Енергетичне положення цього порога відповідає сумі ширини забороненої зони кристала SrF_2 (11,3 еВ) та положенню екситонної смуги поглинання (10,6 еВ) (див. рис. 1.20).

Положення максимуму смуги екситонного поглинання чітко видно зі спектра збудження люмінесценції найменших із досліджуваних наночастинок (див. рис. 1.20, крива *3*). Воно збігається за енергією із положенням піку екситонного відбивання (10,6 еВ), визначеним у праці [54]. Подібно до CaF_2 у SrF_2 форма смуги екситонного поглинання залежить від середнього розміру наночастинок. У спектрі збудження наночастинок SrF_2 великого розміру простежують провал, зумовлений великим коефіцієнтом поглинан-

ня, що призводить до малої глибини проникнення світла в їхній об'єм. Поглинання світла, головно, у приповерхневому шарі веде до значних втрат енергії збудження внаслідок взаємодії екситонів з приповерхневими дефектами, що і є причиною виникнення цього провалу. За умови зменшення розмірів наночастинок SrF_2 провал стає менш вираженим, і для наночастинок найменшого розміру (див. рис. 1.20, крива *3*) він взагалі не простежується. Обговорення аналогічної зміни форми смуги екситонного поглинання наведено при описі особливостей спектрів збудження наночастинок CaF_2. Зазначимо лише, що за глибиною провалу в області екситонного поглинання можна попередньо оцінювати розміри отриманих наночастинок, використовуючи модель дифузії екситонів [64, 68].

Зміну контуру поглинання в області створення оптичного екситона пояснюють в рамках моделі дифузії екситонів до поверхневих дефектів, припускаючи, що всі екситони безвипромінювально анігілюють на поверхні. У рамках цієї моделі спектр збудження $\eta(h\nu)$ записують у вигляді:

$$\eta(h\nu) = \frac{1 - e^{-kd}}{1 + kL},$$

де L – довжина дифузії екситона протягом радіаційного часу життя; d – товщина наночастинок; k – коефіцієнт поглинання.

Контур смуги поглинання екситона можна представити у вигляді:

$$k(h\nu) = k_0 \exp\left(-\frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{2(\sigma)^2}\right),$$

де $k_0 = 0{,}11 \cdot 10^6$ см$^{-1}$, $h\nu_0 = 10{,}4$ еВ і $\sigma = 0{,}2$ eV $= \Delta E/2{,}35$ (ΔE – півширина смуги поглинання). Наведені параметри екситонної смуги поглинання кристала SrF_2 взято з [69].

Найкращу підгонку експериментальних спектрів збудження люмінесценції в області екситонної смуги поглинання отримано для $L = 4$ нм (рис. 1.19). Тому $L = 4$ нм може бути грубою оцінкою довжини дифузії екситона за рідіаційний час життя.

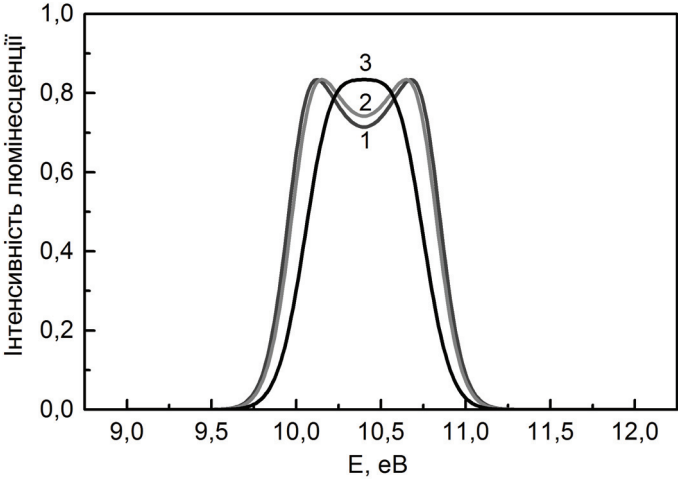


Рис. 1.19. Розрахункові спектри збудження люмінесценції у рамках моделі поверхневого гасіння для $L = 4$ нм і діаметра наночастинок $d = 85$ нм (*1*), 65 нм (*2*) та 20 нм (*3*)

Слід звернути також увагу на зміщення краю фундаментального поглинання від 9,9 еВ до 10,0 еВ, яке візуально простежується при порівнянні спектрів збудження люмінесценції найбільших (85 нм) і найменших (20 нм) наночастинок SrF_2, представлених на рис. 1.20. Таке зміщення краю у високоенергетичну область може бути сприйняте як прояв квантово-розмірного ефекту. Однак, тут потрібно проаналізувати, чи збігається розмір утвореного електронного збудження та наночастинки. Збудження люмінесценції в даній області енергій зумовлене поглинанням із утворенням вільного екситона, який автолокалізується у формі F–H-пари. Молекулярний іон (H-центр) орієнтований вздовж напрямку (111) і розміри такого збудження є близько розміру елементарної комірки. Тобто, розмір збудження не перевищує 1 нм і є більш ніж на порядок меншим за розмір найменших із досліджуваних наночастинок. За таких умов квантово-розмірний ефект спостерігатись не може. Тому зазначений високоенергетичний зсув краю фундаментального поглинання відображає лише той факт, що наночастинки малих розмірів не поглинають весь потік падаючого світла. Інакше

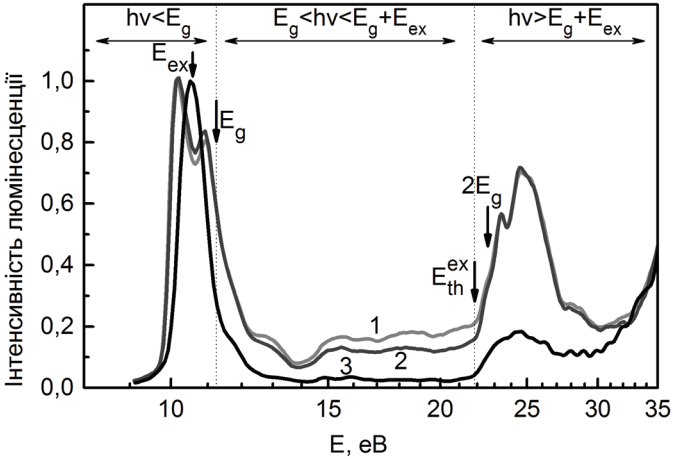


Рис. 1.20. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм}=305$ нм) наночастинок SrF_2 різних розмірів: *1* – 85 нм, *2* – 65 нм, *3* – 20 нм. $T=300$ K

кажучи, природа даного зсуву є такою ж, як і зникнення провалу в смузі екситонного поглинання – відсутність ефектів насичення [68]. Це зміщення відслідковують також на кривих збудження люмінесценції в моделі дифузії екситонів (рис. 1.19).

Розглянемо особливості зміни інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок для різних енергій збуджувальних квантів відповідно до описаних вище діапазонів збудження. Як видно із рис. 1.20, найменш чутливою до зменшення розмірів є смуга екситонного поглинання, за якою і пронормовано спектри збудження люмінесценції. Зазначимо, що інтенсивність люмінесценції за умови збудження в даній області також залежить від розміру наночастинок (див. рис. 1.18). Спостерігається приблизно п'ятикратне зменшення інтенсивості люмінесценції при переході від найбільших (85 нм) до найменших (20 нм) наночастинок за умови збудження в області екситонного поглинання, однак в інших областях збудження спад інтенсивності є ще сильнішим. Це зрозуміло, оскільки при прямому оптичному створенні екситонів втрати енергії збудження виникають практично лише внаслідок взаємодії утворе-

них автолокалізованих екситонів із приповерхневими дефектами, а за умови збудження в інших областях, окрім цього виду гасіння люмінесценції, матимуть місце ще і міграційні втрати.

Найчутливішою до розмірів є область створення електрон-діркових пар $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$. Тут при переході до найменших наночастинок із розміром $a = 20$ нм інтенсивність люмінесценції зменшується майже на порядок. Опромінення фотонами з енергією із даного діапазону призводить до утворення електронів та дірок у зоні провідності та валентній зоні, відповідно. Кінетичної енергії цих електронних збуджень є недостатньо для процесів іонізації (електрон-електронного розсіяння), тому їхня релаксація відбувається внаслідок електрон-фононного розсіяння. Процес термалізації відбувається до досягнення ними кінетичної енергії, співмірної із енергією коливань ґратки. Довжина термалізації електронів може становити величину порядка $10^1 - 10^2$ нм. Для дірок, внаслідок їхньої меншої рухливості, довжину термалізації оцінюють як декілька нанометрів [35]. Тому безвипромінювальні втрати на етапі міграції електронних збуджень визначаються параметрами термалізації, головно, електронів. У випадку, якщо електрон в процесі термалізації досягне поверхні наночастинки, де він може безвипромінювально релаксувати за участю енергетичних рівнів поверхні або вилетіти за межі наночастинки, він не створить екситонне збудження. Саме такі процеси визначають зменшення інтенсивності люмінесценції під час переходу від великих (85 нм) до малих (20 нм) наночастинок приблизно на порядок для випадку зона-зонного збудження в діапазоні $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$.

В області енергій, де відбувається помноження електронних збуджень ($h\nu > E_{th}^{ex}$), інтенсивність люмінесценції залежить від розміру наночастинок не так різко, однак залежність є сильнішою, порівняно зі збудженням в області смуги екситонного поглинання. Пояснити таку особливість області фотонного помноження можна, враховуючи те, що в SrF_2 є два механізми помноження електронних збуджень – розсіяння фотоелектрона із утворенням вторинного екситона та вторинної електрон-діркової пари. Тоді інтенсивність

люмінесценції, спричиненої першим процесом, має залежати від розміру так само, як за умови збудження в області прямого оптичного створення екситонів, а другого – як за умови збудження в області $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$. Тому залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок в області фотонного помноження є середньою між такими для екситонного і низькоенергетичного зона-зонного поглинання. У такому випадку у спектрі збудження наночастинок SrF_2 найменшого розміру (20 нм) смуга фотонного помноження ($h\nu > 21{,}9$ еВ) виникає головно завдяки процесам розсіяння фотоелектронів із утворенням вторинних екситонів.

Люмінесценція та кінетика загасання наночастинок SrF_2 за умови рентгенівського збудження. Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції для наночастинок SrF_2 різного розміру дає змогу встановити вплив процесів електрон-електронного та електрон-фононного розсіяння і, відповідно, їхніх основних параметрів – довжини вільного пробігу фотоелектронів та довжини термалізації електронів на інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 у випадку рентгенівського збудження показані на рис. 1.21. У спек-

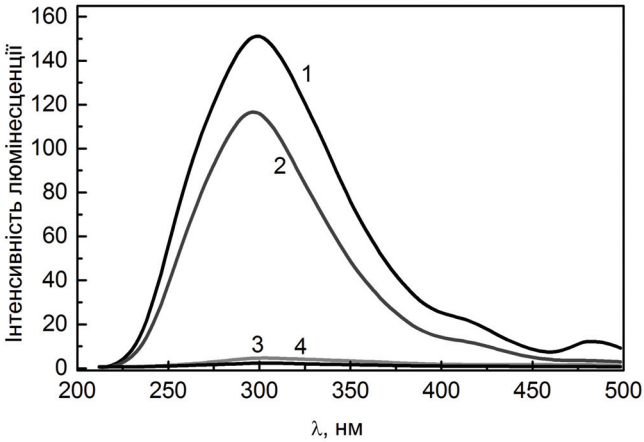


Рис. 1.21. Спектри люмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру при рентгенівському збудженні. Криві: *1* – 110 нм, *2* – 85 нм, *3* – 45 нм, *4* – 20 нм. $T = 300$ К

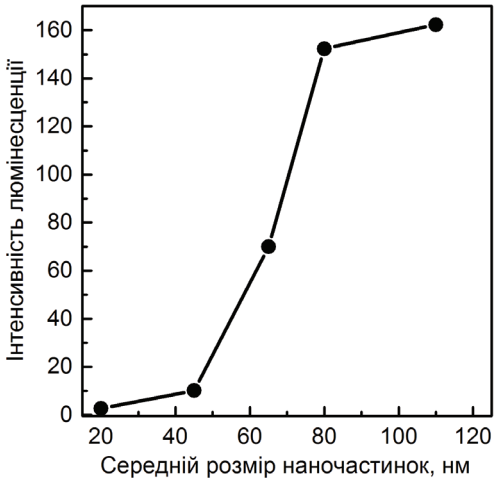


Рис. 1.22. Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 від їх розміру

трі домінує смуга випромінювання АЛЕ із максимумом в околі 305 нм, як і у випадку фотозбудження. Окрім неї в спектрі можна виділити ще світіння в області 420 та 460 нм. Дані смуги випромінювання не спостерігались при оптичному збудженні, тому можна припустити, що їхньою природою є світіння екситонів, локалізованих поблизу дефектів, що виникають внаслідок опромінення рентгенівськими квантами. Появу нових смуг випромінювання при збудження рентгенівськими променями також спостерігали для наночастинок CaF_2 [51].

Під час вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції (рис. 1.21) використовували порошкові зразки наночастинок однакового об'єму та площі, з якої реєструється випромінювання для порівнянні їхніх інтенсивностей. Як видно з рисунка, інтенсивність рентгенолюмінесценції різко зменшується зі зменшенням розмірів наночастинок. Залежність інтенсивності від розміру представлена на рис. 1.22, з якого видно, що вона має пороговий характер. При переході від 110 нм наночастинок до 85 нм інтенсивність рентгенолюмінесценції зменшується незначно, далі в діапазоні 45–85 нм простежується різкий спад, і найменші наночастинки (20 нм) виявляють інтенсивність світіння більш ніж на порядок меншу порівняно із найбільшими (110 нм). Положення області найбільшого спаду інтенсивності люмінесценції наночастинок SrF_2 при рентгенівському збудженні ($\sim$70 нм) простежується при більших розмірах наночастинок, ніж у випадку CaF_2 ($\sim$58 нм). Це узгоджується

із припущенням про те, що визначальну роль для гасіння рентгенолюмінесценції у наночастинках відіграє довжина термалізації електронів. Справді, якщо згаданий поріг наростання інтенсивності простежується для SrF_2 при більших розмірах, то також у ньому повинна бути більшою середня довжина термалізації електронів, що є очікуваним, оскільки у кристалах SrF_2 енергія оптичних фононів є меншою ніж для CaF_2 (46 меВ (SrF_2) проти 57 меВ (CaF_2) [70]), і відповідно, у процесі термалізації електрони в SrF_2 зазнають більшої кількості розсіювань на фононах ґратки.

Дослідження кінетики загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різних розмірів також підтверджують припущення про те, що мала ефективність рентгенолюмінесценції у найменших наночастинках зумовлена втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Кінетика загасання люмінесценції навіть у випадку найбільших (110 нм) наночастинок SrF_2 є неекспоненційною (рис. 1.23). Відомо, що за кімнатної температури світіння автолокалізованих екситонів у кристалі SrF_2 виявляє тільки одну компоненту загасання люмінесценції мікросекундного

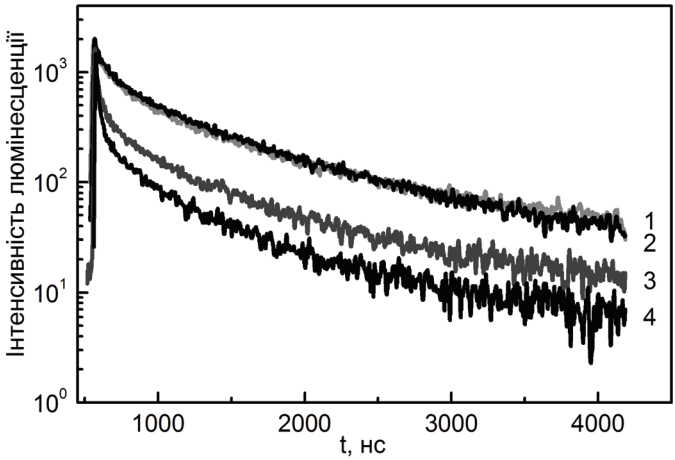


Рис. 1.23. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 різного розміру. Криві: *1* – 85 нм, *2* – 45 нм, *3* – 30 нм та *4* – 20 нм. $T = 300$ K

діапазону [61]. Тому, як і у випадку наночастинок CaF_2 початковий етап швидкого загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 найімовірніше зумовлений дифузією екситонів чи просторовою густиною електронних збуджень, які виникають унаслідок поглинання рентгенівського кванта у цьому матеріалі [64, 68].

Криві загасання люмінесценції наночастинок SrF_2 добре апроксимуються функцією, що містить суму двох експонент:

$$I = I_0 + \sum_{i=1}^{2} A_i e^{\frac{t-t_0}{\tau_i}},$$

де I_0 – величина фону; A_i – амплітуди; τ_i – часи загасання компонент. Результати апроксимації наведено в табл. 1.3. При такому підході радіаційному загасанню люмінесценції автолокалізованих екситонів відповідає друга (повільна) компонента із константою τ_2.

Як видно із таблиці 1.3, за умови зменшення розмірів наночастинок від 85 до 20 нм повільна компонента загасання рентгенолюмінесценції скорочується лише на 35%. Це не корелює зі зменшенням інтенсивності рентгенолюмінесценції на порядки, а отже, скорочення часу загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів і зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції у разі переходу до наночастинок малих розмірів спричинені різними причинами.

Таблиця 1.3. Оцінки констант загасання рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2

Середній розмір наночастинок, 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
85	94,7	924,41	761,93	680,27
45	106,61	849,86	804,9	734,66
30	36,88	856,17	581,15	306,57
20	26,8	787,84	511,92	193,32

Така невідповідність зміни часу загасання та інтенсивності люмінесценції може бути пояснена так. Фотоелектрони, що виникають унаслідок поглинання квантів рентгенівського випромінювання зменшують свою кінетичну енергію, головно, внаслідок розсіяння на валентних електронах. Просторовий параметр цього процесу – довжина вільного пробігу фотоелектронів l_{ee} для рентгенівського випромінювання з енергією 20 кеВ (середня енергія рентгенівських квантів, яка використовувалась в експериментах), визначений з універсальної кривої електрон-електронного розсіяння становить близько $l_{ee} = 20–30$ нм. За таких умов фотоелектрони можуть вилітати за межі досліджуваних наночастинок без втрат кінетичної енергії. Однак, у випадку дослідження порошкових зразків наночастинок, фотоелектрон рухатиметься через значну кількість наночастинок, утворюючи в них вторинні електрон-діркові пари. Суттєвих втрат енергії збудження (за рахунок вильоту високоенергетичних електронів з однієї наночастинки), які призводять до зменшення інтенсивності люмінесценції, на цьому етапі не очікується. Після втрати енергії гарячими електронами утворюється сукупність вільних електронів та дірок, кінетичної енергії яких недостатньо для подальшої іонізації середовища. Далі відбувається їхня термалізація внаслідок розсіяння на фононах. Якщо керуватися розмірним положенням порога наростання інтенсивності (див. рис. 1.22), довжина термалізації електронів у SrF_2 становить $l_{therm} \sim 70$ нм. Тоді у випадку наночастинок малого розміру (20–45 нм) електрони в процесі термалізації переважно досягатимуть поверхні, внаслідок чого автолокалізовані екситони в об'ємі наночастинок не утворюватимуться. Зазначимо, що l_{therm} – середнє значення довжини термалізації електронів, тому завжди є незначна кількість електронів, що завершать процес термалізації в об'ємі наночастинок із утворенням автолокалізованих екситонів. Досягнення поверхні електронами в ході термалізації призводить до зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок, однак не впливає на кінетику загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів, що і простежується експериментально (табл. 1.3).

1.5. Люмінесценція наночастинок BaF_2 у випадку фотозбудження

Для люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2 простежують такі самі закономірності, як і у випадку наночастинок CaF_2 і SrF_2. Структура спектра люмінесценції наночастинок BaF_2 у випадку збудження в області прямого створення екситонів ($h\nu \leqslant E_g = 10{,}8$ еВ [54]) не залежить від їхнього розміру і відтворює аналогічний спектр монокристалів (рис. 1.24, *а*). За умови збудження фотонами з енергією більшою від енергії іонізації остова $5p\mathrm{Ba}^{2+}$ ($h\nu > 18$ еВ) у спектрі люмінесценції одночасно простежуються смуги остовно-валентної люмінесценції (ОВЛ) (225 нм) та автолокалізованого екситона (305 нм) (рис. 1.24, *б*). Подальше збільшення енергії збуджувальних фотонів призводить до перерозподілу інтенсивності між смугами ОВЛ та АЛЕ. Як показано на рис. 1.24, *в*, при енергіях, що значно перевищують поріг збудження ОВЛ, домінує у спектрі смуга випромінювання автолокалізованих екситонів.

Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках BaF_2 показано на рис. 1.25. За своєю структурою спектри майже ідентичні до спектрів їхніх об'ємних аналогів. Представлений енергетичний діапазон спектрів збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів містить різні за механізмами виникнення АЛЕ області. Тут потрібно виділити область енергій менших за ширину забороненої зони кристала ($h\nu < 10{,}8$ еВ), де поглинання збуджувальних квантів призводить до прямого оптичного створення екситонів, які надалі зазнають безбар'єрної автолокалізації. Друга ділянка енергій, яка є у діапазоні $E_g < h\nu < E_{th}^{ex} \approx E_g + E_{ex}$, відповідає утворенню електрон-діркових пар, в яких носії заряду володіють недостатньою кінетичною енергією для створення вторинних збуджень. Після поглинання збуджувального світла з енергією цього діапазону відбувається утворення автолокалізованих екситонів у процесі захоплення електронів автолокалізованими дірками. При енергіях збуджувальних

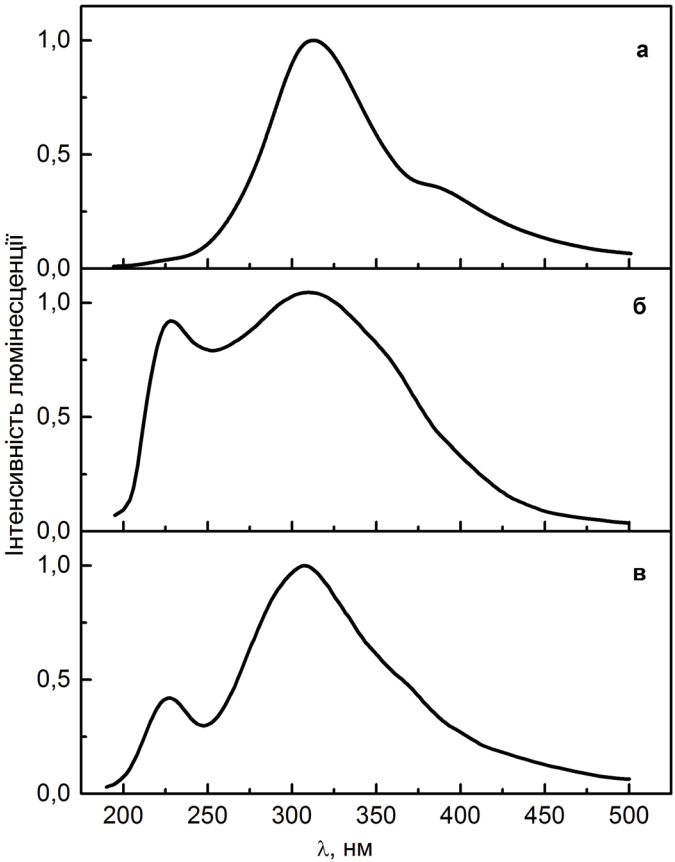


Рис. 1.24. Спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 розміром 142 нм під час збудження у: *а*) приекситонній ділянці ($h\nu_{зб}=10{,}6$ еВ), *б*) ділянці $5p\,Ba^{2+}$ катіонних ($h\nu_{зб}=18{,}8$ еВ) та *в*) ділянці $2s\,F^{-}$ аніонних остовів ($h\nu_{зб}=32{,}6$ еВ). $T=300$ К

фотонів більше $h\nu > E_{th}^{ex}$ простежують область помноження електронних збуджень, яка формується процесами електрон-електронного розсіяння з утворенням вторинних екситонів та вторинних електрон-діркових пар. Поріг початку помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар розташований при енергіях більше $2E_g$, однак визначити його точне

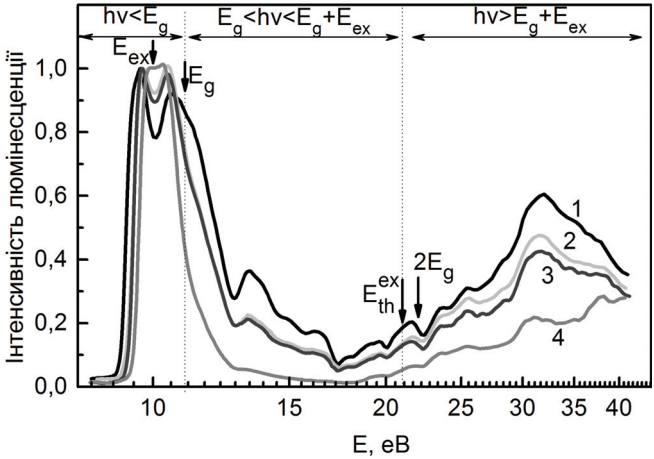


Рис. 1.25. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм} = 310$ нм) монокристалічного BaF_2 (*1*) та наночастинок BaF_2. Розміри наночастинок – 140 нм (крива *2*), 78 нм (*3*) та 20 нм (*4*). $T = 300$ K

положення зі спектра складно через можливий вплив процесів за участю дірок $5p Ba^{2+}$-остова. Це пов'язано з тим, що, починаючи з енергій збуджувальних квантів $h\nu = 18$ еВ, відбувається фотоіонізація остовних катіонних станів $5p Ba^{2+}$. Утворені на остовному стані $5p Ba^{2+}$ дірки зазнають рекомбінації з валентними електронами, що призводить до виникнення квантів остовно-валентної люмінесценції. Після випромінювання кванта ОВЛ маємо дірку в валентній зоні та електрон зони провідності (утворений в момент поглинання кванта збуджувального світла з енергією $h\nu > 18$ еВ). Такі електрон-діркові пари можуть давати внесок в люмінесценцію автолокалізованих екситонів і наростання інтенсивності люмінесценції АЛЕ, яке починається в області $h\nu > 18$ еВ (рис. 1.25), може бути спричинене саме такими процесами. Однак, оскільки частина енергії збудження витрачається на остовно-валентну люмінесценцію, то для наночастинок BaF_2 приріст інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів під час переходу в область помноження електронних збуджень є меншим порівняно із наночастинками CaF_2 та SrF_2.

Як і у випадку наночастинок CaF_2 та SrF_2, за умови зменшення розміру наночастинок BaF_2 інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів зменшується, однак цей спад не є однаковим для різних енергії збуджувальних квантів, що видно зі спектрів, нормованих на інтенсивність люмінесценції в області смуги екситонного поглинання (рис. 1.25). Кожен із виділених вище діапазонів демонструє власний темп спаду інтенсивності. Аналізуючи ненормовані спектри збудження, бачимо, що при переході від найбільших наночастинок BaF_2 із середнім розміром 140 нм до найменших (20 нм) інтенсивність люмінесценції за умови збудження в смузі екситонного поглинання (≈ 10 еВ) зменшується приблизно удвічі (рис. 1.26). Це найменший спад інтенсивності люмінесценції посеред виділених енергетичних діапазонів.

Найрізкіше інтенсивність люмінесценції залежить від розмірів на ділянці утворення електрон-діркових пар при енергіях збуджувальних квантів, недостатніх для процесів фотонного помноження ($E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$, рис. 1.25). Тут зменшення інтенсивності при переході від найбільших до найменших наночастинок

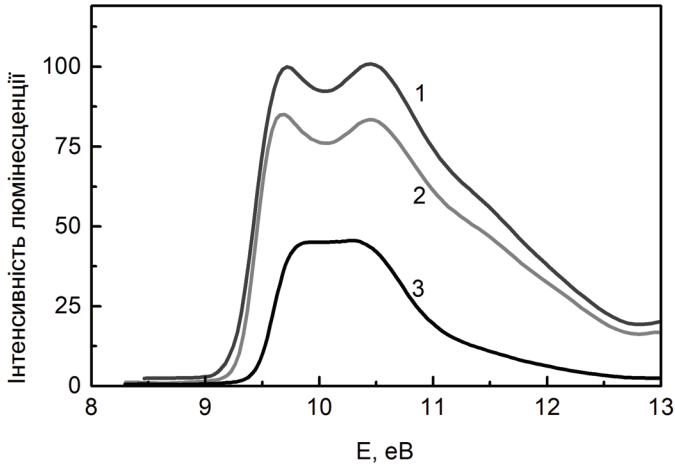


Рис. 1.26. Спектри збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів ($\lambda_{люм} = 310$ нм) наночастинок BaF_2 в області екситонного поглинання. Розміри наночастинок: 140 нм (крива *1*), 78 нм (*2*), 20 нм (*3*). $T = 300$ K

становить ~20 разів. Інтенсивність люмінесценції за умови збудження в області фотонного помноження знижується приблизно в 10 разів. Подібні розмірні залежності спостерігали і у випадку наночастинок CaF_2 та SrF_2.

Виявлені закономірності залежностей інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів від розміру наночастинок можна зрозуміти, розглянувши відношення між розмірами електронних збуджень, довжиною термалізації електронів і розмірами наночастинок.

Розглянемо особливості спектрів збудження люмінесценції в області прямого оптичного створення екситонів. Передусім привертає увагу зміна енергетичного положення краю смуги екситонного поглинання в бік вищих енергій за умови зменшення розмірів наночастинок BaF_2 (див. рис. 1.25). Для цілого класу нанорозмірних напівпровідникових матеріалів такий зсув краю фундаментального поглинання пояснюють у термінах квантово-розмірного ефекту. Відомі спроби використати таке трактування цього зміщення для оксидних матеріалів [71, 72].

Однак, квантово-розмірний ефект виявляється лише за умови співмірності електронного збудження з розмірами наночастинок. У випадку ж наночастинок BaF_2 за умови збудження в області екситонного поглинання, утворене збудження – автолокалізований екситон, який розташований в об'ємі однієї елементарної комірки, володіє розмірами менше 1 нм. Такий розмір електронного збудження є суттєво меншим за розміри найменших із досліджуваних наночастинок BaF_2 (20 нм), тому підхід до опису високоенергетичного зміщення краю фундаментального поглиння з точки зору квантово-розмірного ефекту у даному випадку не може розглядатись. Тому спостережуваний зсув краю фундаментального поглинання, найбільш імовірно є проявом ефектів насичення [64, 68, 73] для поглинання світла наночастинками BaF_2, коли в області сильного поглинання (наприклад, приекситонній області) практично все збуджувальне світло поглинається у приповерхневій області наночастинок (чи кристалів). Той самий ефект є відповідальним

за виникнення провалу в максимумі екситонного поглинання у випадку монокристала та великих наночастинок, який зумовлений тим, що при створенні екситонів у приповерхневій області є значні втрати енергії збудження внаслідок їхньої взаємодії з приповерхневими дефектами.

Для BaF_2 цей провал простежують в області 10 еВ, що узгоджується з положенням піку екситонного відбивання (рис. 1.27, криві *1* і *5*). За умови зменшення розмірів наночастинок провал у максимумі екситонного поглинання стає менш глибоким, оскільки розміри наночастинок наближаються до довжини атенуації падаючих квантів збуджувального світла. Відповідно, зменшується відношення кількості квантів, поглинутих у приповерхневій ділянці до кількості поглинутих в об'ємі наночастинок унаслідок того, що окремі наночастинки (малого розміру) поглинають лише частину падаючого світла. У такому випадку спектр збудження люмінесценції найменших наночастинок (20 нм) в екситонній області відтворює смугу екситонного поглинання. Схожу ситуацію простежували у тонких плівках CeF_3 [60] і у випадку наночастинок $CsPbCl_3$, диспергованих у кристалічній матриці $CsCl$ [74].

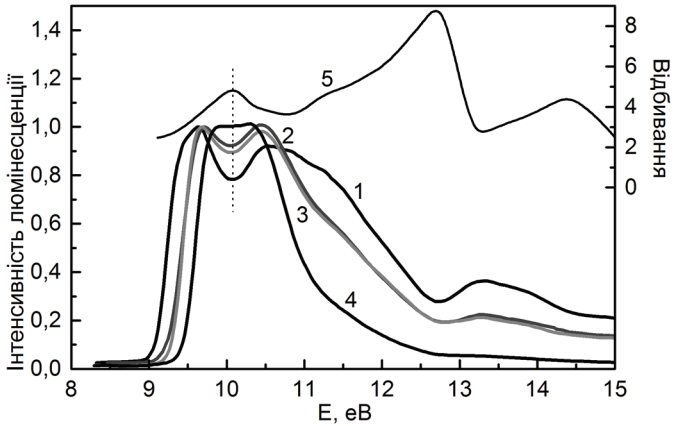


Рис. 1.27. Особливості форми смуги екситонного поглинання у спектрах збудження люмінесценції автолокалізованих екситонів для монокристала (*1*) і наночастинок BaF_2. Розміри наночастинок: 140 нм (крива *2*), 78 нм (*3*) та 20 нм (*4*). Крива *5* – спектр відбивання монокристала BaF_2. $T = 300$ К

За умови збудження в області $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$ інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів залежить від розміру наночастинок. Тут унаслідок зона-зонного поглинання утворюються вільні електрони та дірки. Перш ніж утворити екситон, вони термалізуються. Цей процес швидше відбувається для дірок, які автолокалізуються на відстанях порядка декілька нанометрів від місця утворення. Фотоелектрони, перш ніж будуть захоплені автолокалізованими дірками внаслідок кулонівської взаємодії, проходять в ході термалізації значно більші відстані, які оцінюють як десятки нанометрів [37]. Якщо такий електрон в процесі термалізації досягне поверхні наночастинки, то імовірність утворення ним автолокалізованого екситона та подальшої його випромінювальної рекомбінації є малою. Тому при переході до наночастинок малих розмірів, коли довжина термалізації електронів збігається з розміром наночастинок, інтенсивність люмінесценції, за умови збудження в області утворення електрон-діркових пар, різко зменшується [75]. Для BaF_2 такий спад інтенсивності простежується вже для зразків із середнім розміром наночастинок $a = 78$ нм. Цю величину розглядають як оцінку середньої довжини термалізації електронів у цьому матеріалі.

Область помноження електронних збуджень $h\nu > E_{th}^{ex}$ (див. рис. 1.25) виявляє проміжну (порівняно з областями екситонного поглинання та утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар) залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок.

Поглинання кванта світла у цій області спричинює виникнення вільного електрона з кінетичною енергією, достатньою для розсіяння на валентних електронах. Унаслідок розсіяння може утворитись екситон та електрон-діркова пара. Тоді за умови зменшення розмірів наночастинок внесок в інтенсивність люмінесценції процесів помноження електронних збуджень із утворенням вторинних екситонів значною мірою відтворюватиме залежність, притаманну для ділянки збудження, що відповідає оптичному створенню екситонів ($h\nu < E_g$), а внесок процесів помноження з утворенням вторинних електрон-діркових пар – залежність, притаманну області

створення низькоенергетичних e^{-}–h^{+}-пар. Беручи до уваги обидва ці вклади, зрозуміло, що залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок в області фотонного помноження $h\nu > E_{th}^{ex}$ має бути проміжною між такими для області екситонного поглинання та області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар, що і простежується експериментально.

Тоді, оскільки для найменших із досліджуваних наночастинок (20 нм) люмінесценція майже не збуджується на ділянці зона-зонного поглинання $E_g < h\nu < E_{th}^{ex}$, то збудження їхньої люмінесценції в області фотонного помноження ($h\nu > 21{,}9$ еВ, див. рис. 1.25) формуватиметься у них головно процесами помноження електронних збуджень із утворенням вторинних екситонів.

1.6. Остовно-валентна люмінесценція наночастинок BaF_2

У попередніх параграфах розглянуто вплив розміру наночастинок на люмінесценцію автолокалізованих екситонів. Ще одним видом власної люмінесценції кристалів є остовно-валентна люмінесценція (ОВЛ). Оскільки ОВЛ виявляє дуже малі часи загасання люмінесценції (субнаносекундного діапазону), то кристали, які нею володіють, використовують як надшвидкісні сцинтилятори.

Монокристали BaF_2 належать до класу матеріалів з ОВЛ. Крім того, вони також виявляють люмінесценцією автолокалізованих екситонів, тому дослідження власної люмінесценції наночастинок BaF_2 надає унікальну можливість порівняти особливості впливу їх розмірів на різні види власної люмінесценції. Особливо цікаво це зробити для випадку рентгенівського збудження, оскільки на етапі релаксації вільних носіїв заряду для ОВЛ визначальними будуть процеси релаксації дірок, а не електронів, як це є у випадку люмінесценції автолокалізованих екситонів.

Для розуміння особливостей впливу розміру наночастинок на остовно-валентну люмінесценцію опишемо її основні властивості. Зазвичай на останній стадії релаксації енергії після поглинання

кванта іонізуючого випромінювання сцинтиляційний відгук формується за участі електронів зони провідності та дірок валентної зони ($2pF^-$). Однак, за певних умов в енергетичній зоні $5pBa^{2+}$, можуть виникнути дірки, здатні рекомбінувати випромінювально з електронами валентної зони. Енергетична зона $5pBa^{2+}$, яка є найближча до валентної зони і розташована енергетично нижче від неї, може розглядатись як остовна зона кристала. Зазначимо, що лише у деяких матеріалах може відбуватися випромінювальна рекомбінація остовних дірок із електронами валентної зони. Такі електронні переходи називають "остовно-валентними", а відповідне випромінювання – "остовно-валентною люмінесценцією" [76–78]. Часто також використовують термін "кроссслюмінесценція", який відображає те, що дані випромінювальні переходи відбуваються між станами різних іонів, оскільки електрон валентної зони, яка формується рівнями аніона, переходить на катіонні остовні стани. Є ще один термін «люмінесценція вільна від Оже-переходів» ("Auger-free luminescence"), який відображає іншу істотну особливість цієї люмінесценції, яка полягає в тому, що вона може спостерігатись лише за відсутності конкуруючих з нею Оже-переходів.

Остовно-валентну люмінесценцію вперше проінтерпретовано для кристала BaF_2 [78]. Із застосуванням імпульсного рентгенівського збудження у ньому, окрім смуги люмінесценції автолокалізованого екситона (із максимумом при 300 нм (рис. 1.28, *а*), виявлено смугу люмінесценції з максимумом при 220 нм, для якої було зареєстровано незвично короткий час загасання (менше наносекунди). Ця люмінесценція виявляла слабку залежність від температури. Встановити її природу вдалося з допомогою вимірювань спектрів збудження люмінесценції із використанням синхротронного випромінювання (рис. 1.28, *б*). Оскільки поріг збудження цієї люмінесценції виявився розташованим аж при 18 еВ (область, де в оптичних спектрах проявляються смуги, пов'язані з катіонними екситонами), її було проінтерпретовано як ОВЛ. Надалі для BaF_2 було встановлено наявність ще однієї смуги ОВЛ в області вакуумного ультрафіолету, максимум якої розташовано при 195 нм (рис. 1.28) [79].

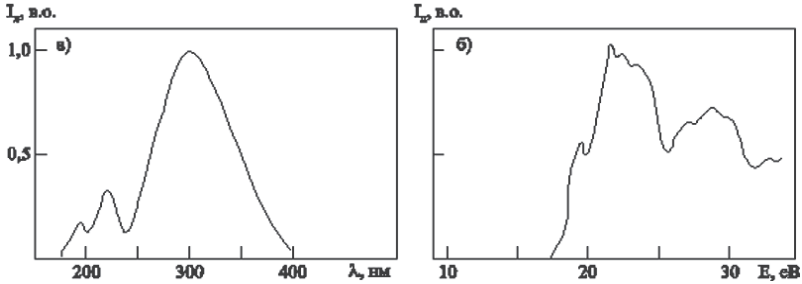


Рис. 1.28. Спектр рентгенолюмінесценції кристала BaF_2 (*а*) та спектр збудження люмінесценції смуги 220 нм. $T = 300$ K [76]

Результати експериментів виявили, що дірки, утворені в найближчій остовній зоні, перш ніж випромінювально прорекомбінувати з електроном валентної зони, релаксують до мінімального значення енергії [80]. Цей процес відбувається за час $\sim 10^{-12}$ с, який є суттєво меншим від часу загасання ОВЛ. Тому остовно-валентні переходи відбуваються між дірками, що розташовані у вершині остовної зони і електронами з усього континууму валентної зони, а енергія квантів ОВЛ є в межах:

$$E_{g2} < h\nu < (E_{g2} + \Delta E_V)\,,$$

де E_{g2} – енергетична відстань між валентною і остовною зонами, а ΔE_V – ширина валентної зони. Структура спектра остовно-валентної люмінесценції відтворює густину електронних станів валентної зони.

Виділяють такі основні характеристики остовно-валентної люмінесценції: а) низькоенергетичний край спектра ОВЛ збігається із E_{g2}; б) ширина спектра ОВЛ співмірна із шириною валентної зони кристала (в деяких матеріалах (RbF, BaF_2, KF) може бути меншою); в) структура спектрів ОВЛ дає певну інформацію про структуру валентної зони. Характеристики деяких матеріалів, що володіють ОВЛ наведено в табл. 1.4, яка дає змогу зіставити параметри ОВЛ і зонної енергетичної структури матеріалів.

Головною особливістю спектра збудження ОВЛ у BaF_2 є наявність низькоенергетичного порога (18,2 еВ), який відповідає утворенню

Таблиця 1.4. Параметри зонної енергетичної структури та ОВЛ для деяких кристалів [76]

Параметр	BaF_2	RbF	CsF	CsCl	CsBr	KF
Низькоенергетичний край смуги ОВЛ, еВ	4,8	4,9	2,5	4,0	4,4	7,3
Ширина другої забороненої зони E_{g2}, еВ	4,8	5,2	2,6	4,0	4,5	~7,3
Високоенергетичний край смуги ОВЛ, еВ	7,34	6,4	4,2	5,85	6,66	8,8
Щілина між вершиною остовної і дном валентної зон, еВ	8,2	6,8	4,3	5,8	6,6	~10
Ширина валентної зони, еВ	3,4	1,6	1,7	1,8	2,1	~2,7
Поріг збудження ОВЛ, еВ	18,23	16,8	14,1	14	13,82	20,4
Край фундаментального поглинання, еВ	8,9	8,4	8,3	6,4	6,0	8,8
Час загасання люмінесценції, нс	0,88	1,3	2,9	0,88	0,07	~1,0

остовних збуджень (рис. 1.28, *б*). При енергіях, що відповідають поглинанню з утворенням остовних екситонів (17,1 еВ у BaF_2), остовно-валентна люмінесценція не збуджується. Утворення вільних остовних дірок починається при енергіях падаючих квантів, які перевищують енергетичну відстань між зоною провідності та остовною зоною кристала. Механізм ОВЛ проілюстровано на рис. 1.29.

Як описано вище, остовно-валентна люмінесценція виявляє досить малі часи загасання. Зокрема, для кристала BaF_2 константа загасання люмінесценції для випадку γ-збудження становить ~0,86 нс. Водночас за умови збудження важкими іонами час загасання люмінесценції є ще меншим ~0,25 нс [76].

Описані вище особливості остовно-валентної люмінесценції свідчать про те, що у матеріалах, які її виявляють, для її збудження достатньою умовою є утворення дірок в найближчій до валентної остовній зоні. Тобто інтенсивність ОВЛ, на відміну від люмінесценції автолокалізованих екситонів, не повинна залежати від особливостей перебігу процесів термалізації електронів, утворених внаслідок

поглинання високоенергетичного фото- чи рентгенівського збудження. Тому, якщо слушною є гіпотеза про те, що основні безвипромінювальні втрати енергії у випадку зонозонного та рентгенівського збуджень для люмінесценції автолокалізованих екситонів у наночастинках мають місце на етапі термалізації електронів та дірок, то остовно-валентна люмінесценція має бути набагато менш чутливою до розміру наночастинок порівняно з екситонним випромінюванням. Додатковим механізмом гасіння ОВЛ, появу якого під час переходу від об'ємних кристалів до наночастинок можна передбачити, є взаємодія остовних дірок із поверхнею наночастинок.

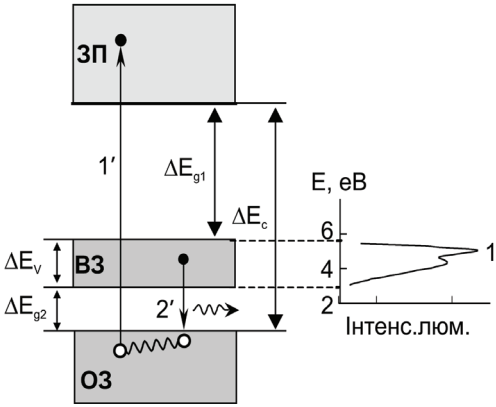


Рис. 1.29. Схема виникнення ОВЛ у випадку фотозбудження. Електронні переходи: *1* – поглинання високоенергетичного кванта; *2* – випромінювальна рекомбінація електронів валентної і дірок остовної зон

Для обговорення факторів, які впливають на залежність інтенсивності остовно-валентної люмінесценції від розміру наночастинок, наведемо оцінки розмірів самого остовного збудження та довжин пробігу вільних носіїв заряду від місця утворення до місця їх випромінювальної рекомбінації. Для оцінки розміру збудження під час опису остовно-валентної люмінесценції зазвичай використовують кластерну модель [77, 81]. Згідно з уявленнями даної моделі випромінювальні переходи між валентною та остовною зонами мають місце в межах кластера, що складається із катіона, на якому локалізована остовна дірка, та найближчого аніонного оточення. У деяких роботах [82] запропоновано брати до уваги також аніони, які належать другій координаційній сфері. Отож, розмір електронного збудження, що призводить до виникнення остовно-валентної люмінесценції ($r_{ОВЛ}$) для BaF_2 можна оцінити

як $r_{ОВЛ} \approx 1$–3 нм. Інший важливий параметр, який може мати суттєвий вплив на інтенсивність ОВЛ у наночастинках – довжина дифузії остовних дірок (l_{ch}). Є різні оцінки для цієї величини. Так, розглянувши ефективність остовно-валентної люмінесценції у системі RbF–CsF, автори [83] пропонують для довжини дифузії дірок значення $l_{ch} = 1{,}5$ нм. У праці [84] проведено експериментальні дослідження впливу кута падаючого на кристал збуджувального світла на час загасання ОВЛ. Кут падіння збуджувального світла визначає середню відстань від поверхні кристала до утвореного остовного збудження. Вважаючи, що остовні дірки, які утворилися у приповерхневому шарі кристала, або досягнули його в процесі міграції, релаксують переважно безвипромінювально, автори цієї роботи оцінили довжину термалізації остовних дірок як $l_{ch} \approx 7$ нм.

Електронна складова процесу випромінювальної остовно-валентної рекомбінації належить усьому континууму електронів валентної зони, тому для неї немає потреби аналізувати розмірні параметри. Так, основними розмірними параметрами ОВЛ є розмір збудження (~ 3 нм) та середня довжина дифузії остовних дірок ($l_{ch} \approx 1{,}5$–7 нм). Порівнюючи ці характеристики ОВЛ із розміром найменших із досліджуваних наночастинок BaF_2 ($a = 20$ нм) констатуємо, що інтенсивність остовно-валентної люмінесценції не повинна суттєво залежати від розміру наночастинок.

За умови збудження квантами синхротронного випромінювання з енергією, вищою за енергію іонізації катіона барію ($h\nu > 18$ еВ), у спектрі люмінесценції за кімнатної температури одночасно простежуються як смуга остовно-валентної люмінесценції із максимумом при 225 нм, так і смуга люмінесценції автолокалізованих екситонів при 310 нм (рис. 1.30). Відношення інтенсивностей смуг люмінесценції АЛЕ та ОВЛ є різною для різних енергій збуджувальних квантів. Під час зростання енергії збудження зростає внесок у спектр люмінесценції випромінювання автолокалізованих екситонів. Тому при рентгенівському збудженні внесок ОВЛ в інтегральну люмінесценцію є незначним.

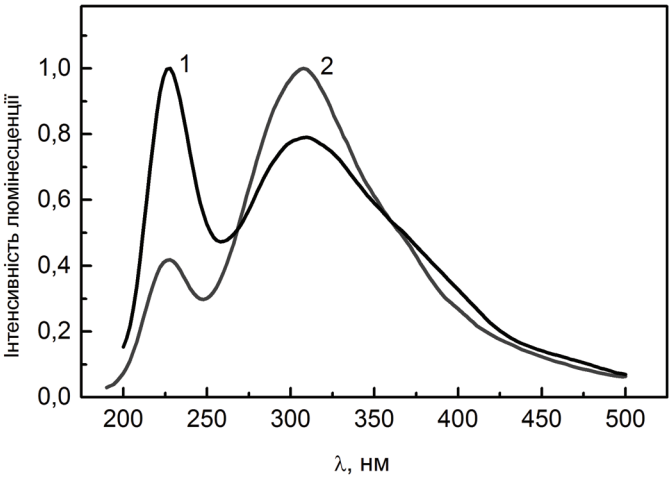


Рис. 1.30. Нормовані спектри люмінесценції наночастинок BaF_2 ($a = 113$ нм) за умови збудження квантами з енергією $h\nu = 18{,}8$ еВ (крива *1*) та 33,5 еВ (крива *2*). $T = 300$ К

Відносну швидкість зміни інтенсивностей остовно-валентної люмінесценції та світіння автолокалізованих екситонів показано на рис. 1.31. Як видно з рисунка, на якому спектри пронормовано на інтенсивність смуги ОВЛ у максимумі, люмінесценція автолокалізованих екситонів значно сильніше залежить від розміру наночастинок: при переході від монокристала BaF_2 до найменших наночастинок ($a = 20$ нм) інтенсивність АЛЕ зменшується приблизно в 7 разів. Смуга остовно-валентної люмінесценції також виявляє залежність інтенсивності від розміру наночастинок. На ненормованих спектрах люмінесценції можна бачити, що при зміні розмірів наночастинок від 140 до 30 нм інтенсивність майже не змінюється, а під час переходу від наночастинок розміром 30 до 20 нм вона спадає приблизно в 1,2 раза (рис. 1.32).

Знайдені різні залежності інтенсивності люмінесценції АЛЕ та ОВЛ від розмірів наночастинок узгоджуються з припущенням щодо визначального впливу на них співвідношення між розміром електронного збудження, довжиною термалізації вільних носіїв заряду та розмірами наночастинок. Оскільки на інтенсивність ос-

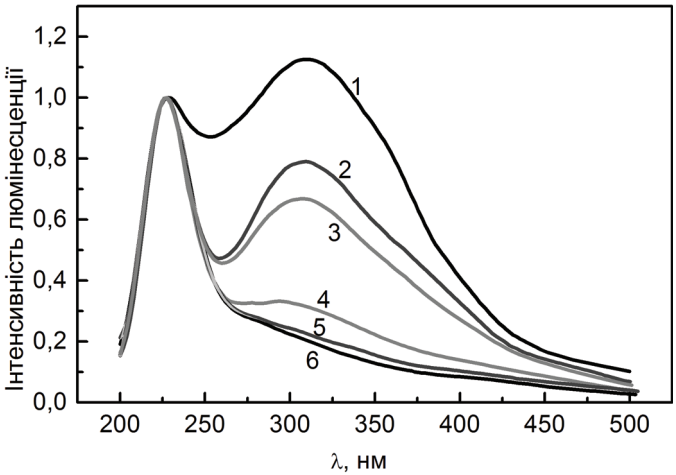


Рис. 1.31. Вплив розмірів наночастинок BaF_2 на їх люмінесценцію під час фотозбудження квантами з енергією $h\nu = 18{,}8$ еВ. Спектри пронормовано за максимумом інтенсивності смуги остовно-валентної люмінесценції. Крива *1* – спектр люмінесценції монокристала BaF_2. Розміри наночастинок: 113 нм (*2*); 78 нм (*3*); 58 нм (*4*); 32 нм (*5*) та 20 нм (*6*). $T = 300$ K

товно-валентної люмінесценції не впливає довжина термалізації електронів, а лише довжина дифузії остовних дірок, яку оцінюють у діапазоні $l_{ch} \sim 1{,}5 \div 7$ нм, що є менше розміру досліджуваних наночастинок BaF_2, то інтенсивність остовно-валентної люмінесценції виявляє відносну стабільність щодо зміни розмірів наночастинок. Як видно з рис. 1.32, при переході від найбільших до найменших наночастинок вона зменшується всього на 30%. Інтенсивність же люмінесценції автолокалізованих екситонів виявляє значно більш стрімке падіння – від найбільших до найменших наночастинок інтенсивність зменшується приблизно 7 раз (рис. 1.32). Область найбільшого падіння інтенсивності люмінесценції АЛЕ припадає на розмір наночастинок $a = 78$ нм. Як уже було згадано вище це значення узгоджується за порядком величини із довжиною термалізації електронів.

Як описано вище, спектри збудження люмінесценці автолокалізованих екситонів виявляють за умови зменшення розмірів

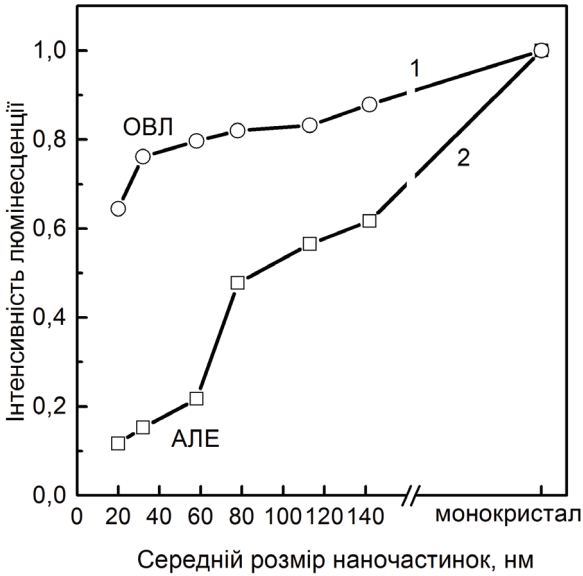


Рис. 1.32. Залежності інтенсивностей остовно-валентної люмінесценції (*1*) та люмінесценції автолокалізованих екситонів (*2*) від розміру наночастинок BaF_2 для енергії збуджувальних квантів $h\nu = 18{,}8$ еВ

наночастинок як зміну інтенсивності люмінесценції, так і зміну структури. Оскільки остовно-валентна люмінесценція є менш чутливою до розмірів наночастинок, то зрозуміло, що і її спектр збудження не виявлятиме різких змін під час переходу до наночастинок малого розміру. Як видно з рис. 1.33, на структуру смуг збудження остовно-валентної люмінесценції ($\lambda_{люм} = 225$ нм) практично не впливає розмір наночастинок. Стосовно залежності інтенсивності ОВЛ від розміру наночастинок для різних енергій збудження потрібно зазначити, що лише у високоенергетичній області $h\nu \geqslant 26$ еВ простежується незначне зменшення інтенсивності люмінесценції. Однак найімовірніше, що воно не пов'язане з особливостями міграції енергії збудження, як це було простежене для люмінесценції автолокалізованих екситонів. Смуга остовно-валентної люмінесценції розташована в області $\lambda_{люм} = 225$ нм перекривається зі смугою люмінесценції автолокалізованих екситонів.

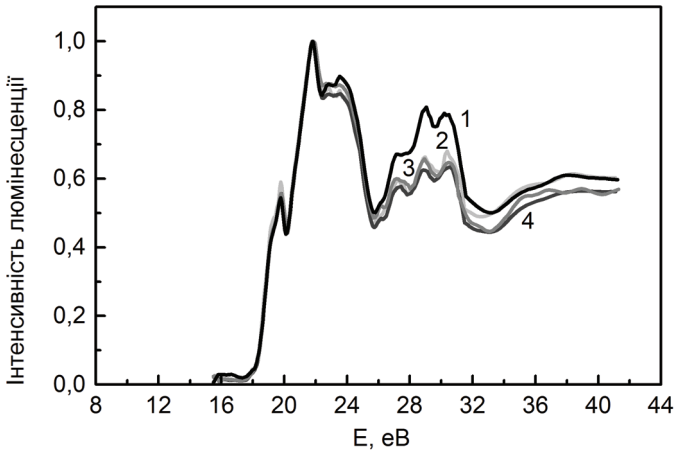


Рис. 1.33. Спектри збудження основно-валентної люмінесценції ($\lambda_{люм} = 225$ нм) монокристала (*1*) та наночастинок BaF_2 різного розміру, нормовані за максимумом. Розміри наночастинок: 142 нм (*1*); 78 нм (*2*) та 20 нм (*3*). $T = 300$ К

Тому, оскільки інтенсивність люмінесценції АЛЕ зменшується зі зменшенням розміру наночастинок, то, відповідно, високоенергетична частина спектра збудження люмінесценції виявляє спостережуваний спад інтенсивності за умови зменшення розміру наночастинок (рис. 1.33).

На рис. 1.34 показано порівняння кривих кінетики загасання остовно-валентної люмінесценції для найменших із досліджуваних наночастинок ($a = 20$ нм) та монокристала BaF_2. Ділянки спаду інтенсивності добре апроксимуються одноекспоненційною кривою. Отримані константи загасання ОВЛ для монокристала та наночастинок становлять $\tau = 1$ нс та $\tau = 0{,}95$ нс, відповідно. Таке незначне зменшення часу загасання ОВЛ узгоджується з припущенням, що довжина дифузії остовних дірок є значно меншою за розміри досліджуваних наночастинок [85].

Відмінність залежностей інтенсивності остовно-валентної люмінесценції та люмінесценції автолокалізованих екситонів від розміру наночастинок має практичне використання. Оскільки BaF_2 використовують як надшвидкі сцинтилятори (за умови реєстрації

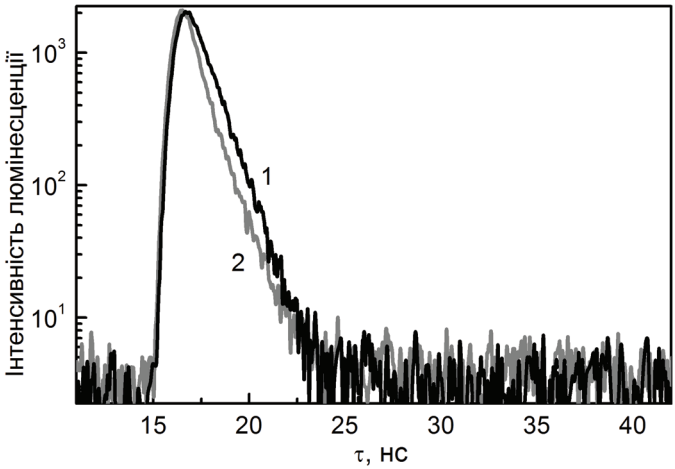


Рис. 1.34. Кінетика загасання остовно-валентної люмінесценції монокристала (*1*) та наночастинок (*2*) BaF_2 із середнім розміром ≈ 20 нм при фотозбудженні квантами з енергією $h\nu_{зб} = 32$ еВ. $T = 300$ К

лише ОВЛ), то зрозуміло, що інтенсивне світіння автолокалізованих екситонів, яке виявляє константу загасання люмінесценції порядку мікросекунди є небажаним. Є низка досліджень, в яких роблять спроби погасити світіння АЛЕ в кристалах BaF_2, зокрема через уведення домішок. Як видно із результатів досліджень наночастинок BaF_2, зробити крок у цьому напрямку можна, формуючи об'ємний сцинтиляційний матеріал із наночастинок BaF_2 малого розміру, позаяк у них сильно погашене світіння автолокалізованих екситонів, а інтенсивність остовно-валентної люмінесценції відрізняється за інтенсивністю від об'ємних аналогів незначно. Для цього можна, наприклад, використати кераміку, отриману шляхом пресування нанопорошку BaF_2. Холодне пресування не повинно привести до зростання розмірів зерен кераміки, що дасть змогу отримати об'ємний матеріал, який володітиме люмінесцентними властивостями, притаманними для наночастинок, в яких випромінювання автолокалізованих екситонів є сильно погашене. Нанокераміка на основі BaF_2 може використовуватись як часовий репер для вимірювань у схемах, що використовують метод ліку

одиничних квантів чи як швидкодіючий сцинтилятор для реєстрації потоків високоенергетичних частинок високої інтенсивності.

1.7. Люмінесцентно-кінетичні властивості наночастинок BaF_2 у випадку рентгенівського збудження

Дослідження люмінесценції під час рентгенівського збудження дає змогу визначити внесок АЛЕ та ОВЛ в інтегральну інтенсивність світіння наночастинок різного розміру. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок BaF_2 великого розміру демонструють структуру, притаманну відповідним монокристалам (рис. 1.35). Спектри складаються з двох смуг люмінесценції з максимумами при 300 нм та 225 нм, які зумовлені відповідно світінням автолокалізованих екситонів та остовно-валентними випромінювальними переходами [78]. За умови зменшення розмірів наночастинок інтегральна

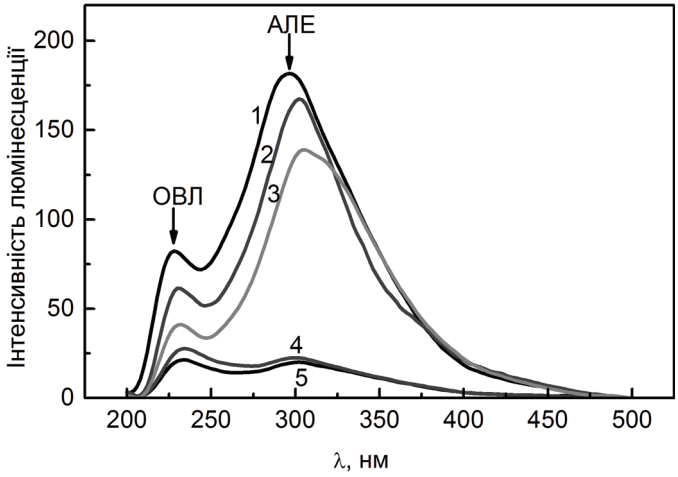


Рис. 1.35. Спектри люмінесценції монокристала (*1*) та наночастинок BaF_2 під час рентгенівського збудження. Розміри наночастинок: 115 нм (*2*), 88 нм (*3*), 32 нм (*4*), 20 нм (*5*). $T = 300$ К. Для чіткого виділення смуги ОВЛ спектри отримано з використанням методики вимірювання з часовим розділенням, де реєстрували лише кванти люмінесценції, що виникали не пізніше ніж 50 нс після імпульса збудження

інтенсивність люмінесценції зменшується, але, як і очікувалось, темп спаду інтенсивності є різним для смуги ОВЛ та люмінесценції автолокалізованих екситонів (рис. 1.35). Як видно з рисунка, під час переходу від найбільших (115 нм) до найменших (20 нм) наночастинок інтенсивність екситонного світіння зменшується приблизно у 9 разів, тоді як інтенсивність остовно-валентної люмінесценції, як показує розклад спектрів на гаусові компоненти, зменшується приблизно на 25%. Звертає увагу і те, що темп зменшення інтенсивності остовно-валентної люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок є рівномірним, тоді як у випадку люмінесценції автолокалізованих екситонів він має пороговий характер: різке зменшення інтенсивності простежується під час переходу від наночастинок розміром 88 нм до 32 нм. Різні залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок зумовлені відмінностями у механізмах створення випромінювальних центрів для зазначених видів люмінесценції у випадку рентгенівського опромінення.

У випадку рентгенівського збудження процесу утворення автолокалізованих екситонів передують стадії обміну енергії збудження високоенергетичними електронами та етап термалізації електронів і дірок. На етапі термалізації носіїв заряду їхньої кінетичної енергії вже не достатньо для електрон-електронного розсіяння на електронах валентної зони. За умови зменшення розмірів наночастинок виникає просторове обмеження для процесів міграції вільних носіїв заряду, яке призводить до зменшення імовірності захоплення електронів V_k–центрами внаслідок того, що характерні довжини пробігу електронів (значно меншою мірою дірок) можуть перевищувати розміри наночастинок.

Середні довжини вільного пробігу фотоелектронів визначаються процесами їхнього розсіяння на валентних електронах. Цей параметр слабко залежить від середовища і може бути оцінений із універсальної кривої електрон-електронного розсіяння (рис. 1.3). У наших експериментах використовували рентгенівське джерело з анодною напругою $U = 40$ кеВ, для якого середня енергія квантів рентгенівського випромінювання становить близько 23 кеВ. Для фо-

тоелектронів із такою кінетичною енергією E_k довжина вільного пробігу становитиме близько 20 нм [35]. Враховуючи, що в процесі помноження електронних збуджень фотоелектрон зазнає порядку $N = E_k/(3E_g) \approx 70$ розсіянь (де $3E_g$ – середня енергія утворення електрон-діркової пари [86]), варто очікувати, що трек фотоелектрона може значно перевищувати розміри наночастинок. Однак, як свідчить зіставлення залежностей інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок для порошкових зразків, у випадках рентгенівського збудження та фотозбудження в області створення низькоенергетичних електрон-діркових пар (див. рис. 1.16), перевищення довжиною треку розмірів наночастинок не має значного впливу на інтенсивність рентгенолюмінесценції, оскільки гарячі електрони, що залишають наночастинку продовжують розмін енергії в сусідніх частинках. Тоді основні втрати енергії збудження відбуваються в процесі релаксації низькоенергетичних електронів, що зазнають термалізації на фононах ґратки. Тобто основний вплив на інтенсивність рентгенолюмінесценції, як і у випадку зона-зонного збудження, має відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Довжина термалізації електронів залежить, головно, від енергії оптичних фононів матеріалу та початкової кінетичної енергії електрона. Залежно від початкової енергії електрона ця величина лежить в діапазоні від одиниць до порядку сотень нанометрів [37]. За даними [87] максимум розподілу низькоенергетичних електронів за довжинами термалізації для BaF_2 є в околі 40 нм. Це узгоджується з даними експерименту, де різке падіння інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів за умови збудження рентгенівським випромінюванням простежується в околі розмірів наночастинок близько 80 нм. Так, можна стверджувати, що саме співвідношення між середньою довжиною термалізації низькоенергетичних електронів ($E_k < E_g$) і розміром наночастинок визначає імовірність утворення автолокалізованих екситонів в об'ємі наночастинок.

Для остовно-валентної люмінесценції, оскільки кінцевий етап випромінювальної релаксації відбувається за участю дірки із най-

ближчої остовної зони, утвореної внаслідок високоенергетичного збудження, та довільного електрона з валентної зони, то вплив на інтенсивність матиме лише довжина дифузії дірки, оскільки вона у випадку близькості до поверхні наночастинки може релаксувати безвипромінювально за участю поверхневих енергетичних рівнів. За оцінками довжина дифузії остовних дірок не перевищує 10 нм [84]. Це є менше порівняно із розмірами досліджуваних наночастинок. Тому вплив розмірів наночастинок на інтенсивність остовно-валентної люмінесценції не є таким значним, як у випадку люмінесценції автолокалізованих екситонів [75].

Так саме різниця між довжиною пробігу електронів зони провідності та довжиною дифузії остовних дірок є визначальним фактором відмінності у залежностях люмінесценції автолокалізованих екситонів та остовно-валентної люмінесценції від розмірів наночастинок BaF_2. Якщо довжина термалізації електронів зони провідності або довжина дифузії остовних дірок є співмірною або більшою за розмір наночастинок ($l_{ch} > a$, $l_{therm} > a$), то відповідні носії заряду захоплюватимуться поверхневими дефектами або залишатимуть межі наночастинок (у випадку електронів). За таких умов інтенсивність відповідної люмінесценції наноструктурованих зразків буде суттєво меншою порівняно з їхніми об'ємними аналогами.

Додаткові особливості механізмів гасіння люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок також дають кінетичні дослідження. Якщо гасіння відбувається внаслідок передачі енергії зі збудженого стану центрів люмінесценції до поверхневих дефектів, наприклад за механізмом мультипольної резонансної взаємодії, як це припускається для автолокалізованих екситонів, або внаслідок дифузії остовних дірок у приповерхневу область, як це є для випадку остовно-валентної люмінесценції, то зменшення інтенсивності люмінесценції корелюватиме зі скороченням постійної загасання. Якщо ж зменшення інтенсивності люмінесценції відбувається внаслідок зменшення кількості випромінювальних центрів у збудженому стані, як це є у випадку, коли основні втрати енергії збудження мають місце на етапі релаксації (міграції) вільних носіїв

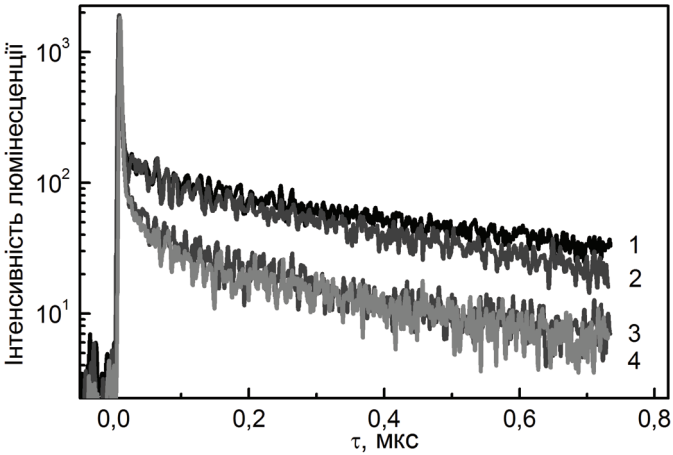


Рис. 1.36. Кінетика загасання люмінесценції монокристалів (*1*) та наночастинок BaF_2 під час рентгенівського збудження. Розміри наночастинок: 115 нм (*2*), 32 нм (*3*) та 20 нм (*4*). $T = 300$ К

заряду, то кінетика загасання люмінесценції залишатиметься незмінною.

На рис. 1.36 представлено криві загасання рентгенолюмінесценції монокристала та наночастинок BaF_2. Усі криві кінетики виявляють дві компоненти загасання із константами порядку однієї наносекунди та субмікросекундного діапазону, що є характерними для остовно-валентної та екситонної люмінесценції, відповідно. Як видно з рисунка, константа загасання остовно-валентної люмінесценції (~ 1 нс) майже не зазнає змін під час переходу від монокристала BaF_2 до найменших наночастинок (див. також рис. 1.34 для випадку оптичного збудження). З рисунка також видно, що внесок в інтегральну інтенсивність від ОВЛ та світіння АЛЕ залежить від розміру наночастинок. Час загасання рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів дещо скорочується від $\tau = 620$ нс (для монокристала) до $\tau = 520$ нс (для наночастинок із середнім розміром 20 нм), однак це незначне скорочення постійної загасання не корелює із зменшенням інтенсивності люмінесценції майже в 9 разів, а отже, вони спричинені різними факторами. Як уже було зазначено, скорочення кінетики загасання

пов'язане з безвипромінювальною релаксацією екситонів унаслідок взаємодії із поверхневими дефектами наночастинок. А той факт, що інтенсивність люмінесценції зменшується значно сильніше за константу загасання, підтверджує гіпотезу про те, що значний вплив на ефективність рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів для наночастинок мають процеси, які відбуваються на етапі міграції електронів.

Підсумок до розділу 1

Люмінесцентні властивості наночастинок фторидів лужно-земельних металів CaF_2, SrF_2 та BaF_2 (MeF_2) суттєво залежать від їхніх розмірів. У випадку прямого оптичного створення екситонів зміни люмінесцентних параметрів за умови зменшення розмірів наночастинок визначаються зростаючою роллю поверхні, що призводить до безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів. У випадку високоенергетичного збудження, окрім безвипромінювального розпаду автолокалізованих екситонів внаслідок взаємодії з поверхневими дефектами, важливу роль у наночастинках малого розміру відіграють втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду.

Інтенсивність власної люмінесценції наночастинок MeF_2 виявляє різну залежність від їхнього розміру для різних енергій збуджувальних квантів. Так, інтенсивність власної люмінесценції є найменш чутливою до зміни розмірів наночастинок за умови збудження квантами з енергією $h\nu < E_g$. Найбільш різка залежність інтенсивності екситонної люмінесценції простежується за умови збудження в низькоенергетичній ділянці зона-зонного поглинання $E_g < h\nu < 2E_g$, де утворення екситонів відбувається рекомбінаційним шляхом. Тут різкий спад інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок зумовлений втратами енергії збудження на етапі термалізації вільних носіїв заряду у наночастинках малих розмірів. Основним параметром, що визначає міграційні втрати, є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. У випадку, якщо довжина

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

Процеси фотонного помноження у наночастинках MeF_2 відбуваються за двома механізмами: із утворенням вторинних екситонів та вторинних електрон-діркових пар. Темп спаду інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів у разі зменшення розмірів наночастинок за умови фотозбудження квантами з енергією $h\nu > (E_g + E_{exc})$ є проміжним між випадками прямого оптичного створення екситонів та рекомбінаційного.

У наночастинках MeF_2, найменших із досліджуваних розмірів, на противагу до аналогічних об'ємних кристалів, де фотонне помноження відбувається із утворенням вторинних екситонів та з утворенням вторинних електрон-діркових пар, механізмом помноження електронних збуджень, який переважає, є екситонний.

У випадку збудження наночастинок MeF_2 квантами рентгенівського випромінювання також простежується різке зменшення інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок. Тоді як інтенсивність рентгенолюмінесценції при переході від великих до малих наночастинок зменшується на порядки, скорочення кінетики загасання люмінесценції автолокалізованих екситонів не є таким суттєвим, зокрема у CaF_2 константа загасання змінюється в діапазоні 1,2–0,7 мкс при зміні розмірів наночастинок зі зменшенням розміру наночастинок від 140 до 20 нм. Це є доказом того, що основні втрати енергії збудження у наночастинках малого розміру у випадку рентгенолюмінесценції мають місце на етапі міграції вільних носіїв заряду.

За умови зменшення розмірів наночастинок простежується суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів. При цьому інтенсивність екситонної люмінесценції найменш чутлива до зменшення розміру наночастинок за умови

збудження в області екситонного поглинання. Найбільш суттєве зменшення інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок простежується за умови збудження квантами з енергією, що потрапляє в область низькоенергетичних зона-зонних поглинальних переходів.

Процеси фотонного помноження у наночастинках BaF_2 завершуються за двома сценаріями: (а) унаслідок електрон-електронного розсіювання утворюються вторинні екситони та (б) електрон-діркові пари. За умови збудження в області фотонного помноження зменшення інтенсивності люмінесценції автолокалізованих екситонів за умови зменшення розмірів наночастинок є проміжним між випадками прямого оптичного створення екситонів та утворенням низькоенергетичних електрон-діркових пар.

Інтенсивність остовно-валентної люмінесценції у наночастинках BaF_2 (смуга випромінювання 225 нм) при фотозбудженні квантами синхротронного випромінювання значно менше залежить від розмірів наночастинок порівняно з інтенсивністю випромінювання автолокалізованих екситонів: тоді як світіння автолокалізованих екситонів під час переходу від найбільших із досліджуваних наночастинок до найменших зменшується суттєво, інтенсивність остовно-валентної люмінесценції спадає лише на 20%. Це спричинено тим, що гасіння ОВЛ викликано міграцією остовних дірок до поверхні, для яких довжина міграції становить 1,5–7,0 нм, що є менше за розміри досліджуваних наночастинок.

ДОМІШКОВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК $Ln\mathrm{PO_4}$-RE ($Ln = \mathrm{La}$, Lu; $RE = \mathrm{Eu}$, Pr, Ce)

У попередньому розділі розглянуто вплив розмірів наночастинок фторидів на їхню власну люмінесценцію (АЛЕ та ОВЛ). Однак набагато ширшим є клас люмінесцентних матеріалів, в яких люмінесцентні центри мають домішкову природу. Тому вивчення наночастинок, що володіють домішковою люмінесценцією представляє значний інтерес. Для таких досліджень, як домішки, вибрано іони лантанідів – Eu^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, для яких на сьогодні є багато спектроскопічних даних не тільки для активованих монокристалів, але і для наночастинок. Однак абсолютна більшість досліджень особливостей люмінесценції цих іонів у нанооб'єктах стосується процесів випромінювальної релаксації за умови збудження в області домішкового поглинання чи поглинання у смугах із перенесенням заряду. Досліджень домішкової люмінесценції наночастинок за умови збудження в області фундаментального поглинання матриць досить мало, а при рентгенівському збудженні майже немає. Саме особливостям люмінесценції активованих наночастинок різного розміру за умови високоенергетичного збудження присвячено цей розділ.

Люмінесценція автолокалізованих екситонів, як різновид власної люмінесценції, може відбуватися унаслідок рекомбінації генетично зв'язаних електрона та дірки, відстань між якими є у межах радіуса сфери Онсагера, так і внаслідок рекомбінації випадкових зонних носіїв заряду. Саме випромінювання екситонів, утворених під час рекомбінації генетично зв'язаних носіїв, виявляє меншу залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинки.

На противагу до екситонної люмінесценції, домішкова рекомбінаційна люмінесценція виникає за рекомбінації зонних носіїв заряду з домішковими центрами. Електрони та дірки, виникнувши, мають втратити свою енергію в процесі термалізації. Досягнувши енергії, що відповідає тепловій енергії ґратки, ці електрони та дірки рекомбінують з центрами люмінесценції. Ця рекомбінація з домішковими центрами має певні особливості. Зокрема, розрізняють електронну та діркову рекомбінаційну люмінесценцію домішок [90]. Ці терміни визначають, який з носіїв рекомбінує з активаторним центром. У випадку електронної рекомбінації спочатку активаторний центр захоплює дірку, і на наступному етапі з цим центром рекомбінує електрон. Домішками, для яких властивий такий тип рекомбінації, є, наприклад, іони Ce^{3+}, Pr^{3+}. Схема рекомбінаційного процесу для іонів церію виглядає:

$$Ce^{3+} + h = Ce^{4+}$$

$$Ce^{4+} + e = (Ce^{3+})^* = Ce^{3+} + h\nu.$$

Для іонів європію Eu^{3+} діркова рекомбінація відбувається за схемою:

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

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

Різниця в ефективних масах електронів та дірок і, відповідно, в їхніх швидкостях спричинює різну чутливість інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції щодо розмірів наночастинок. У випадку електронної рекомбінації, поки дірка захопиться домішковим центром, більш мобільний електрон встигне локалізуватися на дефектах поверхні чи вийти за межі наночастинки. У випадку діркової рекомбінації електрон передусім захоплюється центром люмінесценції, і затримка рекомбінації з діркою вже не така катастрофічна для інтенсивності люмінесценції. Зменшення розмірів

наночастинки може призвести до зменшення кількості захоплень носіїв на дефектах ґратки і, відповідно, до скорочення часу загасання довготривалої рекомбінаційної складової люмінесценції. Саме з таких позицій можна розглядати скорочення часової константи загасання у випадку рекомбінаційної люмінесценції іонів церію у мікрокристалах K_2LaCl_5, вкраплених у матрицю KCl [88].

Поряд із переліченими особливостями, як і у випадку власної люмінесценції, визначальними для пояснення залежності інтенсивності домішкової люмінесценції від розмірів залишаються співвідношення між довжиною термалізації носів заряду та розмірами наночастинок.

Рекомбінаційну люмінесценцію домішкових центрів аналізують в матрицях $Ln\mathrm{PO_4}$ ($Ln = \mathrm{La, Lu}$), які добре підходять для активування іонами лантанідів, зокрема домішками Eu^{3+}, Ce^{3+} та Pr^{3+}, що заміщують іони матриці Ln^{3+}. Вибір $LaPO_4$ як матриці для синтезу наночастинок з домішками зумовлено його широким використанням як основи люмінофорів для різного застосування. Зокрема $LaPO_4$–Ce, який володіє люмінесценцією в області 320 нм, є одним із найбільш широко використовуваних люмінофорів для люмінесцентних джерел ультрафіолетового діапазону косметичного та медичного призначення, а $LaPO_4$–Ce,Tb є одним з найпопулярніших люмінофорів зеленого світіння для джерел денного світла [89]. Матрицю $LuPO_4$ обрано для порівняння із $LaPO_4$ як подібну за хімічним складом. Крім того, заміна іона La^{3+} на Lu^{3+} збільшує Z_{eff} матриці, що покращує поглинання рентгенівських чи гамма-квантів. Наночастинки з великим Z_{eff} актуальні як наносцинтилятори чи компоненти наноструктурованих об'ємних сцинтиляційних матеріалів.

2.1. Люмінесценція іонів європію в наночастинках $LaPO_4$–Eu

Наночастинки $LaPO_4$–Eu було синтезовано з допомогою методу гомогенної нуклеації з водного розчину солей [90]. Для отримання низки наночастинок за розмірами проводили відпал щойно синтезованих наночастинок за різних температур. Визначення розмірів

наночастинок $LaPO_4$–Eu проводили методами рентгенівського дифракційного аналізу, у тому числі з використанням методики малокутової дифракції рентгенівських променів. Особливості підготовки зразків та визначення середніх розмірів наночастинок $LaPO_4$ наведено в додатку Б.

Спектри люмінесценції домішкових іонів європію характеризуються спектрально вузькими смугами випромінювання, які формуються електронними переходами між окремими рівнями $4f$-оболонки, яка є екранована від кристалічного поля $5s^2$- та $5p^6$-електронами. Внаслідок цього смуги випромінювання іонів європію, зазвичай, легко піддаються ідентифікації, позаяк їх спектральне розташування майже не залежить від природи матриці. Смуги випромінювання іонів Eu^{3+}, у більшості випадків, формуються електронними переходами з найнижчого збудженого $^5D_0$-рівня (у деяких випадках простежуються і випромінювальні переходи із наступного збудженого $^5D_1$-стану) на розщеплений спін-орбітальною взаємодією ^7F_J–рівень і зосереджені в спектральній області 580–720 нм [91]. На рис. 2.1 показано схему найнижчих енергетичних рівнів іона європію та випромінювальних електронних переходів.

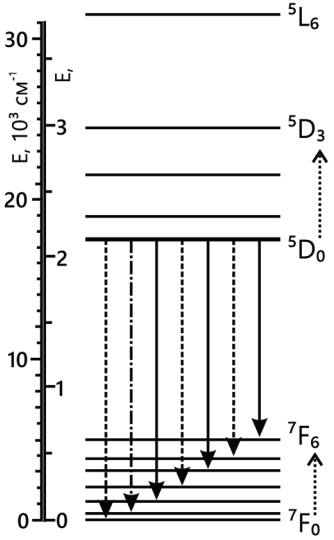


Рис. 2.1. Схема енергетичних рівнів іона Eu^{3+} та випромінювальних $4f$–$4f$-переходів з найнижчого збудженого стану

Спектри люмінесценції іонів європію у наночастинках $LaPO_4$–Eu за умови збудження в області поглинання з перенесенням заряду показано на рис. 2.2. У спектрі простежено смуги люмінесценції, що відповідають внутрішньоконфігураційним $4f$–$4f$-переходам. Структура окремих смуг є різною для наночастинок різного розміру. На структуру смуг люмінесценції

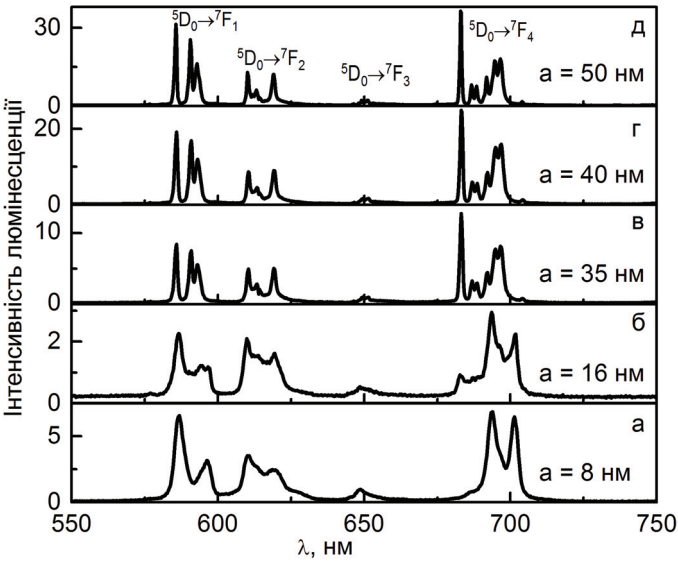


Рис. 2.2. Спектри люмінесценції домішкових іонів європію у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру за умови фотозбудження в смузі поглинання з перенесенням заряду $\lambda_{збуд} = 245$нм. $T = 8$ K

іонів європію впливає передусім локальна симетрія кристалічного поля, в якому знаходяться домішкові іони. Вона визначає, на скільки штарківських компонент розщеплюються їхні електронні рівні.

У спектрі люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu із найменшими середніми розмірами (≈ 8 нм), що володіють гексагональною симетрією кристалічної ґратки (рис. 2.2, *а*), смуги виявляють меншу кількість штарківських компонент порівняно з наночастинками більших розмірів. Це зручно простежити за смугою, що відповідає електронному переходу $^5D_0$–$^7F_1$ (~ 590 нм), яка у спектрі наночастинок із розміром 8 нм розщеплена лише на дві компоненти, що є характерним для кристалічного поля із гексагональною симетрією. У наночастинках більшого розміру (35 нм, 40 нм і 50 нм, рис. 2.2, *в–д*) штарківська структура смуг люмінесценції суттєво відрізняється. Кількість компонент розщеплення тут є більшою,

що відповідає зниженню симетрії матриці. Справді, за даними рентгеноструктурного аналізу ці наночастинки мають низьку симетрією кристалічної ґратки – моноклінну. В смузі люмінесценції, що розташована в області ~590 нм, простежується три компоненти штарківського розщеплення. Спектр люмінесценції наночастинок із середнім розміром близько 16 нм виявляє структуру смуг головно подібну до такої у найменших наночастинках (8 нм), однак, як видно з рис. 2.2, *б*, тут прослідковуються також деякі штарківські компоненти, притаманні наночастинкам моноклінної симетрії ґратки. Це добре видно за наявністю в їхньому спектрі люмінесценції смуги з максимумом при 683 нм. Люмінесцентні дослідження дають змогу чітко встановити, що зразки наночастинок із розміром 16 нм, отримані в ході відпалу при 400°С, містять уже окрім гексагональної ще і зародки моноклінної фази.

Спектри збудження люмінесценції іонів європію у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру для смуги з $\lambda_{люм} = 597$ нм представлено на рис. 2.3. За механізмами збудження люмінесценції європію спектр містить такі області збудження: смугу поглинання із перенесенням заряду від іонів O^{2-} до Eu^{3+}, розташовану при 5,0 еВ (E_{CT}); смугу екситонного поглинання з максимумом при $E_{ex} = 7{,}95$ еВ; область зона-зонного поглинання ($E_g < E < 13$ еВ) та область фотонного помноження ($E > 13$ еВ).

У спектрах збудження люмінесценції іонів європію для наночастинок великого розміру (50 і 90 нм) в області фотонного помноження чітко простежуються два пороги наростання інтенсивності при енергіях 13 та 16,5 еВ. Спектр збудження люмінесценції наночастинок найменших розмірів виявляє лише поріг фотонного помноження в області 13 еВ (рис. 2.3). Енергетичне положення початку фотонного помноження при 13 еВ добре узгоджується із величиною $E_{th}^{CT} = E_g + E_{CT}^0 = 8{,}6$ еВ $+ 4{,}3$ еВ $= 12{,}9$ еВ, де E_{CT}^0 – низькоенергетичний край смуги з перенесенням заряду, $E_g = 8{,}6$ еВ – ширина забороненої зони кристала $LaPO_4$. Поріг фотонного помноження при $E_{th}^{CT} = 13$ еВ трактують як початок помноження електронних збуджень, що відбуваються внаслідок непружного розсіяння електронів

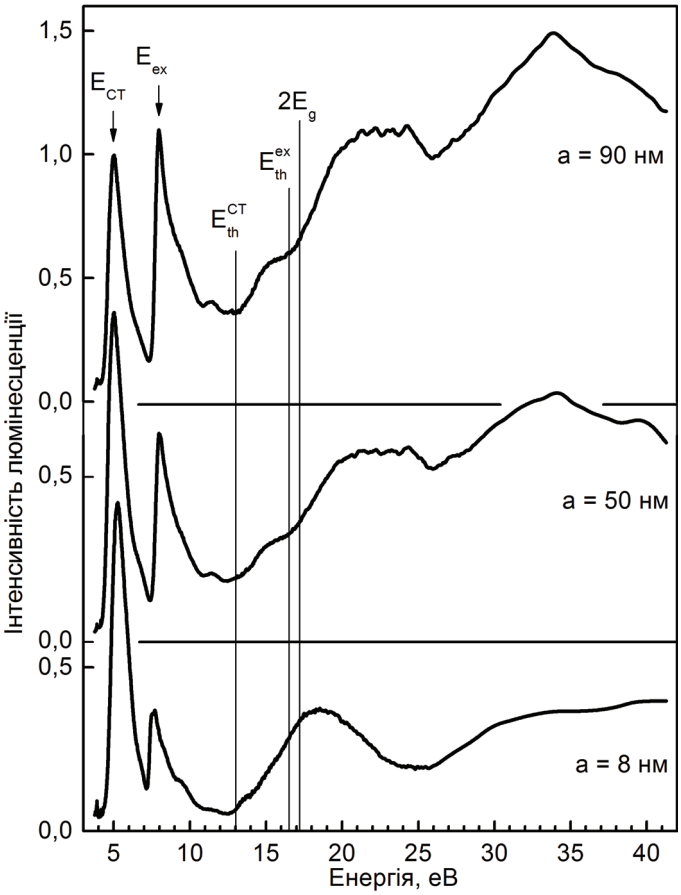


Рис. 2.3. Спектри збудження люмінесценції домішкових іонів Eu^{3+} ($\lambda_{люм} = 597$ нм) у наночастнках $LaPO_4$–Eu різного розміру. $T = 300$ K

зони провідності, що виникають внаслідок поглинання збуджувальних квантів, на валентних електронах. Акт розсіяння призводить до електронного переходу із перенесенням заряду з іонів кисню, рівні яких формують верх валентної зони, на домішкові іони Eu^{3+}. Надалі називатимемо такий процес помноженням електронних збуджень із утворенням вторинних збуджень з перенесенням заряду. Схеми утворення різних збуджень внаслідок поглинання

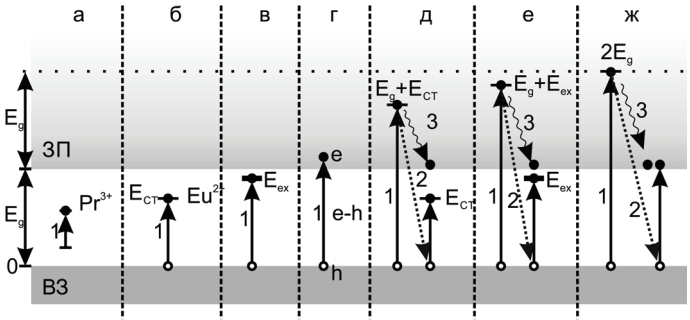


Рис. 2.4. Схеми збудження люмінесцентних центрів у наночастинках $Ln\mathsf{PO}_4$–RE (Ln = La, Lu; RE = Eu, Pr, Ce): *а* – внутрішньоцентрове поглинання; *б* – поглинання із перенесенням заряду; *в* – пряме оптичне створення екситона; *г* – зона-зонне поглинання; *д* – помноження електронних збуджень із утворенням вторинного збудження з перенесенням заряду; *е* – помноження електронних збуджень із утворенням вторинних екситонів; *ж* – помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар

збуджувального світла, а також механізмів помноження електронних збуджень показано на рис. 2.4.

Наступний поріг наростання інтенсивності люмінесценції, що простежується при 16,5 еВ узгоджується за енергією із величиною $E_{th}^{ex} = E_g + E_{ex}$ = 8,6 еВ + 7,95 еВ = 16,55 еВ, де E_{ex} = 7,95 еВ – енергетичне положення смуги екситонного поглинання. Тому цей поріг фотонного помноження, найімовірніше, відповідає початку процесів непружного електрон-електронного розсіяння, що призводить до створення вторинних екситонів (рис. 2.4, *е*).

Окрім двох вищеописаних механізмів фотонного помноження, для яких у спектрах збудження люмінесценції наночастинок чітко простежують енергетичні пороги, у LaPO_4–Eu повинен мати місце процес помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар (рис. 2.4, *ж*). Такий поріг зазвичай простежується в діапазоні енергії $(2 \div 3)E_g$. Однак, для LaPO_4–Eu визначити його положення зі спектрів збудження люмінесценції не вдається. Найімовірніше, що причиною цього є накладання в цій області фотонного помноження, що відбувається за двома іншими описаними вище механізмами.

У спектрах збудження люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu в області фотонного помноження простежують ряд мілких провалів при 20,13, 20,75, 21,62, 22,55, 23,73 еВ та глибокий при 25,97 еВ. Ці провали пов'язані з втратами енергії збудження на поверхневих дефектах в областях високого коефецієнта поглинання матеріалу внаслідок того, що збуджувальне світло в таких областях поглинається, головно, в приповерхневій області матеріалу. За енергетичним положенням зазначені провали у спектрах збудження збігаються з піками у спектрах відбивання. Це можна простежити за спектрами відбивання кристала LaF_3, де є малоінтенсивні піки в діапазоні енергій 21–25 еВ та пік високої інтенсивності при 27 еВ [92]. Піки відбивання малої інтенсивності пов'язані зі створенням остовних $5p La^{3+}$-екситонів, а інтенсивний пік в області 27 еВ зумовлений міжзонним переходом $5p \rightarrow 6s,5d$ між рівнями іона лантану. Оскільки очікується, що положення остовних станів іона La^{3+} у кристалах $LaPO_4$ та LaF_3 є близьким, то можна стверджувати, що структура спектрів збудження люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu в області фотонного помноження є спричинена саме впливом екситонних та міжзонних поглинальних переходів за участю $5p$-стану іона лантану.

Зміна ґратки з гексагональної симетрії у випадку малих наночастинок $LaPO_4$–Eu (8 та 16 нм) на моноклінну, якою володіють наночастинки більшого розміру (35–50 нм), також впливає на енергетичне положення смуг збудження люмінесценції. На рис. 2.5 показано спектри збудження люмінесценції європію для смуги випромінювання з максимумом при 592 нм у низькоенергетичному діапазоні 4–13 еВ, що охоплює смугу поглинання з перенесенням заряду та смугу екситонного поглинання наночастинок $LaPO_4$–Eu. У випадку наночастинок великого розміру (35–50 нм, рис. 2.5, криві *3–5*) максимум смуги з перенесенням заряду розташований при енергії 5 еВ, як це є в об'ємних кристалах $LaPO_4$–Eu. При переході до наночастинок малого розміру (8 та 16 нм, рис. 2.5, криві *1* і *2*) простежують зсув смуги з перенесенням заряду в високоенергетичний бік приблизно на 0,28 еВ. Оскільки одним із основних пара-

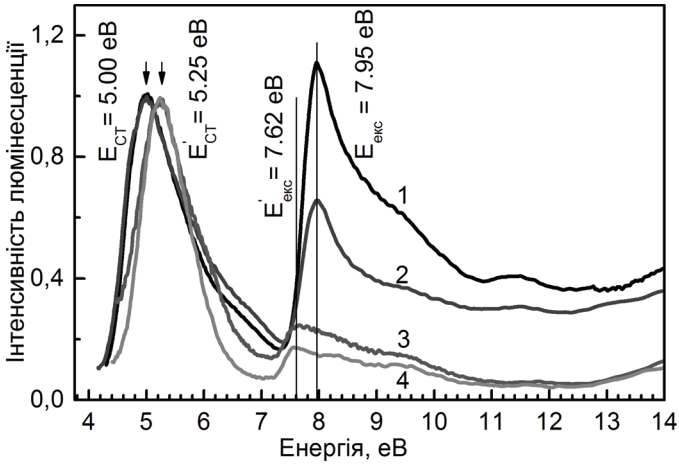


Рис. 2.5. Спектри збудження люмінесценції іонів європію ($\lambda_{люм} = 597$ нм) для ділянки поглинання з перенесенням заряду та екситонного поглинання у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру. Криві: *1* – 90 нм; *2* – 50 нм; *3* – 16 нм; *4* – 8 нм. Криві нормовано за максимумом смуги з перенесенням заряду

метрів, що визначає енергетичне положення смуги з перенесенням заряду є відстань між іонами O^{2-} і Eu^{3+}, між якими відбувається електронний перехід, то її зміна при підвищенні симетрії ґратки відображає зміну розмірів елементарної комірки.

Для смуги поглинання, що відповідає оптичному створенню екситонів, ситуація є протилежною. У великих наночастинках $LaPO_4$–Eu моноклінної симетрії ґратки екситонна смуга поглинання розташована при 7,95 еВ, а у наночастинках розміром 8–16 нм із гексагональною симетрією ґратки, вона зміщена в бік менших енергій і простежується при 7,62 еВ. Величина зміщення становить близько 0,33 еВ.

За спектральним положенням екситонних смуг поглинання у спектрах збудження люмінесценції іонів європію можна оцінити величину ширини забороненої зони наночастинок $LaPO_4$–Eu, використовуючи емпіричну формулу $E_g = 1{,}08E_{ex}$, запропоновану в роботах [93, 94]. Для ширини забороненої зони великих (35–90 нм) наночастинок $LaPO_4$–Eu із моноклінною симетрією отримаємо зна-

чення $E_g = 1{,}08 \cdot 7{,}95 \approx 8{,}6$ еВ. Для малих наночастинок (8–16 нм), що володіють гексагональною симетрією така оцінка дає результат: $E_g = 1{,}08 \cdot 7{,}62 \approx 8{,}2$еВ.

Як і у випадку наночастинок фторидів, за умови зменшення розміру наночастинок $LaPO_4$–Eu, інтенсивність люмінесценції очікувано зменшується і, як це чітко видно на рис. 2.3, темп спаду є різним для різних енергій збуджувальних квантів. Детально залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu за умови збудження в різних за механізмами збудження іонів європію ділянках показано на рис. 2.6. Як видно з рисунка зменшення інтенсивності простежується за усіх енергій збуджувальних квантів. Ділянкою збудження, для якої люмінесценція наночастинок $LaPO_4$–Eu є найменш чутливою щодо зменшення розмірів, є смуга поглинання з перенесенням заряду (рис. 2.6, крива *1*). Це зрозуміло з таких міркувань. Розмір збуджень з перенесенням заряду є близьким до розміру внутрішньоцентрового збудження. Його можна оцінити як відстань між положеннями у кристалічній ґратці іонів La^{3+} та O^{2-} (позаяк іони Eu^{3+} заміщують у ґратці іони La^{3+}), яка становить близько 2,5 Å. Зрозуміло, що розмір такого збудження значно менший за розміри найменших із досліджуваних наночастинок $LaPO_4$–Eu (8 нм), а тому зменшення інтенсивності люмінесценції за умови збудження в смузі з перенесенням заряду визначається лише процесами гасіння самих збуджених центрів, тобто процесами взаємодії домішкових іонів Eu^{3+} із поверхневими дефектами. Оскільки роль поверхневих дефектів зростає зі зменшенням розміру наночастинок, то, відповідно, інтенсивність люмінесценції зменшується. Однак, оскільки за умови збудження в інших енергетичних областях на додачу до цього виду гасіння з'являються інші механізми втрати енергії збудження, то для них спостерігатиметься більш різка, порівняно зі збудженням у смузі з перенесенням заряду, залежність інтенсивності від розміру наночастинок.

За умови збудження в області екситонного поглинання ($h\nu = 8$ еВ) залежність інтенсивності люмінесценції європію від розміру нано-

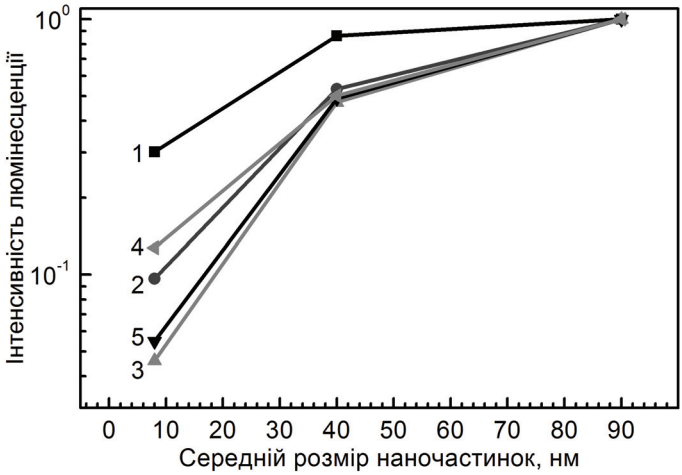


Рис. 2.6. Залежності інтенсивності люмінесценції домішкових іонів європію ($\lambda_{люм} = 597$ нм) від розміру наночастинок для різних енергій збудження: *1* – у смузі з перенесенням заряду (5 еВ); *2* – в області екситонного поглинання (7,9 еВ); *3* – в області створення низькоенергетичних електрон-діркових пар (11 еВ); *4* – в області помноження електронних збуджень з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду (14 еВ); *5* – в області помноження електронних збуджень з утворенням вторинних електрон-діркових пар (22 еВ)

частинок є більш значною порівняно зі збудженням у смузі з перенесенням заряду (рис. 2.6, крива *2*). Причиною цього, імовірно, є втрати енергії збудження ще до передачі енергії від утворених екситонів до домішкових Eu^{3+}-центрів. Оскільки світіння вільних екситонів за кімнатної температури у $LaPO_4$–Eu не простежено, то очевидно, що вони зазнають безбар'єрної локалізації. Автолокалізовані екситони у фосфатах володіють просторовими розмірами порядку розміру елементарної комірки, що значно менше розмірів наночастинок. Однак, за рахунок дифузії автолокалізованих екситонів, на них впливає розмір наночастинок. Причиною цього є те, що зменшення розмірів наночастинок призводить до зменшення середньої відстані від АЛЕ, утворених в об'ємі, до приповерхневої області наночастинок, де розпад екситонів відбувається за рахунок взаємодії з поверхневими дефектами. Під час аналізу втрат енергії

збудження за поглинання в екситонній області слід також враховувати можливу міграцію автолокалізованих екситонів до поверхні наночастинок. Міграцію автолокалізованих екситонів головно вивчали для лужно-галоїдних кристалів, див. наприклад [95]. Показано, що такі міграційні процеси визначаються головно міграційною здатністю автолокалізованих дірок [96, 97], які у лужно-галоїдних кристалах існують у формі V_k-центрів. Для кристалів фосфатів природа автолокалізованого екситона вивчена недостатньо. Припускають, що у цих системах екситон відповідає найнижчому електронному збудженню молекули $[PO_4]^{3-}$ [94]. Оскільки, час випромінювального розпаду автолокалізованого екситона в $LaPO_4$ оцінюють за кімнатної температури як ~ 5 нс для синглетної та 30 нс для триплетної компоненти [98], то можна припустити, що довжина його дифузії складає декілька нанометрів. Тоді процеси дифузії екситонів в $LaPO_4$ за умови зменшення розмірів наночастинок будуть вносити все більший внесок у зменшення інтенсивності люмінесценції Eu^{3+}-центрів за умови збудження в області екситонного поглинання.

Як і у випадку власної люмінесценції наночастинок фторидів для домішкової люмінесценції $LaPO_4$–Eu найзначніший спад інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок простежується у випадку збудження в області поглинання з утворенням електрон-діркових пар 8,2 еВ $< h\nu <$ 13 еВ (рис. 2.6, крива *3*). Механізм збудження європієвих центрів для цього діапазону є рекомбінаційним. Основним фактором гасіння люмінесценції тут є співвідношення між розмірами наночастинок та довжиною термалізації вільних носіїв заряду. Якщо довжина термалізації, передусім електронів, перевищує розмір наночастинок, то вони можуть, досягнувши поверхні, релаксувати внаслідок взаємодії з дефектами чи покинути об'єм наночастинки. Це призводитиме до різкого зменшення інтенсивності люмінесценції домішкових іонів європію, оскільки їм не передаватиметься енергія збудження [99].

Характер зменшення інтенсивності люмінесценції іонів європію за умови збудження в діапазоні фотонного помноження (рис. 2.6,

криві *4* та *5*) є проміжним порівняно з областю поглинання з перенесенням заряду (крива *1*) і областю утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар (крива *3*). Це є очікуваним результатом, оскільки тут відбуваються процеси помноження з утворенням не тільки вторинних електрон-діркових пар, але й вторинних екситонів та збуджень із перенесенням заряду. Тому ці криві (*4* та *5*) є певним усередненням кривих *1*, *2* та *3* (рис. 2.6).

Енергетичне положення порогу помноження електронних збуджень із утворенням вторинних збуджень з перенесенням заряду E_{th}^{CT} (рис. 2.3) є майже однакове для наночастинок усіх розмірів ($\sim$ 13 еВ). Хоча, як описано вище, під час переходу від великих наночастинок $LaPO_4$–Eu (35–90 нм) до малих (8 і 16 нм) простежують зсув смуг з перенесенням заряду та екситонноого поглинання на величину близько $\sim$0,3 еВ. Однак оскільки енергетичне зміщення цих смуг є різнонапрямлене, а поріг фотонного помноження E_{th}^{CT} очікується в області енергій $\sim(E^{CT}+E_g)$, то ці зміни енергетичних параметрів скомпенсовують одна одну, що є причиною незмінного значення E_{th}^{CT} для наночастинок $LaPO_4$–Eu із різною симетрією кристалічної ґратки.

З рис. 2.3 також видно, що для найменших наночастинок (8 нм) простежують тільки поріг фотонного помноження E_{th}^{CT}, який пов'язаний із утворенням вторинних збуджень з перенесенням заряду. Це зрозуміло, оскільки утворені в процесі помноження вторинні екситони та електрон-діркові пари більш ефективно взаємодіють з поверхневими дефектами, ніж збуджують домішкові іони європію (рис. 2.6, криві *2* і *3*).

Розглянемо особливості гасіння люмінесценції іонів європію внаслідок взаємодії з приповерхневими дефектами. Механізми гасіння, які простежені на етапі, коли люмінесцентні центри вже знаходяться у збудженому стані, можна аналізувати за зміною кінетики загасання люмінесценції. На рис. 2.7 наведено криві кінетики люмінесценції Eu^{3+}-центрів у наночастинках $LaPO_4$–Eu за умови фотозбудження в області внутрішньоконфігураційних поглинальних переходів $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($h\nu_{збуд}=395$ нм). У випадку

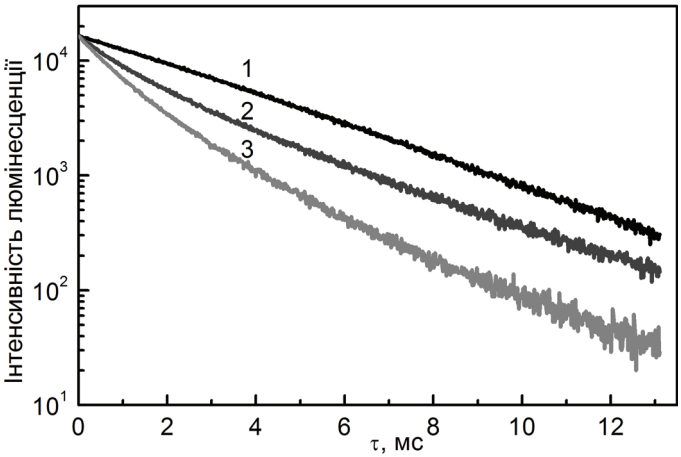


Рис. 2.7. Кінетика загасання люмінесценції Eu^{3+}-центрів ($\lambda_{люм}$ = 590 нм) у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру (криві: *1* – 50 нм; *2* – 16 нм; *3* – 8 нм) за умови збудження фотонами з довжиною хвилі $\lambda_{збуд}$ = 395 нм. *T* = 300 K

наночастинок великого розміру (50 нм) кінетика загасання люмінесценції (крива *1*) має одноекспоненційний характер. Константа загасання становить 3,3 мкс. Такий час загасання люмінесценції узгоджується з аналогічним параметром в об'ємних кристалах $LaPO_4$–Eu (3,2 мкс) [100, 101]. Тому вважатимемо, що при такому середньому розмірі наночастинок процеси гасіння люмінесценції внаслідок взаємодії Eu^{3+}-центрів із дефектами поверхні майже не впливають на перебіг їхньої випромінювальної релаксації. Для наночастинок малих розмірів (рис. 2.7, криві *2* і *3*) кінетика загасання люмінесценції стає неекспоненційною, виявляючи пришвидшене загасання на початковому етапі. Такий характер загасання люмінесценції є притаманний центрам світіння, для яких, окрім випромінювальної релаксації, є канал безвипромінювальних втрат енергії збудження. Зокрема така форма кривої є характерною у випадку сенсибілізованої люмінесценції для сенсибілізуючих центрів за умови, що передавання енергії до люмінесцентних центрів іншої природи відбувається безвипромінювально, наприклад, внаслідок резонансної мультипольної взаємодії. У випадку

наночастинок $LaPO_4$–Eu найбільш імовірно, що каналом безвипромінювальних втрат є передавання енергії збудження до поверхневих дефектів. Враховуючи вищезазначене, а також те, що мультипольна взаємодія простежується у випадку, якщо відстань між донором та акцептором є досить малою (одиниці нанометрів), слід вважати, що криві кінетики загасання люмінесценції у випадку наночастинок малого розміру (рис. 2.7, криві *2* і *3*) формуються процесами випромінювальної релаксації європієвих центрів, що є в об'ємі наночастинок. Відповідно такі центри виявляють кінетику загасання притаманну для великих наночастинок (крива *1*). Інші Eu^{3+}-центри, що є у приповерхневій області, виявляють кінетику, яка скорочується внаслідок передачі енергії збудження до поверхневих дефектів.

Якщо керуватися припущенням про вищезазначені особливості кінетики загасання люмінесценції Eu^{3+}-центрів, локалізованих в об'ємі і на поверхні наночастинок, можна оцінити відношення їхньої кількості з аналізу кінетики загасання для наночастинок із розмірами 8 та 16 нм. З цією метою криві *2* і *3* (рис. 2.7) апроксимували функцією, що є сумою двох експоненційних компонент загасання:

$$I(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}},$$

де I_1, I_2 – амплітуди компонент, τ_1 – постійна загасання люмінесценції Eu^{3+}-центрів, які не зазнають гасіння, τ_2 – ефективна постійна загасання люмінесценції Eu^{3+}-центрів, які взаємодіють із приповерхневими дефектами. За внеском у кінетику загасання складової з часом τ_2 оцінюють частку Eu^{3+}-центрів, локалізованих у приповерхневому шарі. Під час підгонки експериментальних кривих час загасання компоненти з τ_1 становив 3,3 мкс, що відповідає часовій константі іонів європію у наночастинках $LaPO_4$–Eu великого розміру, для яких гасіння люмінесценції не простежено. Результати апроксимації кінетики наведено в таблиці 2.1. Враховуючи, що внесок в інтегральну інтенсивність люмінесценції кожної

Таблиця 2.1. Параметри підгонки кривих кінетики загасання внутрішньоцентрової люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu різного розміру

Середній розмір, нм	τ_1, мкс	μ_1, %	τ_2, мкс	μ_2, %
50	3,3	100	–	–
16	3,3	70	1,1	30
8	3,3	22	1,4	78

з компоненти загасання (μ_i) є пропорційний до добутку $A_i\tau_i$, його оцінено за співвідношенням:

$$\mu_i = \frac{A_i\tau_i}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}100\%.$$

Звідки отримано, що у наночастинок із середнім розміром 16 нм частка іонів європію, локалізованих у приповерхневому шарі, становить близько 30%, а у наночастинок із розміром 8 нм – 78%.

2.2. Люмінесцентні властивості наночастинок $LaPO_4$–Pr

Структура спектрів люмінесценції домішкових іонів празеодиму значно залежить від кристалічної матриці. Залежно від положення електронних енергетичних 5*d*- і 4*f*-рівнів цього іона він може виявляти або лише внутрішньоконфігураційну $4f \rightarrow 4f$ люмінесценцію, або, окрім неї, у спектрі можуть бути наявні і міжконфігураційні випромінювальні переходи $5d \rightarrow 4f$. Те, який випадок реалізується для іонів Pr^{3+} у конкретній кристалічні матриці, визначається взаємним розташуванням дна їхньої 5*d*-зони та $^1S_0$-рівня, що є одним із 4*f*-станів. Згадані два випадки розташування енергетичних рівнів іона празеодиму показано на рис. 2.8.

На схемі 2.8, *а* проілюстровано випадок, коли $^1S_0$-стан розташовано нижче 5*d*-зони. За такого взаємного розташування енергетичних рівнів електрони, що переходять в 5*d*-зону внаслідок поглинання квантів збуджувального світла, релаксують до дна зони,

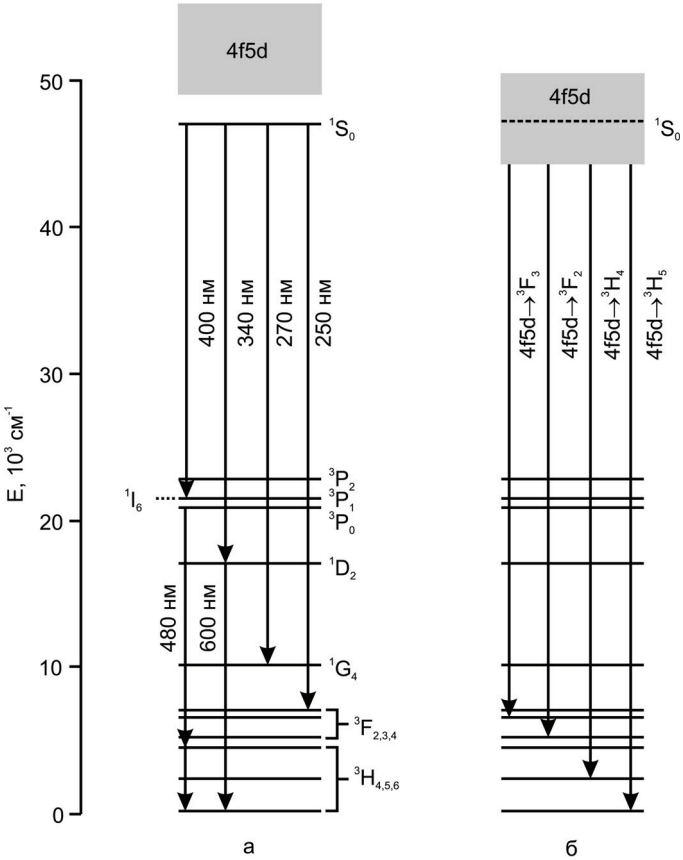


Рис. 2.8. Можливі схеми взаємного розміщення $^1S_0$ і $5d$-рівнів та електронні переходи в іоні Pr^{3+} [102]

звідки відбувається їх безвипромінювальний перехід за участю фононів на близькорозміщений $^1S_0$-рівень. Цей шлях релаксації є імовірнішим за випромінювальний, оскільки радіаційний час життя електрона в $5d$-зоні становить порядка 10^{-9} с, а час релаксації за участю фононів оцінюють як 10^{-12} с. Тоді випромінювальні переходи $5d \rightarrow 4f$ не спостерігатимуться, а спектр люмінесценції формуватиме лише внутрішньоконфігураційне випромінювання. Люмінесценція, що формується внутрішньоконфігураційними

$4f \rightarrow 4f$-переходами, що є дипольно заборонені (правилом відбору для орбітального квантового числа), володіє тривалим часом загасання мікросекундного діапазону. Як і у випадку люмінесценції іонів Eu^{3+}, $4f \rightarrow 4f$-люмінесценцію іона Pr^{3+} простежують у вигляді спектрально вузьких смуг, положення яких майже не чутливе до матеріалу кристалічної матриці.

На схемі 2.8, *б* продемонстровано випадок, коли $^1S_0$-рівень розташовано вище дна $5d$-зони. Для такої ситуації електрони збуджені на стани $5d$-зони релаксуватимуть до її дна, звідки і відбуватимуться випромінювальні переходи. На цій схемі показано тільки найбільш високоенергетичні електронні переходи, які проявляються у спектрах у вигляді інтенсивних смуг люмінесценції значної спектральної ширини розташованих в ультрафіолетовому діапазоні. Окрім таких випромінювальних переходів є також можливі переходи з $5d$-зони на інші $4f$-стани, зокрема на стани термів ^3P і ^1D, які також проявляються у вигляді відносно широких смуг люмінесценції у «синьому» діапазоні спектра. Електрони, що виявляються на вказаних $4f$-станах, далі можуть релаксувати шляхом випромінювальних $4f \rightarrow 4f$-переходів. Тому для розташування рівнів зображеного на схемі 2.8, *б* у спектрі люмінесценції спостерігатимуться смуги, що відповідають міжконфігураційним та внутрішньоконфігураційним випромінювальним переходам.

У кристалах $LaPO_4$–Pr за різних температур реалізуються обидва описані випадки розташування електронних рівнів. Ситуація, показана на рис. 2.8, *а,* виникає за низьких температур (< 80 K), а при високих температурах схема рівнів празеодиму в $LaPO_4$–Pr описується випадком 2.8, *б*.

Спектри люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr із середнім розміром 50 нм для різних температур показано на рис. 2.9. За температури, близької до температури рідкого гелію спектр містить як широкі смуги випромінювання, пов'язані з $5d \rightarrow 4f$-переходами в області $210 \div 280$ нм, так і вузькі піки, зумовлені внутрішньоконфігураційними переходами з $^1S_0$-стану (рис. 2.9, *а*). У спектрі

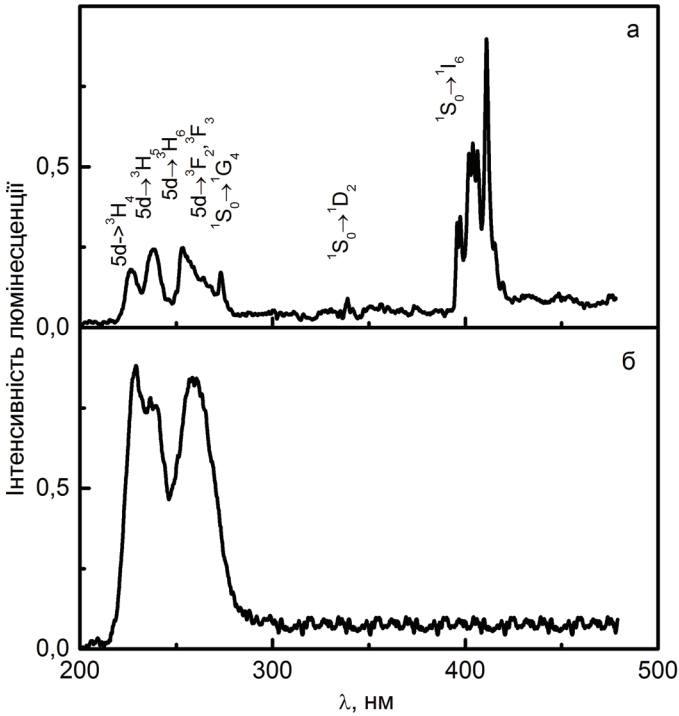


Рис. 2.9. Спектри люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr розміром $a = 50$ нм за температур: 10 К (*а*) та 300 К (*б*) ($E_{збуд} = 6{,}5$ еВ)

люмінесценції, виміряному за кімнатної температури, простежують лише смуги $5d$–$4f$-випромінювання (рис. 2.9, *б*).

Спектри збудження для f–f та d–f-люмінесценції домішкових іонів празеодиму містять певні відмінності. На рис. 2.10 показано їх для наночастинок $LaPO_4$–Pr розміром 50 нм. У обидвох спектрах збудження люмінесценції низькоенергетичний діапазон ($5{,}8 \div 7{,}1$ еВ) формується поглинальними електронними переходами $4f \rightarrow 5d$. Структура цієї смуги визначається енергетичною структурою $5d$-рівнів, які зазнають розщеплення кристалічним полем. Як бачимо з рисунка, простежується зміщення низькоенергетичного краю смуги $4f \rightarrow 5d$-поглинання приблизно на 0,23 еВ при порівнянні спектрів збудження згаданих двох видів f–f-та d–f-люмінесценції

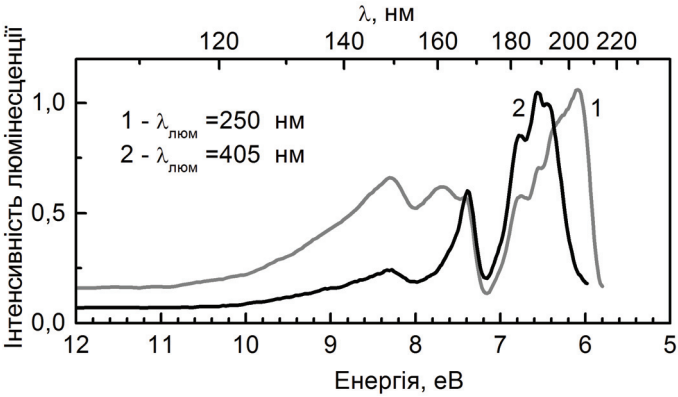


Рис. 2.10. Спектри збудження люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr із середнім розміром 50 нм для міжконфігураційних (*1*) та внутрішньоконфігураційних (*2*) електронних переходів. $T = 10$ K

іонів празеодиму. Ситуація виглядає так, що $4f \rightarrow 4f$-люмінесценція не збуджується при поглинальних переходах на найнижчий $5d$-рівень. Автори [102], які вперше спостерігали таку особливість спектрів збудження люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr, пояснюють її, зокрема, специфікою взаємного розташування найнижчого $5d$-рівня та стану $^1S_0$ у моделі конфігураційних координат.

Розглянемо залежність структури спектрів люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr від їхнього розміру за низьких температур (рис. 2.11). У наночастинках із середніми розмірами 35–50 нм у спектрах люмінесценції простежують широкі смуги $5d \rightarrow 4f$ люмінесценції в діапазоні 220–280 нм ($5d \rightarrow {}^3H_j$) і $4f \rightarrow 4f$ смуги випромінювання при 400 ($^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$), 480 ($^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$) і 600 нм ($^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$) в той час як наночастинки малого розміру (8 і 16 нм) виявляють лише $5d \rightarrow 4f$-люмінесценцію. Ці дві групи наночастинок володіють різною симетрією кристалічної ґратки. Відсутність $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції (переходи $^1S_0 \rightarrow {}^1G_4$ та $^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$) у наночастинках гексагональної симетрії (із розмірами 8, 16 нм), очевидно зумовлена тим, що у них $^1S_0$-стан іона празеодиму знаходиться при більших енергіях, ніж дно $5d$-зони.

Смуги $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції в областях при 480 та 600 нм у наночастинках гексагональної симетрії майже не проявляються.

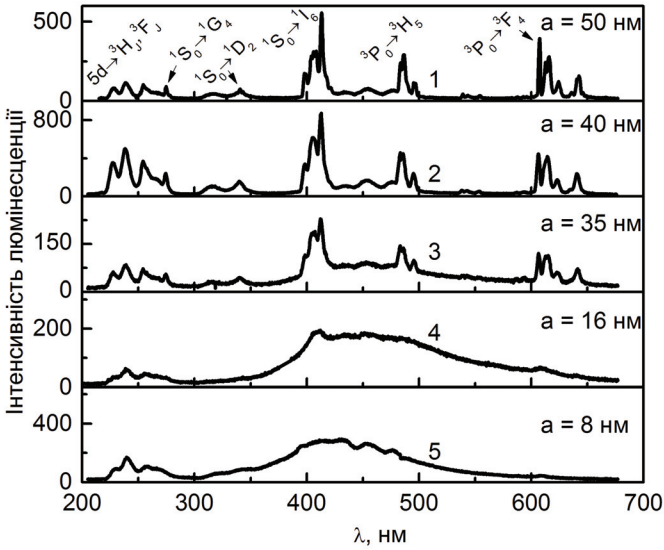


Рис. 2.11. Спектри люмінесценції Pr^{3+}-іонів у наночастинках $LaPO_4$–Pr різного розміру при внутрішньоцентровому збудженні ($E_{збуд}$ = 6,88 еВ). Розміри наночастинок: *1* – a = 50 нм; *2* – a = 40 нм; *3* – a = 35 нм; *4* – a = 16 нм; *5* – a = 8 нм. T = 10 К

Імовірно, що формування широкої смуги люмінесценції у діапазоні 350–650 нм у наночастинках малого розміру відбувається також за рахунок світіння поверхневих дефектів. Подібне випромінювання простежують і у неактивованих наночастинках $LaPO_4$ із середнім розміром 8 нм.

Спектри люмінесценції наночастинок великого розміру виявляють різну структуру за різних температур [103, 104]. На рис. 2.12 зображено температурну залежність спектрів люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr розміром 50 нм. Як видно з рисунка, співіснування $5d \rightarrow 4f$ та $4f \rightarrow 4f$ люмінесценції простежують лише за низьких температур (< 85 К), а за вищих спостерігається лише $5d \rightarrow 4f$-люмінесценція. За залежністю інтенсивності $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції від температури (рис. 2.13) можна оцінити енергію активації електронних переходів між $^1S_0$-станом та $5d$-станом (див. рис. 2.14), використовуючи формулу Мотта. Оцінка дає значення 17 меВ.

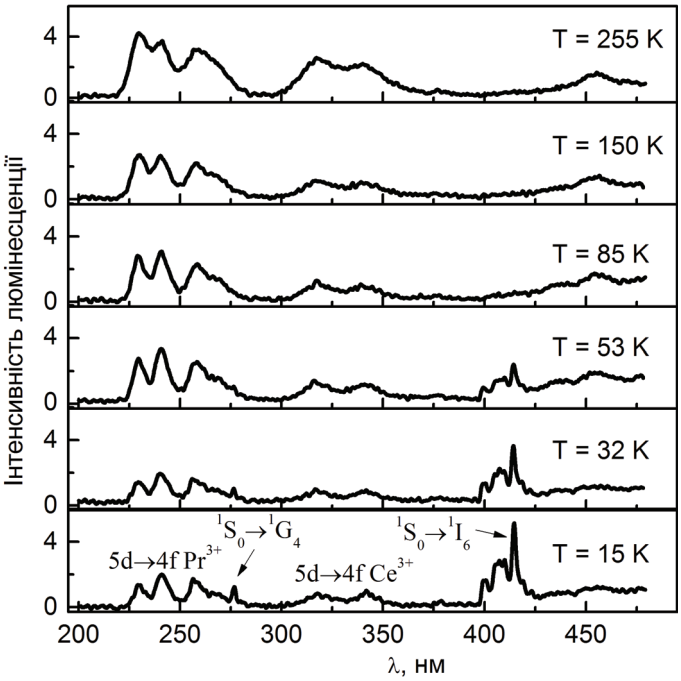


Рис. 2.12. Спектри люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr з середнім розміром 50 нм при внутрішньоцентровому збудженні ($E_{збуд} = 6{,}88$ еВ) за різних температур

Зміну природи смуги люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr в області 410 нм відслідковують за змінами кінетики загасання люмінесценції під час зростання температури (рис. 2.15). Як видно з рисунка, кінетика за температур, близьких до гелієвої, містить дві компоненти загасання. Оцінені з допомогою апроксимації кривих константи загасання люмінесценції мають значення приблизно $\tau_1 = 10$ та $\tau_2 = 52$ нс. За кімнатної температури кінетика загасання одноекспоненційна і характеризується константою $\tau_1 = 10$ нс. Час загасання люмінесценції близько 10 нс є типовим для випромінювальних $5d \rightarrow 4f$-переходів. Тому константуємо, що за низьких температур простежується співіснування $5d \rightarrow 4f$ та $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції, а за високих випромінювання відбувається лише внаслідок $5d \rightarrow 4f$-

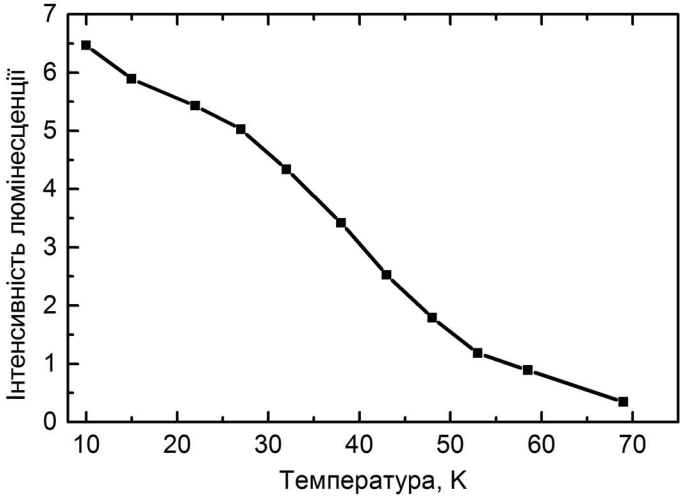


Рисунок 2.13. Температурна залежність інтенсивності $4f$–$4f$-люмінесценції іонів празеодиму ($\lambda_{люм} = 414$ нм) при внутрішньоцентровому збудженні ($E_{збуд} = 6{,}9$ еВ)

переходів. Зрозуміло, що в умовах співіснування двох видів випромінювання, внаслідок температурного гасіння $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції її часова константа суттєво скорочується до 52 нс. Типові значення часів загасання для внутрішньоконфігураційної люмінесценції за відсутності гасіння зазвичай є мікро- чи мілісекундного діапазону.

На рис. 2.16 показано спектри $5d \rightarrow 4f$-люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr різного розміру при 300 K. У спектрі можна візуально виділити три смуги випромінювання, які ідентифікують із наступними електронними переходами: $5d \rightarrow {}^3H_4$ ($\lambda_{люм} = 227$ нм), $5d \rightarrow {}^3H_5$ ($\lambda_{люм} = 236$ нм) та $5d \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3F_{4,3,2}$ ($\lambda_{люм} = 255$ нм). Зменшення розміру призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції приблизно

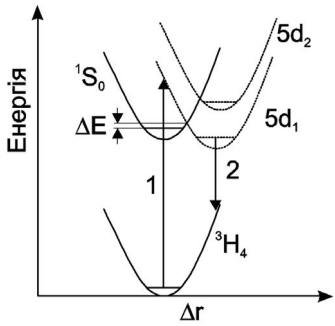


Рис. 2.14. Одномірна модель в конфігураційних координатах для енергетичних станів іонів Pr^{3+} в $LaPO_4$ [102]

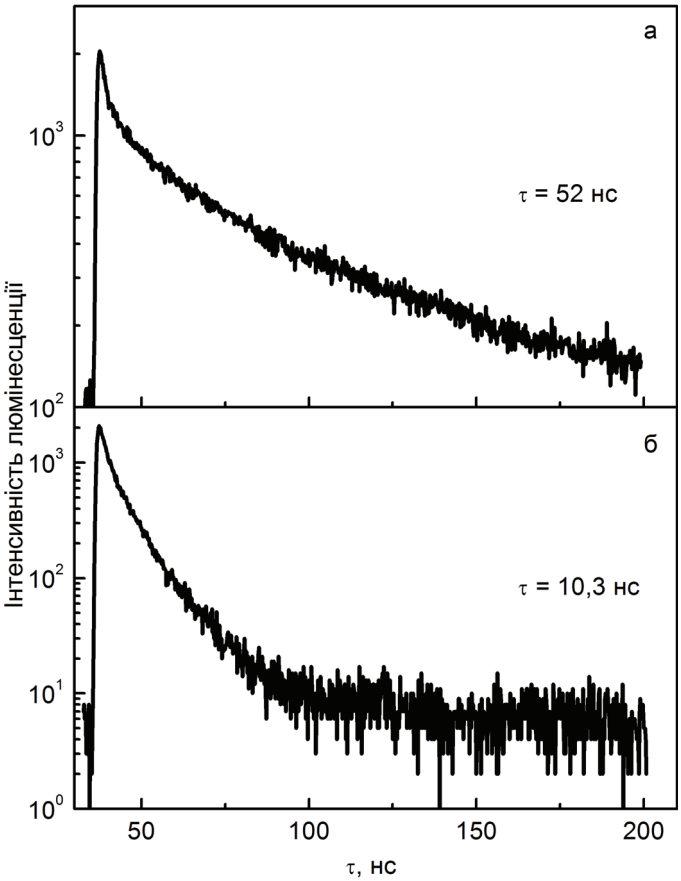


Рис. 2.15. Кінетика загасання люмінесценції іонів празеодиму для смуги з максимумом $\lambda_{люм} = 414$ нм у наночастинках $LaPO_4$–Pr із середнім розміром 50 нм ($E_{збуд} = 6{,}5$ еВ) за різних температур: 10 К (*а*) та 300 К (*б*)

вдвічі при переході від найбільших до найменших наночастинок. При переході від наночастинок із моноклінною симетрією ґратки (35–50 нм) до наночастинок із гексагональною (8 і 16 нм) у спектрах люмінесценції простежується незначний зсув високоенергетичного краю в червону область спектра. Також простежується зміна відносної інтенсивності смуг люмінесценції, розташованих при 229 нм

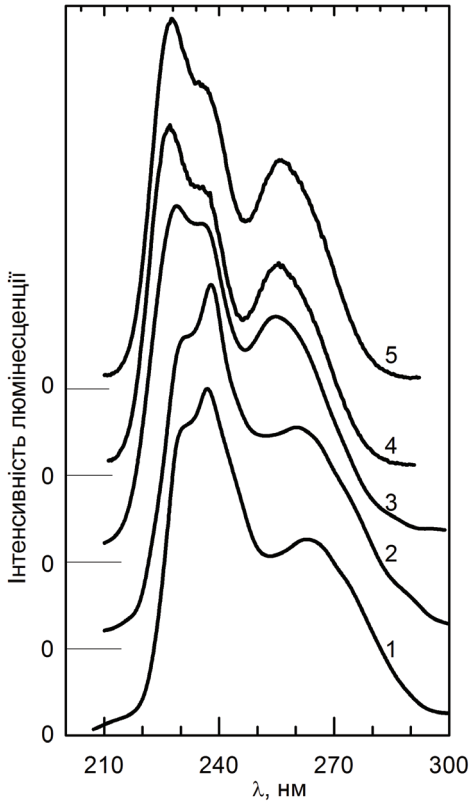


Рис. 2.16. Спектри люмінесценції іонів Pr^{3+} в області випромінювальних $5d$–$4f$-переходів у наночастинках $LaPO_4$–Pr різного розміру за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання ($\lambda_{збуд} = 200$ нм). Розміри наночастинок: *1* – $a = 50$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 35$ нм; *4* – $a = 16$ нм; *5* – $a = 8$ нм. $T = 300$ К

та 236 нм. Такі відмінності спектрів $5d \rightarrow 4f$-люмінесценції можуть бути спричинені зміною симетрії кристалічного поля, що оточує домішкові іони празеодиму, внаслідок перебудови ґратки та концентраційними ефектами, які можуть призводити до перепоглинання люмінесценції. Останні, імовірно, і спричинили відносний спад інтенсивності смуги люмінесценції з максимумом при 236 нм при переході від великих до малих наночастинок $LaPO_4$–Pr. Концентра-

ційні неоднорідності домішкових іонів у наночастинках, зокрема, можуть бути зумовлені сегрегацією на поверхні наночастинок. Таку ситуацію простежували у наночастинках Y_2SiO_5:Pr^{3+} із 20 нм [105]. Сегрегація домішок також може бути причиною гасіння $4f \rightarrow 4f$-люмінесценції іонів празеодиму внаслідок процесів кросрелаксації.

Кінетика загасання $5d$–$4f$-люмінесценції іонів празеодиму при внутрішньоцентровому збудженні є швидкою, відповідна часова константа є $\tau \sim 10$ нс. За умови рекомбінаційного збудження кінетика суттєво сповільнюється, оскільки рекомбінаційна люмінесценція містить етап міграції носіїв заряду. Враховуючи відмінності часових параметрів внутрішньоцентрової та рекомбінаційної люмінесценції, методика вимірювання спектрів збудження люмінесценції із часовим розділенням дає змогу відслідкувати енергетичне положення початку зона-зонного поглинання і оцінити ширину забороненої зони наночастинок $LaPO_4$–Pr. На рис. 2.18 показано спектри збудження іонів празеодиму під час реєстрації швидкої та повільної компонент люмінесценції. Швидку компонен-

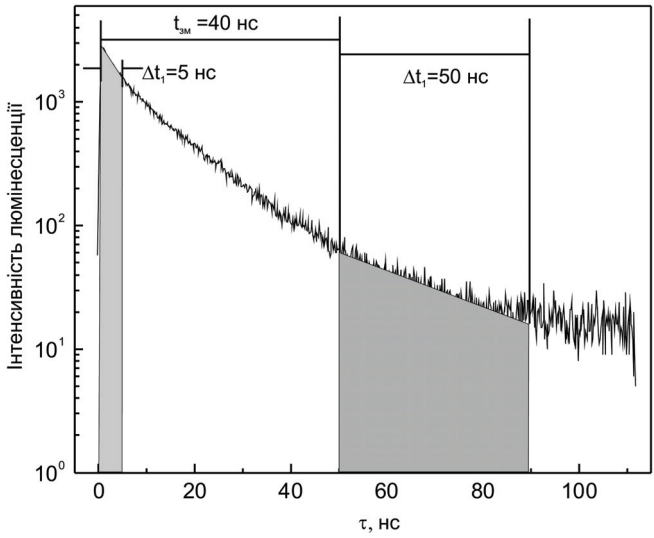


Рис. 2.17. Ілюстрація часових вікон для вимірювання спектрів збудження люмінесценції з часовим розділенням

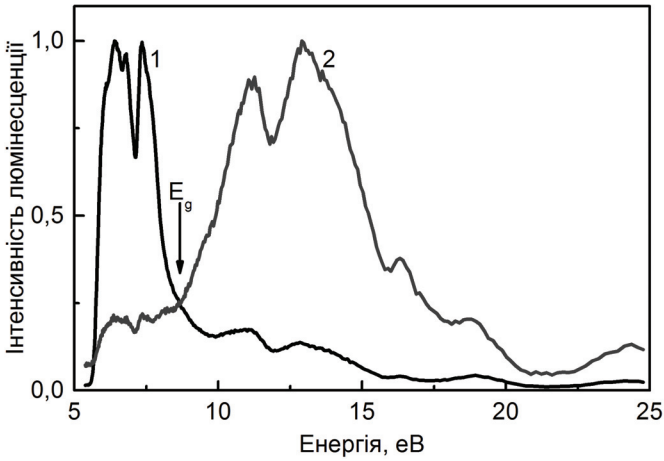


Рис. 2.18. Спектри збудження із часовим розділенням для люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr із середнім розміром 50 нм. Криві: *1* – швидка компонента; *2* – повільна компонента загасання люмінесценції

ту люмінесценції реєстрували у часовому вікні 5 нс без затримки відносно збуджувального імпульсу, повільну – у часовому вікні шириною 40 нс із затримкою 50 нс після імпульсу синхротронного збудження (рис. 2.17). Як видно з рисунка 2.18 люмінесценція із коротким часом загасання головно збуджується в області внутрішньоцентрового поглинання (крива *1*). Енергетичне положення порога наростання повільної компоненти люмінесценції у спектрах збудження простежують в області 8,6 еВ. Цю величину доцільно розглядати як оцінку ширини забороненої зони наночастинок $LaPO_4$–Pr із середнім розміром зерна 50 нм, які володіють моноклінною симетрією кристалічної ґратки. Ця оцінка узгоджується із такою, зробленою за положенням екситонного максимуму в спектрах збудження люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Eu.

Спектри збудження люмінесценції іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr різного розміру показано на рис. 2.19. Розглянемо їхню структуру. В області низьких енергій ($h\upsilon < E_g$) спектр містить смуги на ділянці 5,0–7,8 еВ, які зумовлені внутрішньоцентровим $4f$–$5d$-поглинанням в іонах празеодиму. Люмінесценція іонів празеодиму

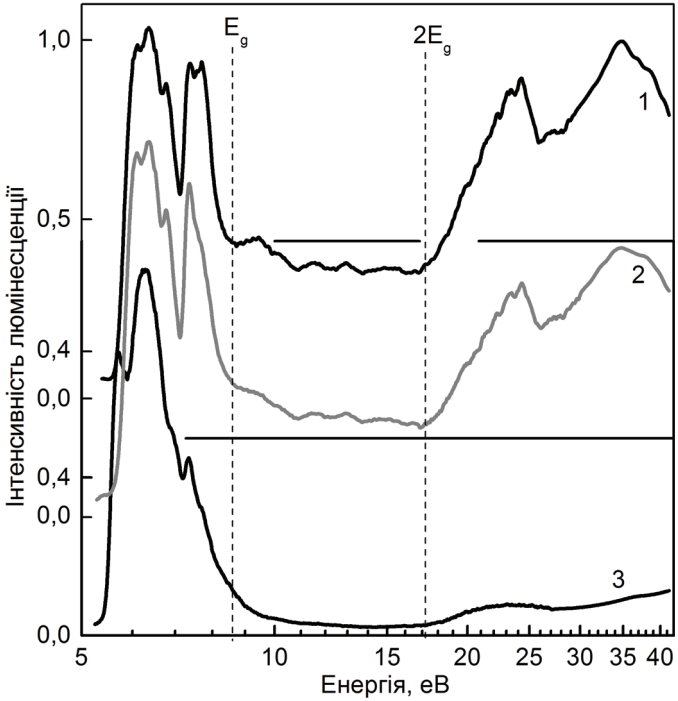


Рис. 2.19. Спектри збудження 5*d*–4*f*-люмінесценції іонів празеодиму ($\lambda_{люм}=265$ нм) у наночастинках $LaPO_4$–Pr з розмірами: *1* – $a=90$ нм; *2* – $a=40$ нм; *3* – $a=8$ нм. $T=300$ К

у наночастинках великого розміру (> 40 нм) також добре збуджується в області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар ($E_g < h\upsilon < 2E_g$; 8,6–17,2 еВ). Зазначимо, що у спектрах збудження люмінесценції іонів Pr^{3+} в $LaPO_4$–Pr не простежується смуга екситонного поглинання (із максимумом при 7,95 еВ), як це було у випадку люмінесценції Eu^{3+} в $LaPO_4$–Eu. Це свідчить про те, що у $LaPO_4$–Pr енергія збудження від екситонів до домішкових центрів Pr^{3+} не передається. Зростання інтенсивності люмінесценції, яке пов'язане з початком процесів помноження електронних збуджень простежують в області близько 17,2 еВ ($h\upsilon > 2E_g$). Оскільки у $LaPO_4$–Pr передача енергії збудження від екситонів до іонів Pr^{3+} відсутня, то

смуга фотонного помноження формується лише процесами помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар. Це є причиною того, що у $LaPO_4$–Pr поріг фотонного помноження (17,2 еВ) простежується при більших енергіях, ніж у випадку $LaPO_4$–Eu (12,9 еВ). Відмінність положення порогу фотонного помноження у наночастинках $LaPO_4$–Pr та $LaPO_4$–Eu також є підтвердженням коректності інтерпретації механізмів помноження електронних збуджень у наночастинках $LaPO_4$–Eu, де окрім процесів помноження з утворенням вторинних електрон-діркових пар мають місце також процеси помноження з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду та вторинних екситонів.

Структура спектрів збудження люмінесценції іонів празеодиму в області фотонного помноження також містить особливості, які простежуються у вигляді провалів в області енергій 20–25 еВ та при 26 еВ, що пов'язані зі зростанням поглинання при енергіях, що відповідають утворенню остовних $5p$-екситонів та, відповідно, міжзонним електронним переходам $5p \rightarrow 6s, 5d$ в іоні La^{3+}.

За умови зменшення розмірів наночастинок інтенсивність люмінесценції празеодиму зменшується для усіх енергій збуджувальних квантів (рис. 2.19), однак темп спаду залежить від енергії збудження. На рис. 2.20 представлено залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr від їхнього розміру для різних діапазонів збуджувальних квантів. Найменш чутливою до зменшення розміру наночастинок є люмінесценція за умови збудження в смугах внутрішньоцентрового поглинання Pr^{3+} (рис. 2.19, крива *1*). Значно суттєвіше інтенсивність люмінесценції залежить від розміру наночастинок під час переходу до рекомбінаційного збудження в області $E_g < h\upsilon < 2E_g$. Темп спаду інтенсивності люмінесценції за зменшення розмірів наночастинок $LaPO_4$–Pr за умови збудження квантами з енергією, що відповідає області помноження електронних збуджень ($h\upsilon > 17{,}2$ еВ), є подібний, як для області $E_g < h\upsilon < 2E_g$.

Описані залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок для різних діапазонів збуджувальних квантів є зро-

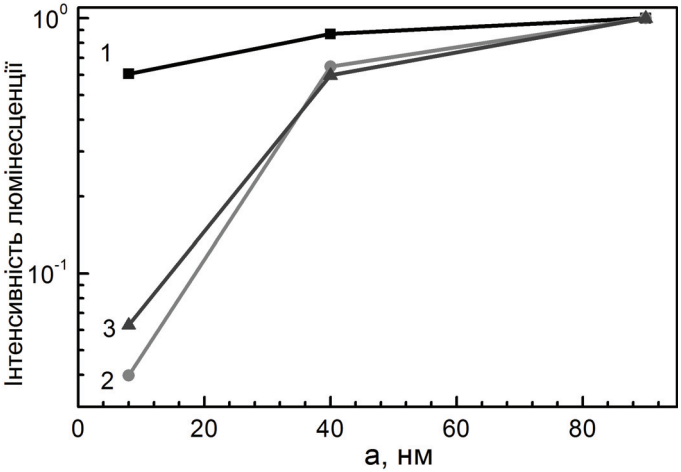


Рис. 2.20. Залежності інтенсивності люмінесценції іонів Pr^{3+} у $LaPO_4$–Pr від розміру наночастинок для різних ділянок збудження: *1* – в області внутрішньоцентрового поглинання ($h\nu_{зб}=5$ еВ); *2* – в області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар ($h\nu_{зб}=11$ еВ); *3* – в області фотонного помноження зі створенням вторинних електрон-діркових пар ($h\nu_{зб}=22$ еВ)

зумілими із таких міркувань. Опромінення квантами з енергією, що відповідає області внутрішньоцентрового поглинання безпосередньо переводить центр люмінесценції у збуджений стан. Розмір цього збудження збігається з радіусом іона Pr^{3+} (0,11 нм) і, відповідно, є значно меншим за розмір наночастинок. Тому зменшення інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок тут визначатиметься переважно безвипромінювальними втратами збудження за рахунок взаємодії з поверхневими дефектами, а також внаслідок можливих процесів сегрегації домішок на поверхні наночастинок [106], що зумовлюватиме концентраційне гасіння. Під час переходу до рекомбінаційного збудження, на додачу до згаданих факторів гасіння люмінесценції, з'являються втрати енергії збудження на етапі міграції носіїв заряду. Оскільки в процесі термалізації електрони ще до рекомбінації на центрах люмінесценції можуть проходити відстань співмірну із розмірами наночастинок, а отже,

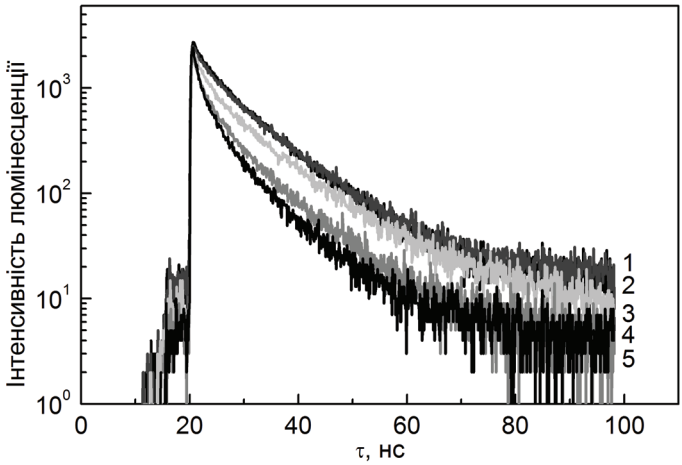


Рис. 2.21. Криві кінетики загасання люмінесценції ($\lambda_{люм}=240$ нм) наночастинок $LaPO_4$–Pr різних розмірів при внутрішньоцентровому збудженні ($\lambda_{збуд}=200$ нм). Розміри наночастинок: *1* – $a=50$ нм; *2* – $a=40$ нм; *3* – $a=35$ нм; *4* – $a=16$ нм; *5* – $a=8$ нм. $T=8$ K

досягати їхньої поверхні, то зрозуміло, що залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок $LaPO_4$–Pr є для зона-зонного збудження значно сильнішою, ніж для внутрішньоцентрового. На відміну від наночастинок $LaPO_4$–Eu у наночастинках $LaPO_4$–Pr ділянка фотонного помноження виявляє практично таку саму залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок, як і область $E_g < h\upsilon < 2E_g$ (див. рис. 2.20, криві *2* і *3*). Це узгоджується із тим, що вона формується лише процесами помноження електронних збуджень із утворенням вторинних електрон-діркових пар.

Процеси гасіння люмінесценції, які відбуваються на етапі, коли люмінесцентні центри вже знаходяться у збудженому стані, ілюструє кінетика загасання люмінесценції за умови внутрішньоцентрового збудження. За умови зменшення розмірів наночастинок $LaPO_4$–Pr кінетика міжконфігураційної люмінесценції іонів празеодиму скорочується, що є індикатором зростання ефективності процесів гасіння (рис. 2.21). При цьому, як видно з рисунка за неекспоненційною формою кривих, процеси гасіння люмінесценції

відіграють суттєву роль навіть у найбільших із досліджуваних наночастинок із середнім розміром 50 нм. Ефективна постійна загасання люмінесценції під час переходу від найбільших до найменших наночастинок зменшується майже вдвічі (від 11 до 5 нс), що узгоджується із відповідним спадом інтенсивності люмінесценції за умови внутрішньоцентрового збудження (рис. 2.20). Як і у випадку наночастинок $LaPO_4$–Eu, причина зменшення інтенсивності внутрішньоцентрової люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок $LaPO_4$–Pr зумовлена зростанням імовірності безвипромінювальної релаксації внаслідок взаємодії іонів Pr^{3+} з приповерхневими дефектами [107]. Певну оцінку відносної кількості люмінесцентних центрів можна отримати за допомогою апроксимації кривих кінетики, припускаючи наявність двох компонент загасання люмінесценції. Одна з них належить іонам празеодиму, що розташовані в об'ємі наночастинок, і відповідно, володіє радіаційним часом, притаманним для мікрокристалів $LaPO_4$–Pr, а друга відповідає іонам Pr^{3+}, які розташовані поблизу дефектів, та відповідно володітимуть меншим часом загасання. Для такої двоекспоненційної підгонки кривих кінетики для першої компоненти обрано константу загасання $\tau_1 = 11$ нс. Це значення узгоджується з науковими даними, де для часу загасання 5*d*–4*f*-люмінесценції у $LaPO_4$–Pr наводять значення 10,3; 12; 13,4 нс [104, 108, 109]. Результати апроксимації представлено в таблиці 2.2. Як видно

Таблиця 2.2. Результати апроксимації кінетики загасання 5*d*–4*f*-люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr різного розміру за умови внутрішньоцентрового збудження

Розмір наночастинок, нм	τ_1, нс	Внесок компоненти з τ_1, %	τ_2, нс	Внесок компоненти з τ_2, %
50	11	81	2.6	19
40	11	85	2.8	15
35	11	80	2.4	20
16	11	62	2.2	37
8	11	46	2.2	54

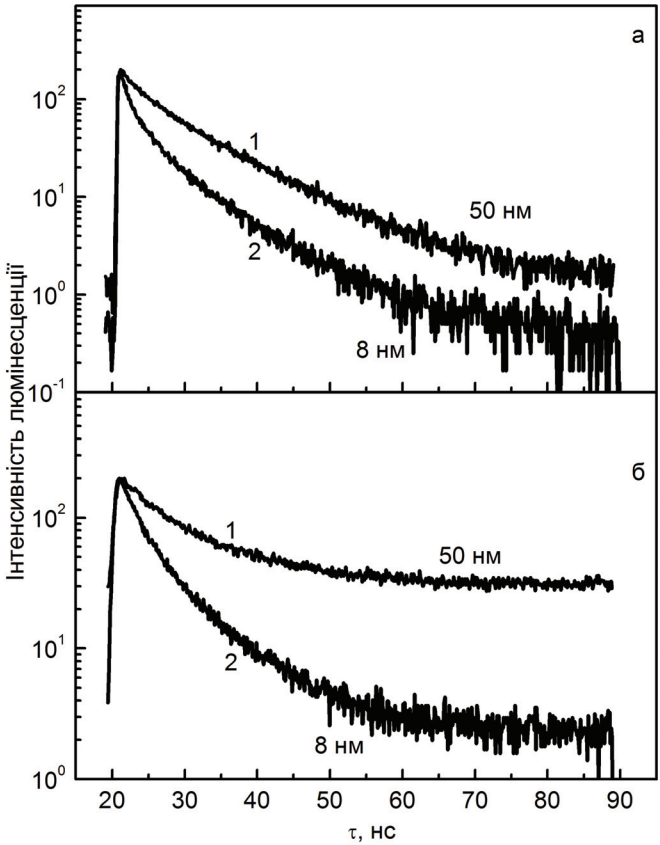


Рис. 2.22. Кінетика загасання люмінесценції ($\lambda_{люм} = 240$ нм) наночастинок $LaPO_4$–Pr із розміром 50 нм (криві *1*) та 8 нм (криві *2*) за умови внутрішньоцентрового збудження (*а*) та збудження в області фотонного помноження ($\lambda_{збуд} = 60$ нм) (*б*). $T = 300$ K

із таблиці, кількість іонів празеодиму, що знаходяться поблизу поверхневих дефектів за умови зменшення розмірів наночастинок від 40 до 8 нм зростає від 15 до 50%.

На рис. 2.22 показано порівняння кінетики загасання люмінесценції празеодиму при внутрішньоцентровому та зона-зонному збудженні. У випадку внутрішньоцентрового збудження (*а*) під час переходу від наночастинок розміром 50 нм до 8 нм кінетика загасан-

ня скорочується через зростання взаємодії центрів люмінесценції з приповерхневими дефектами. У випадку рекомбінаційної люмінесценції (*б*) з'являється довготривала компонента з часом порядку мікросекунди зумовлена захопленням електронів на об'ємних дефектах наночастинок у процесі міграції до центрів люмінесценції. Зменшення внеску довготривалої компоненти для малих наночастинок може бути зумовлене зменшенням кількості захоплень електрона на об'ємних дефектах наночастинки.

2.3. Сенсибілізована люмінесценція у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce

Одним зі шляхів збільшення ефективності реєстрації іонізуючого випромінювання у кристалах з домішковою люмінесценцією є мінімізація втрат енергії збудження на етапі її передачі від матриці кристала до домішкових центрів люмінесценції [110–112]. У випадку матеріалів, активованих іонами церію, з метою отримання оптимальних умов передачі енергії збудження розглядають системи, що містять іони, від яких енергія збудження ефективно передається до іонів церію. Прикладами такого підходу є використання в парі з іонами церію іонів Gd^{3+} та Pr^{3+} [113–115]. Зокрема, такий підхід було протестовано на монокристалах PrF_3:Ce^{3+}, в яких відбувається передавання енергії збудження від іонів матриці Pr^{3+} до домішкових іонів Ce^{3+} [113]. Було показано, що світловихід кристала PrF_3:Ce^{3+} перевищує такий для кристала CeF_3. Це стимулює дослідження кристалічних систем, що містять пару домішкових іонів Pr^{3+}–Ce^{3+} з огляду на можливе отримання нових ефективних люмінесцентних матеріалів. У цьому параграфі представлено результати досліджень механізмів передачі енергії збудження між домішковими іонами празеодиму і церію у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce різного розміру.

Наночастинки $LaPO_4$–Pr,Ce синтезовано за такою ж методикою, як і $LaPO_4$–Pr і $LaPO_4$–Eu. Концентрація домішкових іонів празеодиму та церію у розчині прекурсорів становила, відповідно, 5 та 1 моль%. За умови фотозбудження квантами з енергією в діапа-

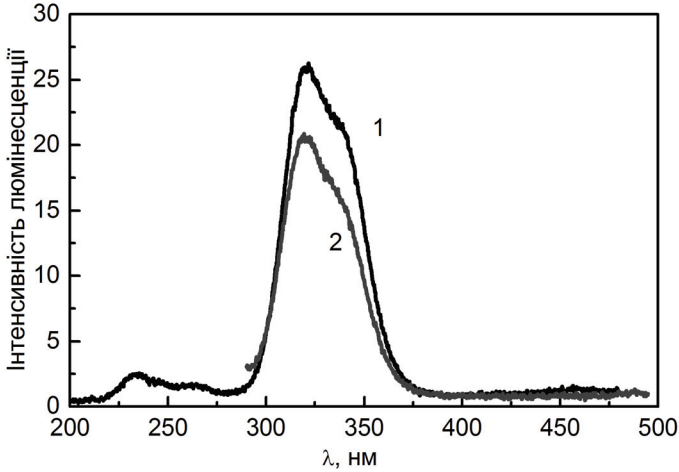


Рис. 2.23. Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce розміром 40 нм за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів Pr^{3+} (крива *1*, $\lambda_{зб}=180$ нм) і в області внутрішньоцентрового поглинання іонів Ce^{3+} (крива *2*, $\lambda_{зб}=275$ нм). $T=300$ K

зоні 4,0–50,0 еВ наночастинки виявляють, головно, люмінесценцію, характерну для іонів Ce^{3+} (рис. 2.23, крива *1*). Смуги люмінесценції іонів празеодиму, які простежуються в області 210–280 нм і відповідають випромінювальним міжконфігураційним електонним $5d$–$4f$-переходам, виявляють на порядок меншу інтенсивність порівняно з люмінесценцією церію за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів празеодиму та за умови збудження в області фундаментального поглинання матриці.

На рис. 2.24 показано спектри фотолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів Ce^{3+} ($\lambda_{зб}=275$ нм). Спектр люмінесценції іонів церію складається з двох спектрально близьких смуг, що відповідають внутрішньоцентровим міжконфігураційним електронним переходам $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ та $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$. У випадку наночастинок великого розміру (90 і 40 нм) максимуми смуг випромінювання простежуються при 317 і 336 нм. Спектральне розташування цих смуг практично збігається із таким для смуг

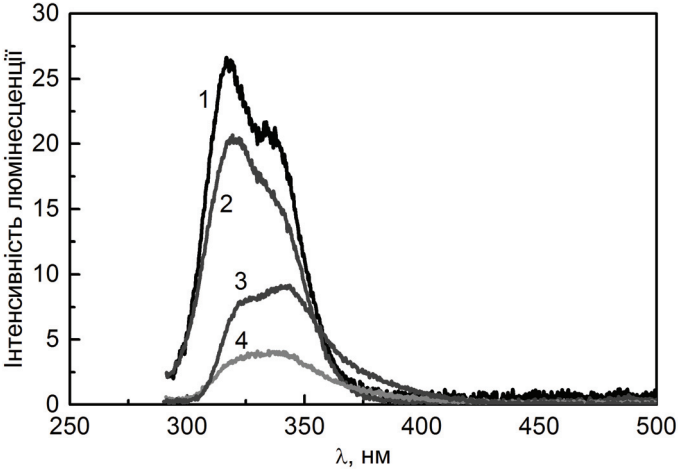


Рис. 2.24. Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів Ce^{3+} ($\lambda_{зб}=275$ нм): *1* – $a=90$ нм; *2* – $a=40$ нм; *3* – $a=16$ нм; *4* – $a=8$ нм. $T=300$ K

випромінювання іонів церію у мікрокристалах $LaPO_4$–Ce [116]. У наночастинках менших розмірів (8 та 16 нм), в яких симетрія кристалічної ґратки є гексагональною, на відміну від моноклінної, яка притаманна великим наночастинкам та мікрокристалам $LaPO_4$, смуги люмінесценції церію є зміщеними порівняно із наночастинками великого розміру в червону область спектра. Їхні максимуми простежують, відповідно, при 325 і 343 нм. Спостережуване зміщення смуг люмінесценції доцільно розглядати як наслідок зміни локального кристалічного поля, у якому знаходяться домішкові іони церію, що є наслідком різної симетрії кристалічних ґраток у великих (40 і 90 нм) і малих наночастинках $LaPO_4$ (8 і 16 нм). Також у наночастинках малого розміру відрізняються інтенсивності смуг люмінесценції: короткохвильова смуга ($\lambda_{люм}=325$ нм) у малих наночастинках виявляє меншу інтенсивність, ніж довгохвильова, у великих наночастинках простежують протилежну ситуацію. Спостережуваний перерозподіл інтенсивностей може бути спричинений змінами кристалічного поля.

Як показано на рис. 2.24, зменшення розмірів наночастинок призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції іонів церію. За умови зменшення розмірів наночастинок збільшується частка іонів Ce^{3+}, що розташовані в їхньому приповерхневому шарі, який містить структурні дефекти. Це відбувається внаслідок збільшення відношення поверхня/об'єм у наночастинках за умови зменшення їхніх розмірів. Збільшення частки іонів церію, локалізованих у приповерхневій області наночастинок, може бути причиною зменшення інтенсивності випромінювання внаслідок безвипромінювальної релаксації енергії збудження за участю поверхневих дефектів. Саме так трактують причину зменшення інтенсивності власної та домішкової люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок [117].

Умовою наявності перенесення енергії збудження між домішковими центрами різної природи є спектральне перекриття області випромінювання сенсибілізуючих центрів з областю поглинання акцепторної домішки. Розглянемо спектральні положення смуг люмінесценції та внутрішньоцентрового поглинання іонів празеодиму та церію в матриці $LaPO_4$. На рис. 2.25 показано спектри люмінесценції та спектри збудження люмінесценції для наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce, $LaPO_4$–Pr і $LaPO_4$–Ce. Смуга люмінесценції іонів Ce^{3+}, яка відповідає електронним $5d \rightarrow 4f$-переходам у наночастинках $LaPO_4$–Ce та у $LaPO_4$–Pr,Ce, розташована в спектральній області 3,3–4,8 еВ (рис. 2.25, *а* і *б*, криві *1*). Смуги збудження церієвої люмінесценції, які відповідають внутрішньоцентровим поглинальним переходам, розташовані в енергетичному діапазоні 4,0–6,3 еВ (рис. 2.25, *б*, крива *2*) [116]. Структура цих смуг збудження люмінесценції визначається розщепленням $5d$-рівня іонів церію. В $LaPO_4$–Ce простежується п'ять смуг збудження люмінесценції із максимумами при 4,5, 4,8, 5,2, 5,8 і 6,0 еВ. Структура та величина розщеплення між окремими смугами поглинання, які відповідають електронним $4f^2 \rightarrow 4f5d$-переходам в іонах Ce^{3+}, визначається локальною симетрією та величиною оточуючого кристалічного поля. Як видно із спектра (рис. 2.25, *б*, крива *2*),

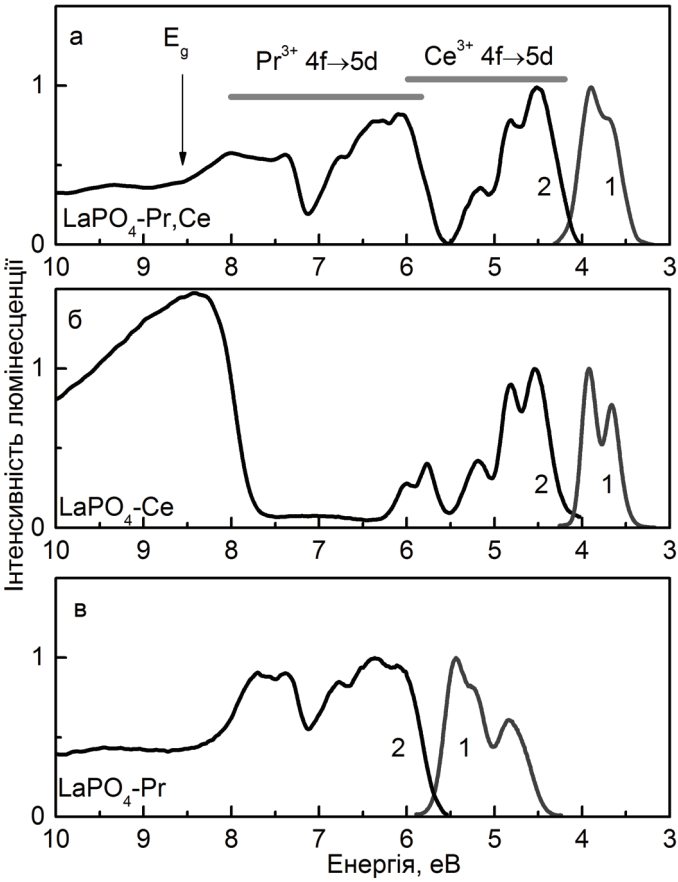


Рис. 2.25. Спектри фотолюмінесценції (криві *1*) та її збудження (криві *2*) наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce (*а*); $LaPO_4$–Ce (*б*) та $LaPO_4$–Pr (*в*). Розмір зерна наночастинок – 40 нм. $T = 300$ K

люмінесценція церію майже не збуджується в області 6,3–7,5 еВ. Далі під час зростання енергії збуджувальних квантів до 7,7 еВ, що відповідає краю фундаментального поглинання, простежується наростання інтенсивності люмінесценції церію внаслідок передачі енергії збудження від матриці $LaPO_4$.

Спектри люмінесценції та збудження люмінесценції іонів Pr^{3+}, які показано на рис. 2.25, *в*, описано у попередньому параграфі

при розгляді люмінесцентних параметрів наночастинок $LaPO_4$–Pr. Зіставлення спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції для наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce, $LaPO_4$–Pr та $LaPO_4$–Ce дає змогу провести ідентифікацію структури спектра збудження церієвої люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce (рис. 2.25, *а*, крива *2*). Смуга збудження церієвої люмінесценції, розташована в області 4,0–5,5 еВ, відповідає власному $4f$–$5d$-поглинанню іонів церію. Збудження люмінесценції іонів Ce^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce у спектральній області 5,5–8,0 еВ формується поглинальними смугами іонів празеодиму (рис. 2.25, *а* і *в*, криві *2*). Вклад внутрішньоцентрового поглинання іонів церію від смуги в області 5,5–6,3 еВ майже не помітний. Наявність у спектрі збудження церієвої люмінесценції інтенсивних смуг, що відповідають внутрішньоцентровому поглинанню іонів празеодиму, свідчить про наявність ефективної передачі енергії збудження від іонів Pr^{3+} до іонів Ce^{3+}. Крім того, як було зазначено, світіння празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce майже не реєструється навіть за умови збудження в області його внутрішньоцентрового поглинання, що дає змогу вважати, що енергія майже повністю передається зі збуджених станів іонів Pr^{3+} до іонів Ce^{3+}.

Механізм передачі енергії збудження між іонами празеодиму та церію може бути як випромінювальним, шляхом поглинання іонами церію люмінесценції презеодиму, так і безвипромінювальним, шляхом мультипольної взаємодії [118–120]. Який із перелічених механізмів реалізується залежить від відстаней між донорними і акцепторними домішками. Якщо відстань між такими іонами є достатньо малою (становить близько декількох параметрів елементарної комірки), то передавання енергії збудження відбувається безвипромінювально. При значних відстанях між домішками (умовно >20 нм) енергія збудження передається між домішками шляхом перепоглинання випромінювання. У досліджуваних наночастинках $LaPO_4$–Pr, Ce вміст домішкових іонів Pr^{3+} та Ce^{3+} становив 5 і 1 моль%, відповідно. За такої концентрації середня відстань між іонами празеодиму та церію може бути оцінена як 5 нм. Тому можна очікувати, що між домішковими іонами у наночастинках $LaPO_4$–Pr (5 моль%),

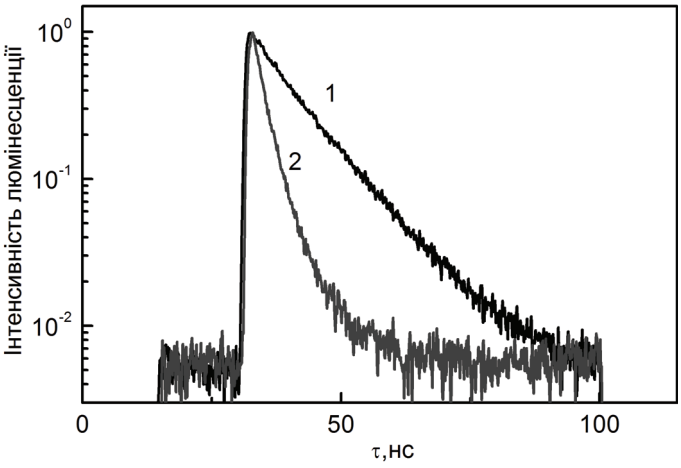


Рис. 2.26. Кінетики загасання люмінесценції празеодиму за умови внутрішньоцентрового збудження ($\lambda_{зб} = 180$ нм, $\lambda_{люм} = 260$ нм) у наночастинках $LaPO_4$–Pr (крива *1*) і $LaPO_4$–Pr,Ce (крива *2*) із середнім розміром зерна 90 нм. $T = 300$ K

Ce (1 моль%) передавання енергії може відбуватися безвипромінювально. Встановити особливості механізму передачі енергії збудження можливо, аналізуючи криві кінетики загасання люмінесценції донорної домішки (Pr^{3+}).

На рис. 2.26 представлено криву кінетики загасання люмінесценції празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr (крива *1*). Вказана крива добре апроксимується одноекспоненційною функцією. Константа загасання люмінесценції для неї становить 11 нс. Як видно із рисунка 2.26, під час переходу до наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce кінетика празеодимової люмінесценції зазнає суттєвого скорочення (крива *2*). Одноекспоненційна апроксимація кінетики люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce виявляє часову константу близьку до 2,4 нс. Таке суттєве скорочення постійної загасання люмінесценції донорної домішки свідчить про те, що передавання енергії збудження від іонів Pr^{3+} до іонів Ce^{3+} відбувається, в основному, безвипромінювальним шляхом [121]. Імовірність передачі енергії *W* збудження становить:

$$W = 1/\tau - 1/\tau_0 = 0{,}32 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1},$$

де τ_0 – постійна кінетики загасання люмінесценції іонів празеодиму, τ – постійна кінетики загасання люмінесценції іонів празеодиму у випадку наявності передачі енергії до іонів Ce^{3+} безвипромінювальним шляхом. Ефективність передачі енергії збудження можна оцінити як:

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} = 77\%.$$

Криві кінетики загасання люмінесценції іонів церію представлено на рис. 2.27. У наночастинках, активованих тільки іонами Ce^{3+} кінетика загасання люмінесценції (рис. 2.27, крива *1*) добре апроксимується одноекспоненційною залежністю з постійною загасання люмінесценції $\tau = 16$ нс. У наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce крива кінетики загасання церієвої люмінесценції за умови внутрішньоцентрового збудження є дещо відмінною від одноекспоненційної (рис. 2.27, крива *2*). Простежується скорочення кінетики загасання люмінесценції, яке може бути спричиненим появою

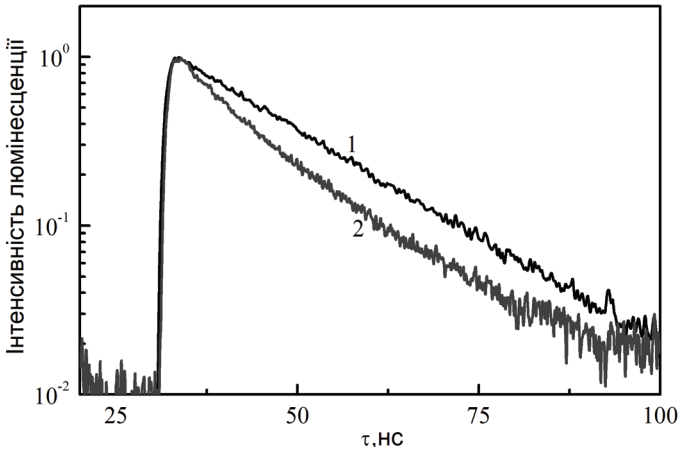


Рис. 2.27. Криві кінетики загасання церієвої люмінесценції за умови внутрішньоцентрового збудження ($\lambda_{зб} = 280$ нм, $\lambda_{люм} = 320$ нм) у наночастинках $LaPO_4$–Ce (крива *1*) і $LaPO_4$–Pr,Ce (крива *2*) Середній розмір наночастинок – 90 нм. $T = 300$ К

каналу безвипромінювальної релаксації іонів церію внаслідок передачі енергії на 4*f*-рівні іонів Pr^{3+}. Як видно, за зміною кінетики загасання люмінесценції іонів церію (криві *1* і *2*) відсоток втрат ними енергії збудження внаслідок наявності іонів празеодиму є незначним.

Спектри збудження церієвої люмінесценції у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce різного розміру показано на рис. 2.28. Структура смуг

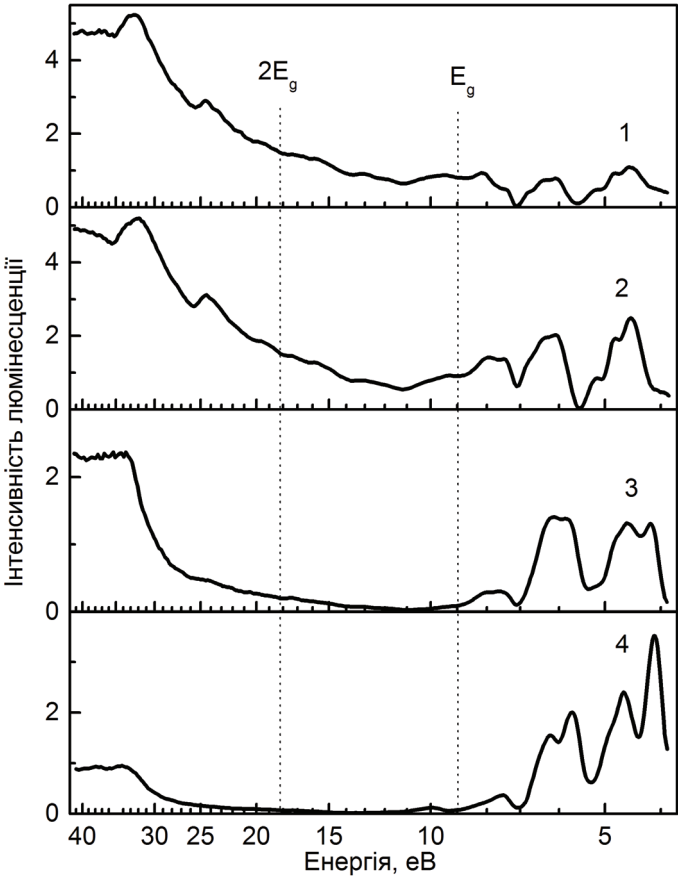


Рис. 2.28. Спектри збудження люмінесценції іонів церію ($\lambda_{люм} = 320$ нм) у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів: *1* – $a = 90$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 16$ нм; *4* – $a = 8$ нм. $T = 300$ K

збудження, розташованих в області прозорості матриці $LaPO_4$ ($E < 8$ еВ), виявляє лише відмінності, пов'язані зі зміною симетрії кристалічної ґратки наночастинок. Так наночастинки малого розміру (8–16 нм), які володіють ґраткою гексагональної симетрії, виявляють незначне зміщення смуг збудження люмінесценції, що формуються внутрішньоцентровими поглинальними переходами в іонах церію і празеодиму, в довгохвильовий бік. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок для різних енергій збуджувальних квантів відтворюють закономірності, які спостерігались у наночастинках $LaPO_4$–Pr. Так найбільш стабільною щодо зменшення розміру наночастинок є люмінесценція при внутрішньоцентровому збудженні. За умови збудження в області фундаментального поглинання матриці $LaPO_4$ інтенсивності люмінесценції виявляє більш суттєву залежність від розміру наночастинок, і у наночастинках найменшого із досліджуваних розмірів церієва люмінесценція майже не збуджується в діапазоні енергій 8–25 еВ. З огляду на простежувану залежність інтенсивності

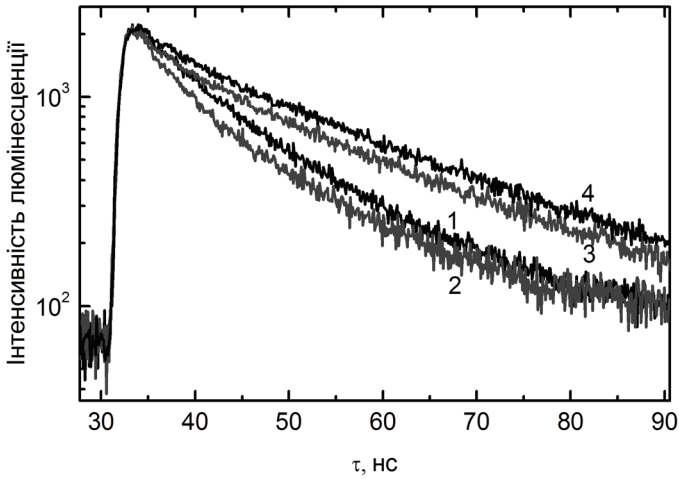


Рис. 2.29. Криві кінетики загасання люмінесценції іонів Ce^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови внутрішньоцентрового збудження: *1* – $a = 90$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 16$ нм; *4* – $a = 8$ нм. $T = 300$ К

рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок інтерес до використання $LaPO_4$–Pr,Ce як наносцинтиляторів можуть представляти наночастинки з середніми розмірами більше 40 нм.

На рис. 2.29 показано кінетики загасання люмінесценції церію для $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови внутрішньоцентрового збудження іонів Ce^{3+}. Чітко простежується відмінність між кривими кінетики для великих (90 і 40 нм) і малих (8 і 16 нм) наночастинок, унаслідок відмінності у симетрії їхньої кристалічної ґратки. Порівнюючи криві кінетики для наночастинок із однаковою симетрією, зазначимо, що кінетика загасання люмінесценції скорочується за умови зменшення розмірів наночастинок, що зумовлено зростаючим внеском процесів гасіння люмінесценції за рахунок взаємодії з приповерхневими дефектами.

Кінетика ж загасання празеодимової люмінесценції не виявляє залежності від розмірів наночастинок $LaPO_4$–Pr,Ce (рис. 2.30). Імовірно, це свідчить про те, що ефективність передачі енергії збудження між іонами празеодиму і церію є вищою за таку між іонами празео-

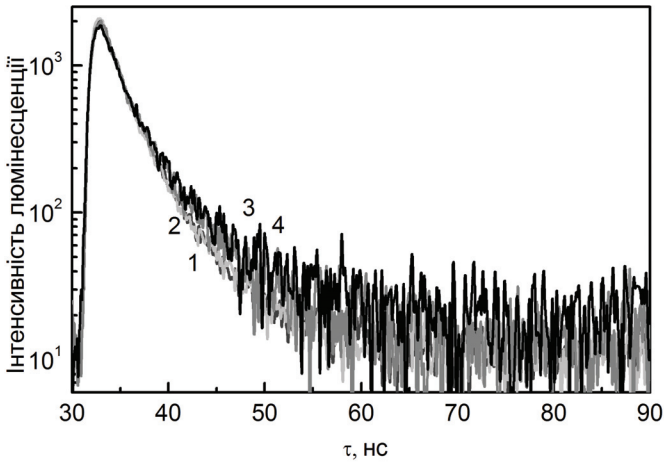


Рис. 2.30. Криві кінетики загасання люмінесценції іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови внутрішньоцентрового збудження. Розміри наночастинок: *1* – $a = 90$ нм; 2 – $a = 40$ нм; *3* – $a = 16$ нм; *4*– $a = 8$ нм. $T = 300$ K

диму та поверхневими дефектами. Незалежність часових констант празеодиму від розміру наночастинок вказує також на незалежність процесів перенесення енергії між празеодимом та церієм від розмірів наночастинок. Це очікувано, оскільки характерна відстань для диполь-дипольної взаємодії становить близько нанометра, тоді як розміри наночастинок – десятки нанометрів.

2.4. Рентгенолюмінесценція наночастинок $LaPO_4$–RE (RE = Eu, Pr)

Дослідження залежності люмінесцентних параметрів наночастинок від їхнього розміру за умови рентгенівського збудження зумовлені можливістю використання наночастинок, зокрема, як наносцинтиляторів для радіотерапії, чи як компонент композитних наноструктурованих сцинтиляторів. Для екситонної та домішкової люмінесценції, у випадку безпосереднього оптичного збудження люмінесцентних центрів, інтенсивність випромінювання зазвичай зменшується зі зменшенням розміру наночастинок. Це пояснюють безвипромінювальною релаксацією люмінесцентних центрів внаслідок взаємодії з поверхневими дефектами. Однак спад інтенсивності люмінесценції наночастинок за умови зменшення їхнього розміру є ще більшим у випадку зона-зонного, зокрема, рентгенівського збудження. Якщо енергія збудження передається до центрів люмінесценції з допомогою вільних носіїв заряду, то з'являється новий канал безвипромінювальної релаксації: утворені вільні носії заряду можуть досягати поверхні наночастинок, де в них є можливість передати енергію збудження дефектам поверхні або залишити наночастинку. Це призводить до різкої залежності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок.

Серед можливих механізмів поглинання рентгенівського збудження наночастинкою (фотоефекту, комптонівського розсіяння, утворення електрон-позитронних пар) для низькоенергетичних квантів основним є механізм фотоефекту. Внаслідок поглинання рентгенівського кванта за механізмом фотоефекту утворюються високоенергетичні електрон та дірка. Довжина вільного пробігу

фотоелектронів визначається їхньою енергією, зокрема для фотоелектронів із енергією 20 кеВ вона становить близько 20 нм. Це суттєво обмежує «стопові» можливості наночастинок, оскільки утворений фотоелектрон із великою імовірністю може залишити межі наночастинок (зовнішній фотоефект), не створивши у ній вторинних збуджень. У випадку порошкових зразків наночастинок електрон, що залишив одну із наночастинок, може витратити свою кінетичну енергію в сусідніх. Отже, вплив відношення між довжиною вільного пробігу фотоелектрона і розміром наночастинок не повинен бути суттєвим. Це не єдиний канал втрати енергії збудження наночастинками. Навіть коли у наночастинках, внаслідок процесів помноження електронних збуджень, утворилися низькоенергетичні електрони і дірки, вони можуть не створити люмінесцентні центри у збудженому стані в об'ємі наночастинок внаслідок просторового обмеження. Причиною цього є те, що в процесі термалізації електрони та дірки можуть досягати поверхні наночастинок. Імовірність досягнення поверхні вільними носіями заряду визначається відношенням їхньої довжини термалізації і розміру наночастинок.

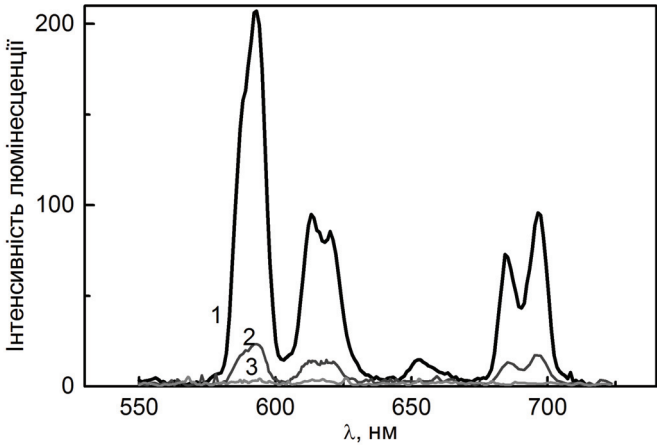


Рис. 2.31. Спектри люмінесценції іонів Eu^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Eu різного розміру за умови рентгенівського збудження. Розміри наночастинок: *1* – $a = 90$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 16$ нм. $T = 300$ K

Оскільки довжина термалізації дірок є, зазвичай, достатньо малою (близько декількох нанометрів [35]), то визначальною для перебігу сцинтиляційного процесу у наночастинках доцільно вважати довжину термалізації електронів. Процеси термалізації вільних носіїв заряду мають визначальний вплив на інтенсивність люмінесценції також за умови збудження в області зона-зонного поглинання квантами з енергією $E_g < h\nu < 2E_g$, що ще не достатня для процесів фотонного помноження. Тому очікується, що залежність рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок збігатиметься з такою у випадку збудження в області низькоенергетичного зона-зонного поглинання. Справді, інтенсивність люмінесценції

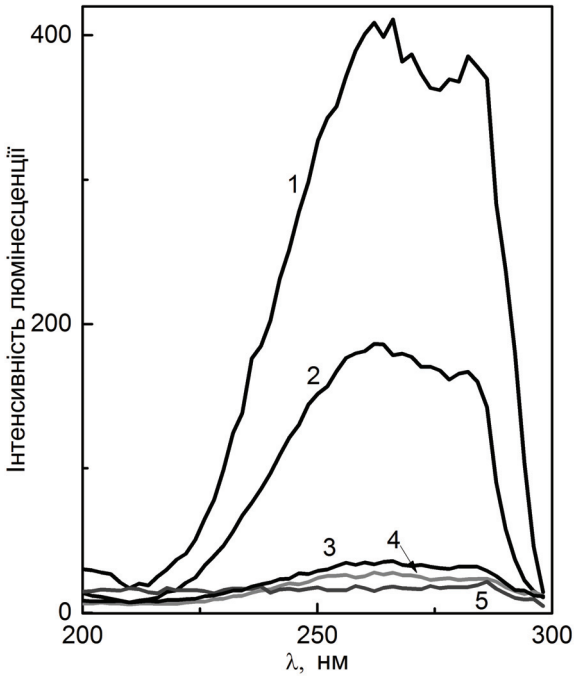


Рис. 2.32. Спектри люмінесценції іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr різного розміру за умови рентгенівського збудження. Розміри наночастинок: *1* – $a = 50$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 35$ нм; *4* – $a = 16$ нм; *5* – $a = 8$ нм. $T = 300$ K

наночастинок $LaPO_4$–Eu та $LaPO_4$–Pr за умови рентгенівського збудження різко зменшується за умови зменшення розмірів наночастинок (рис. 2.31 і 2.32). Вже при розмірах наночастинок $a < 30$ нм спектр рентгенолюмінесценції майже не реєструється.

Щоб оцінити втрати енергії збудження в процесі міграції електронів і дірок, їх слід відділити від втрат за рахунок гасіння люмінесценції внаслідок взаємодії люмінесцентних центрів із приповерхневими дефектами, яке наростає за умови зменшення розмірів наночастинок. Порівняння залежностей інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок при внутрішньоцентровому та рентгенівському збудженні показано на рис. 2.33. Як видно з рисунка, внаслідок безвипромінювальної релаксації люмінесцентних центрів інтенсивність люмінесценції під час переходу від найбільших (50 нм) до найменших (8 нм) наночастинок змен-

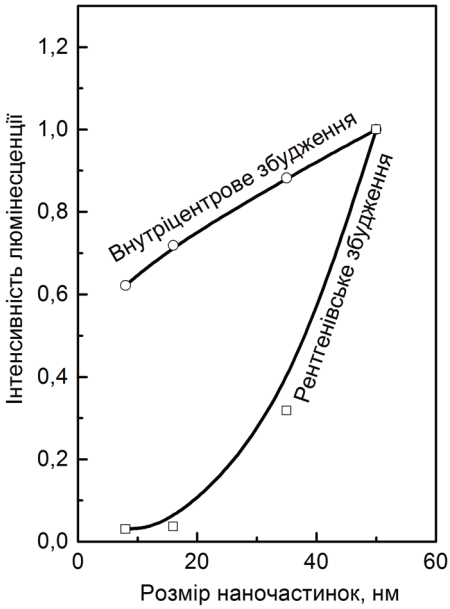


Рис. 2.33. Порівняння залежностей інтенсивності люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr за умови рентгенівського збудження та збудження в області внутрішньоцентрового поглинання. $T = 300$ K

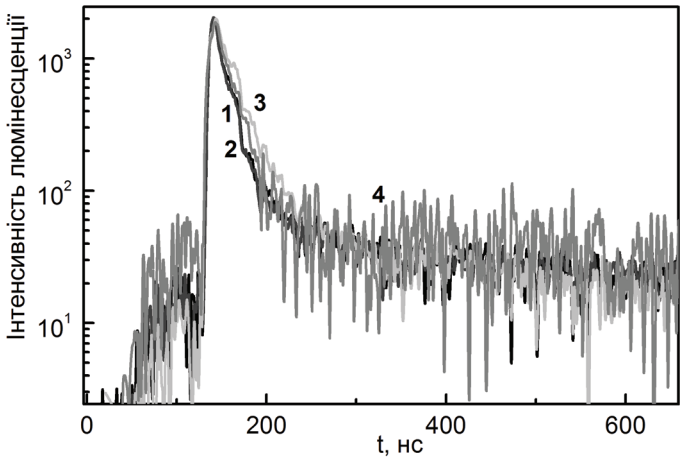


Рис. 2.34. Кінетика загасання люмінесценції іонів Pr^{3+} у наночастинках $LaPO_4$–Pr різного розміру за умови рентгенівського збудження. Розміри наночастинок: *1* – $a = 50$ нм; *2* – $a = 40$ нм; *3* – $a = 35$ нм; *4* – $a = 8$ нм. $T = 300$ К

шується лише приблизно на 40%, тоді як інтенсивність рентгенолюмінесценції спадає більше, ніж на порядок. Так, констатуємо, що для наночастинок, які володіють домішковою люмінесценцією, залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від їхнього розміру визначається, головно, втратами енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду.

Цей висновок також підтверджують дослідження кінетики загасання люмінесценції наночастинок $LaPO_4$–Pr різного розміру за умови рентгенівського збудження (рис. 2.34). Кінетика загасання рентгенолюмінесценції майже не виявляє залежності від розміру наночастинок. Якби ж різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції за умови зменшення їхнього розміру було спричинене безвипромінювальною релаксацією збуджених станів люмінесцентних центрів, то кінетика загасання люмінесценції зазнавала би помітного скорочення.

Різка залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок, за умови рентгенівського збудження, накладає обме-

ження на розміри наночастинок, які можуть використовуватися у ролі сцинтиляторів для радіотерапії або компонент композитних об'ємних сцинтиляторів. У випадку матриці $LaPO_4$ найменший розмір наночастинок, які ще виявляють помітну інтенсивність рентгенолюмінесценції, оцінюють як 40 нм.

2.5. Особливості люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu

Отримані під час дослідження наночастинок $LaPO_4$–RE (RE = Pr, Eu) відомості про вплив розміру частинок на домішкову люмінесценцію при різних механізмах її збудження з метою узагальнення вивчали на наночастинках $LuPO_4$–RE (RE = Eu, Pr, Ce). Монокристали $LuPO_4$, активовані іонами лантанідів, привертають увагу не тільки як об'єкти фундаментальних досліджень люмінесцентних і сцинтиляційних процесів, але і з практичною метою створення нових сцинтиляторів. Присутність у матриці іонів Lu^{3+}, які володіють високим зарядовим числом ядра $Z = 71$ (для порівняння $Z_{La} = 57$), зумовлює високий коефіцієнт поглинання високоенергетичного електромагнітного випромінювання лютецій-вмісних матеріалів. Однак, незважаючи на значний інтерес, який викликає $LuPO_4$–RE, цей матеріал у вигляді монокристалів на сьогодні не знаходить практичного застосування. Однією із найважливіших причин цього є те, що не вдається отримати монокристали $LuPO_4$–RE із достатньо великими розмірами [122]. Водночас $LuPO_4$ у вигляді мікро- або наночастинок може знайти практичне застосування як наносцинтилятор або компонент об'ємного композитного сцинтиляційного матеріалу, оскільки наявність лютецію забезпечує підвищену поглинальну здатність для рентгенівського та гамма-випромінювання.

Наночастинки $LuPO_4$–Eu було синтезовано за допомогою методу гомогенної нуклеації з водного розчину солей. Для отримання низки наночастинок за розмірами використовували відпал при різних температурах 400, 800 та 1200°C. Визначали розміри наночастинок $LuPO_4$–Eu методами рентгенівського дифракційного аналізу. Особливості підготовки зразків та визначення середніх розмірів наночастинок $LuPO_4$ наведено в додатку Б. Отримані невідпалені

наночастинки є частково аморфними, їхні дифракційні максимуми відповідають фосфату $LuPO_4$ структурного типу $ZrSiO_4$ (тетрагональна сингонія, просторова група симетрії $I4_1/amd$). Середні розміри невідпалених наночастинок $LuPO_4$–Eu оцінено як $a < 5$нм. Наночастинки, відпалені за різних температур, виявили таку саму симетрію кристалічної ґратки, а їхні розміри становили 8 нм (відпал при 400°C), 12 нм (800°C) та 35 нм (1200°C).

Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu за умови збудження в області прозорості матриці $LuPO_4$ ($\lambda_{зб} = 200$ нм) показано на рис. 2.35. Спектр містить смуги люмінесценції, що відповідають випромінювальним електронним переходам в межах $4f$-оболонки інів Eu^{3+} із найнижчого збудженого $^5D_0$-стану на основний стан ^7F_J ($J = 1, 2, 3, 4$), розщеплений завдяки спін-орбітальній взаємодії. Спектр люмінесценції європію у невідпалених наночастинках $LuPO_4$–Eu (рис. 2.35, крива *3*), порівняно із таким для наночастинок більших розмірів (криві *1* і *2*), виявляє розширення смуг випромі-

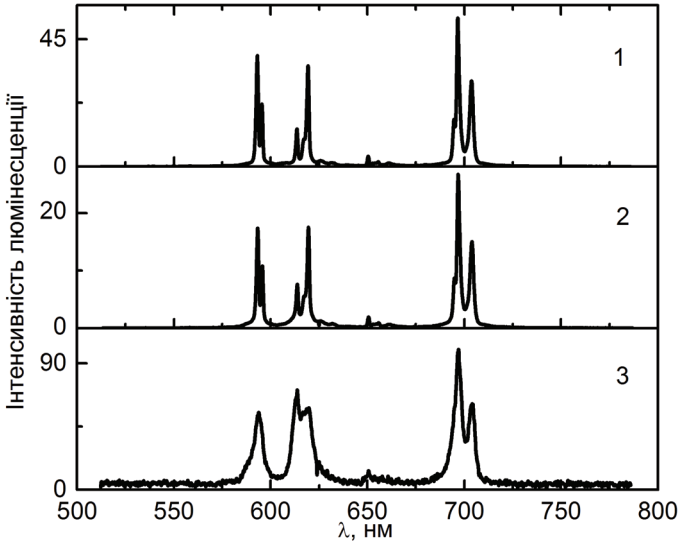


Рис. 2.35. Спектри люмінесценції іонів Eu^{3+} у наночастинках $LuPO_4$–Eu із розмірами 35 нм (*1*), 12 нм (*2*) та < 5 нм (*3*) за умови збудження в смузі з перенесенням заряду $\lambda_{зб} = 200$ нм

нювання, яке зазвичай притаманне наночастинкам малого розміру. Це розширення пояснюють флуктуаціями кристалічного поля [117]. Штарківська структура смуг люмінесценції є майже однаковою для наночастинок різних розмірів і відповідає кристалічній ґратці тетрагональної сингонії, в якій домішкові іони Eu^{3+} знаходяться у вузлах із точковою групою симетрії D_{2d} [123]. Одним із індикаторів локального оточення іонів Eu^{3+} є наявність у спектрі люмінесценції слабкої смуги випромінювання, яка відповідає електронному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Цей перехід є заборонений у випадку, якщо іон Eu^{3+} знаходиться у полі із локальною симетрією, що містить операцію інверсії (як група D_{2d}). Справді смуга випромінювання, що відповідає електронному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, у спектрах люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu не простежується (рис. 2.35). Тоді як у наночастинках $LaPO_4$–Eu, в яких симетрія локального оточення іонів Eu^{3+} є C_n або C_{nv} та не містить операції інверсії, спостерігають слабку смугу випромінювання із максимумом 580 нм [124].

На рис. 2.36 показано спектри збудження люмінесценції європію ($\lambda_{люм} = 593$ нм) для наночастинок $LuPO_4$–Eu різного розміру. Смуга поглинання із перенесенням заряду (E_{CT}) між іонами O^{2-} і Eu^{3+} володіє максимумом при 5,9 еВ. Її спектральне положення узгоджується із даними досліджень монокристалічних зразків [125]. Таке спектральне положення смуги поглинання із перенесенням заряду є суттєво зміщене в область більших енергій порівняно із наночастинками $LaPO_4$–Eu, в яких її максимум розташований при 5,0 еВ (у наночастинках із ґраткою моноклинної сингонії) та 5,3 еВ (для гексагональної) [99, 126]. Згідно з дослідженнями [127] положення смуги поглинання з перенесенням заряду визначається координатним оточенням іона Eu^{3+} та відстанню між іонами O^{2-} і Eu^{3+}. Зменшення відстані призводить до високоенергетичного зсуву смуги. Так, за спектральними даними, середня відстань між іонами O^{2-} і Eu^{3+} у $LuPO_4$–Eu є меншою, ніж у $LaPO_4$–Eu. Це корелює із кристалографічними оцінками середніх міжіонних відстаней між O^{2-} і Eu^{3+}. У $LuPO_4$–Eu дану відстань оцінюють як 2,303 Å [128], а у $LaPO_4$–Eu – 2,573 Å [129].

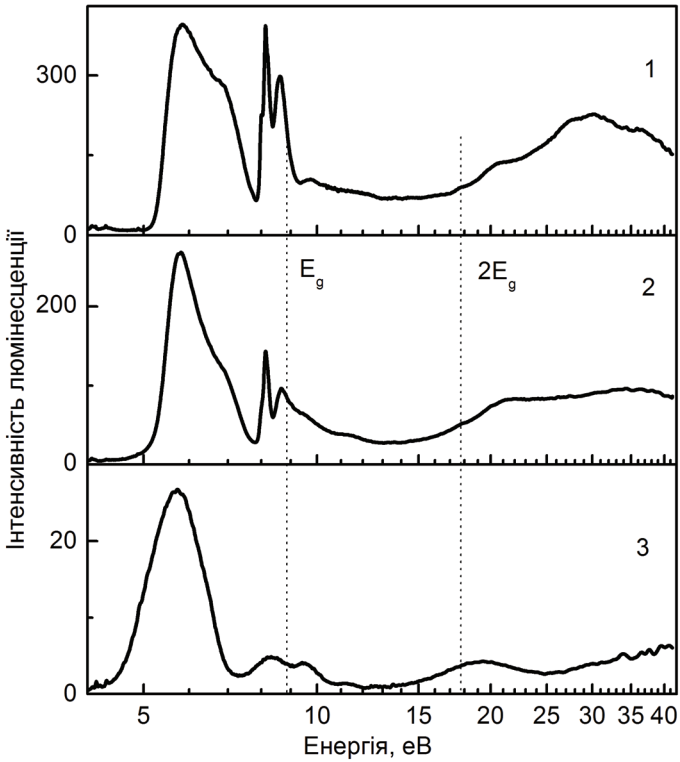


Рис. 2.36. Спектри збудження люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu ($\lambda_{люм}=615$ нм). Криві: *1* – $a=35$ нм, *2* – $a=12$ нм, *3* – $a<5$ нм. $T=300$ K

У спектрах збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} наночастинок $LuPO_4$–Eu, окрім смуги з перенесенням заряду, варто виділити ще декілька смуг і енергетичних діапазонів: смугу внутрішньоцентрового $4f$–$5d$-поглинання в іонах Eu^{3+} із максимумом при 8,1 еВ; смугу оптичного створення автолокалізованих екситонів із максимумом в околі 8,8 еВ (E_{exc}); область міжзонних поглинальних переходів матриці з утворенням електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < E_{th}^{CT}$) і область фотонного помноження з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду ($h\nu > E_{th}^{CT}$). Фотонне помноження в $LuPO_4$–Eu може відбуватися як з утворенням вторин-

них збуджень із перенесенням заряду, так і вторинних електрон-діркових пар. Порогова енергія для першого процесу очікується при $E_{th}^{CT} = E_g + E_{\min}^{CT} \approx 14$ eV (де $E_{\min}^{CT}$ – низькоенергетичний край смуги із перенесенням заряду), а для другого при $h\nu > 2E_g \approx 18$ eB.

Аналізуючи за спектрами збудження люмінесценції зміну інтенсивності випромінювання за умови зменшення розміру наночастинок, зазначимо, що для $LuPO_4$–Eu інтенсивність люмінесценції значно зменшується для усіх ділянок збудження, однак темп спаду є різним. Аналогічно до наночастинок $LaPO_4$–Eu, найменш чутливою щодо розмірів є люмінесценція за умови збудження в смузі з перенесенням заряду (рис. 2.37, крива *1*). За умови збудження в смузі внутрішньоцентрового 4*f*–5*d*-поглинання іонів Eu^{3+} (рис. 2.37, крива *2*) інтенсивність люмінесценції значно зменшується у разі змен-

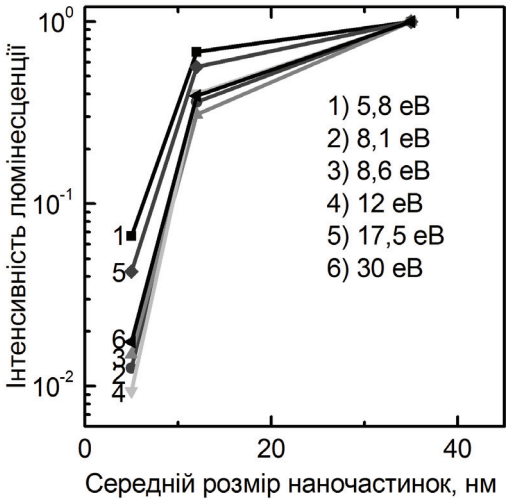


Рис. 2.37. Залежності інтенсивності люмінесценції європію від розміру наночастинок $LuPO_4$–Eu для різних діапазонів енергії збуджувальних квантів: *1* – у смузі поглинання з перенесенням заряду (5,8 eB); *2* – у смузі внутрішньоцентрового 4*f*–5*d*-поглинання іонів Eu^{3+} (8,1 eB); *3* – в області оптичного створення екситонів (8,6 eB); *4* – в області зона-зонного поглинання (12 eB); *5* – в області фотонного помноження з утворенням вторинних збуджень з перенесенням заряду (17,5 eB); *6* – в області фотонного помноження з утворенням вторинних електрон-діркових пар (30 eB)

шення розміру наночастинок. Це досить неочікуваний результат, оскільки зазвичай люмінесценція при внутрішньоцентровому збудженні не є дуже чутливою до розміру наночастинок [99]. У випадку наночастинок $LuPO_4$–Eu значну залежність інтенсивності внутрішньоцентрової люмінесценції від розміру наночастинок пояснюють близьким розміщенням смуги $4f$–$5d$-поглинання до краю фундаментального поглинання матриці. Поглинальні внутрішньоцентрові $4f$–$5d$-переходи конкурують із екситонним поглинанням матриці та міжзонними переходами. Останні зумовлюють рекомбінаційну складову люмінесценції Eu^{3+}-центрів, а в такому випадку за умови наночастинок малих розмірів значна частина електронів може захоплюватися поверхнею наночастинок або виходити за їх межі і не давати внеску в люмінесценцію Eu^{3+}-центрів.

Інтенсивність європієвої люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu також є дуже чутливою до їхніх розмірів за умови збудження в екситонній смузі поглинання (рис. 2.37, крива *3*), однак ця залежність не є такою різкою, як за умови збудження квантами з енергією в області $h\nu > E_g$ (крива *4*). Як вже описувалося, для інших типів наночастинок, а також згідно даних [53], спад інтенсивності люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок є максимальним у випадку збудження в області створення низькоенергетичних електрон-діркових пар. Причиною цього є те, що за умови збудження у цьому діапазоні визначальним для інтенсивності люмінесценції стає відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок. Коли ці величини збігаються, то головна частина енергії збудження втрачатиметься внаслідок захоплення електронів поверхнею наночастинок.

Аналогічно до інших типів досліджуваних наночастинок, у $LuPO_4$–Eu залежність інтенсивності люмінесценції від їхнього розміру за умови збудження в області фотонного помноження не є такою різкою (рис. 2.37, криві *5* і *6*), як в області $E_g < h\nu < E_{th}^{CT}$. Це є очікуваним для випадку процесів помноження з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду (крива *5*), оскільки тут частина енергії поглинутого кванта витрачається на утворення збудження

із перенесенням заряду, а частина – на утворення низькоенергетичної електрон-діркової пари. Тому крива *5* має виявляти проміжну залежність від розмірів наночастинок порівняно з кривими *1* і *4*. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок за умови збудження в області електронного помноження із утворенням вторинних електрон-діркових пар (рис. 2.37, крива *6*) є подібною до випадку безпосереднього утворення низькоенергетичних електронів та дірок (крива *4*). Однак зазначимо, що за умови збудження квантами з енергією 30 еВ до процесів електронного помноження з утворенням вторинних електрон-діркових пар додаються процеси фотонного помноження з утворенням вторинних збуджень із перенесенням заряду (крива *1*).

2.6. Люмінесценція іонів Pr^{3+} *у наночастинках* $LuPO_4$–Pr

Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr різних розмірів за умови збудження в області $4f$–$5d$-поглинання іонів Pr^{3+} показано на рис. 2.38. В ультрафіолетовій області спектра простежують смуги люмінесценції із максимумами при 236, 246, 264 та 274 нм, які відповідають електронним переходам із найнижчого збудженого $5d$-стану на $4f$-стани ^3H_J та ^3F_J іона празеодиму (див. рис. 2.8). Загалом, як структура спектра люмінесценції так і спектральне положення окремих смуг наночастинок $LuPO_4$–Pr є подібними до таких для $LaPO_4$–Pr. Як видно з рис. 2.38 за умови зменшення розміру наночастинок структура спектра люмінесценції іонів празеодиму майже не змінюється, окрім того, що для більших наночастинок смуги є краще розділеними. Ефект розширення смуг люмінесценції за умови зменшення розмірів наночастинок спостерігався для домішкової люмінесценції усіх типів досліджуваних у роботі наночастинок. Вважають, що він зумовлений зростанням флуктуацій кристалічного поля за умови зменшення розмірів наночастинок [130].

Спектри збудження люмінесценції празеодиму наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру показано на рис. 2.39. В області

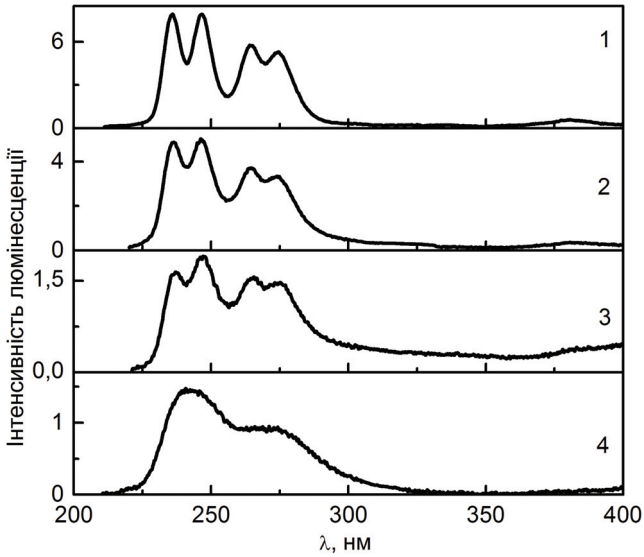


Рис. 2.38. Спектри люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру за умови збудження в області внутрішньоцентрового $4f$–$5d$-поглинання іонів Pr^{3+} ($\lambda_{зб}=213$ нм). Криві: *1* – $a=35$ нм, *2* – $a=12$ нм, *3* – $a=8$ нм, *4* – $a<5$ нм. $T=300$ К

прозорості матриці ($h\upsilon < E_g$) спектри виявляють смуги внутрішньоцентрового $4f$–$5d$-поглинання іонів празеодиму. У спектрі наночастинок із розміром 35 нм вони володіють максимумами при 5,40 еВ, 5,85 еВ і 6,54 еВ. У діапазоні збуджувальних квантів $E_g < h\upsilon < 2E_g$ (8,8–17,6 еВ), де люмінесценція іонів празеодиму збуджується через рекомбінаційний механізм завдяки передачі енергії від електронів та дірок матриці $LuPO_4$, спектр збудження є майже безструктурним. Помітне зростання інтенсивності люмінесценції простежують при енергіях більше 18 еВ, що відповідає $2E_g$ матриці (рис. 2.39). Це наростання інтенсивності люмінесценції, найбільш імовірно, пов'язане із початком процесів фотонного помноження. У $LuPO_4$–Pr можна очікувати, що помноження електронних збуджень відбувається з утворенням вторинних електрон-діркових пар. Зазначимо, що у такому випадку положення порога фотонного помноження E_{th} може змінюватися у діапазоні від $2E_g$ до $4E_g$ за-

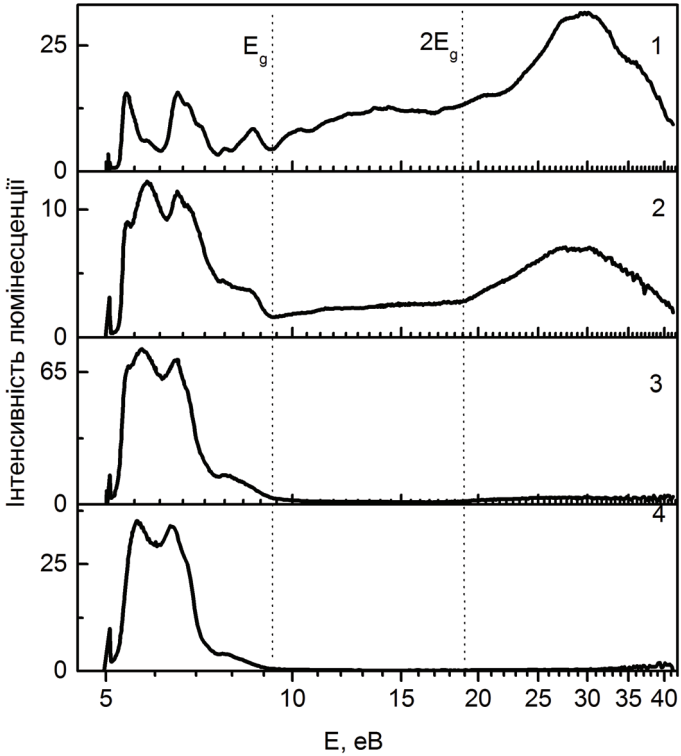


Рис. 2.39. Спектри збудження люмінесценції празеодиму ($\lambda_{люм} = 265$ нм) наночастинок $LuPO_4$–Pr різних розмірів. Криві: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм; *4* – $a < 5$ нм. $T = 300$ К

лежно від відношення ефективних мас електрона та дірки згідно зі співвідношенням [53]:

$$E_{th} = 2E_g\left(1 + m_e/m_h\right).$$

Тому, оскільки в $LuPO_4$–Pr поріг фотонного помноження простежується при енергії $2E_g$, констатуємо, що у цьому матеріалі ефективна маса електронів є значно меншою за масу дірок.

Якщо структура спектра збудження світіння празеодиму наночастинок $LuPO_4$–Pr із середнім розміром зерна 35 нм (рис. 2.39, кри-

ва *1*) є майже ідентичною до такої у монокристалах $LuPO_4$–Pr [131], то за умови зменшення розмірів наночастинок вона зазнає помітних змін, передусім, в області внутрішньоцентрового поглинання. Це легко прослідкувати за смугою, розташованою при 5,4 еВ, яка є чітко відокремленою лише у наночастинках найбільшого розміру. За умови зменшення розмірів наночастинок її внесок зменшується і у спектрі збудження люмінесценції наночастинок із розміром $a < 5$ нм вона практично не простежується (рис. 2.39). Навпаки, за умови зменшення розмірів наночастинок $LuPO_4$–Pr виникає смуга поглинання, розташована при 5,85 еВ. Зміна структури смуг внутрішньоцентрового $4f$–$5d$-поглинання іонів празеодиму може бути пояснена на основі таких міркувань. Структура цих смуг відображає енергетичне положення окремих $5d$-рівнів іонів Pr^{3+}, які є чутливими до сили кристалічного поля. Тому енергетичне положення смуг $4f$–$5d$-поглинання відрізнятиметься для іонів празеодиму, локалізованих в об'ємі і на поверхні наночастинок. За умови зменшення розмірів наночастинок зростає частка іонів празеодиму, розташованих на поверхні наночастинок. Так, за зміною структури спектрів збудження люмінесценції в області внутрішньоцентрового поглинання можна висловити припущення, що у найменших із досліджуваних наночастинок $LuPO_4$–Pr із розмірами < 5 нм переважна більшість домішкових іонів локалізована на поверхні наночастинок.

Відмінності локального оточення домішкових іонів празеодиму у наночастинках різних розмірів також простежують за зміною кінетики внутрішньоцентрової люмінесценції. Відповідні криві кінетики загасання люмінесценції для $\lambda_{люм} = 264$ нм, виміряні за умови збудження оптичними квантами з енергією, що відповідає області внутрішньоцентрового поглинання іонів празеодиму ($\lambda_{зб} = 180$ нм) для наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру, показано на рис. 2.40. Апроксимація кінетики загасання одноекспоненційною кривою для наночастинок найбільшого розміру (35 нм) виявляє константу загасання люмінесценції ~ 7 нс. Як видно з рис. 2.40, для наночастинок менших розмірів (криві *2*–*4*) кінетика загасання стає неекспо-

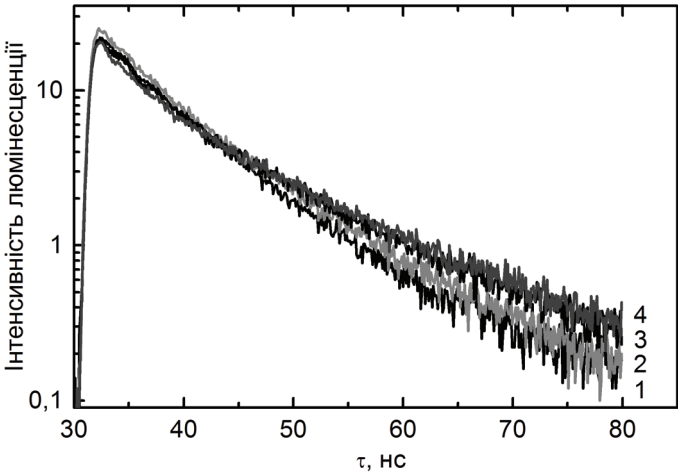


Рис. 2.40. Кінетика загасання люмінесценції іонів празеодиму ($\lambda_{люм} = 264$ нм) у наночастинках $LuPO_4$–Pr різного розміру за умови збудження в області $4f$–$5d$-поглинання ($\lambda_{зб} = 180$ нм). Криві: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм; *4* – $a < 5$ нм

ненційною. Підгонка кінетики загасання люмінесценції найменших наночастинок (< 5 нм) сумою двох експонент виявляє часи загасання 4 нс (26% внеску в інтегральну інтенсивність) та 13 нс (74%). Оскільки за умови зменшення розміру наночастинок внесок більш тривалої компоненти загасання (13 нс) зростає, то, найімовірніше, вона відповідає часу життя у збудженому стані іонів празеодиму, які локалізовані на поверхні наночастинок. Поява компоненти з часом 4 нс є результатом взаємодії Pr^{3+}-центрів з поверхневими дефектами.

Вимірювання спектрів збудження люмінесценції з часовим розділенням у випадку, коли власна люмінесценція домішки є швидкою, як це є для іонів Pr^{3+}, дає інформацію щодо ширини забороненої зони матриці. На рис. 2.41 показано спектри збудження для швидкої і повільної компонент люмінесценції $LuPO_4$–Pr (криві *1* і *2*, відповідно). Швидку компоненту люмінесценції реєстрували у часовому вікні 5 нс одразу після приходу імпульса збуджувального випромінювання, повільну – у вікні з часовою шириною 40 нс та за-

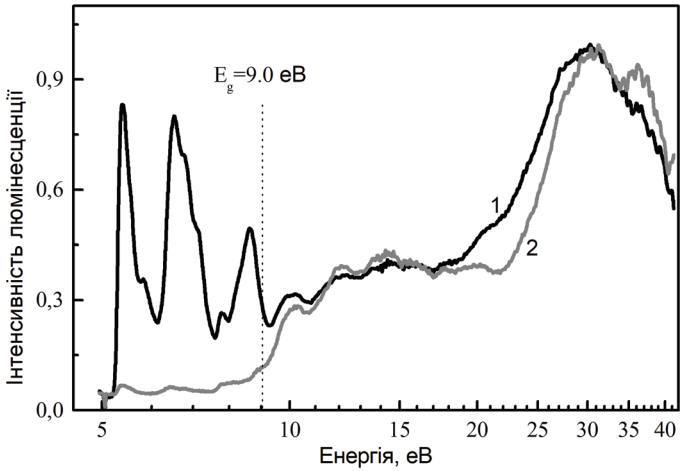


Рис. 2.41. Спектри збудження люмінесценції іонів празеодиму ($\lambda_{люм}$ = 264 нм) у наночастинках $LuPO_4$–Pr із середнім розміром зерна 35 нм із часовим розділенням. Крива *1* – спектр збудження при реєстрації швидкої компоненти, крива *2* – повільної. *T* = 300 K. Часові вікна обирали як показано на рис. 2.17

тримкою 50 нс відносно імпульса збудження. Як видно з рисунка, початок наростання кривої *2* простежується близько енергії 9 еВ. Саме цей поріг визначає початок рекомбінаційного збудження люмінесценції іонів празеодиму внаслідок передачі енергії від електрон-діркових пар. Тому 9 еВ можна розглядати як значення ширини забороненої зони наночастинок $LuPO_4$–Pr. Аналогічна оцінка для мікрокристалів $LuPO_4$–Pr – 8,8 еВ [131].

Закономірності зміни інтенсивності люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr залежно від їхніх розмірів є такими самими, як і у випадку наночастинок $LaPO_4$–Pr. Ці залежності, отримані зі спектрів збудження люмінесценції (рис. 2.39), показано на рис. 2.42. За умови зменшення розміру наночастинок простежують падіння інтенсивності у випадку внутрішньоцентрового збудження та за умови збудження в області фундаментального поглинання матриці (див. рис. 2.42). Як і в інших типах наночастинок, найменш чутливою до розміру є інтенсивність люмінесценції при внутрішньоцентровому збудженні (крива *1*), однак навіть у цьому випадку вона

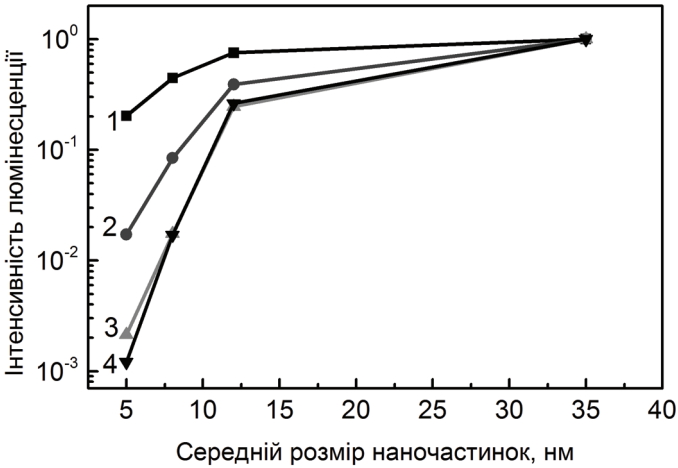


Рис. 2.42. Залежності інтенсивності люмінесценції іонів празеодиму у наночастинках $LuPO_4$–Pr від розміру наночастинок для різних ділянок енергії збуджувальних квантів. Криві: *1* – збудження в області 4*f*–5*d*-поглинання іонів Pr^{3+} (6,6 еВ); *2* – збудження в смузі екситонного поглинання (8,8 еВ); *3* – збудження в області зона-зонного поглинання (11 еВ); *4* – збудження в області фотонного помноження (21 еВ)

зменшується під час переходу від найбільших до найменших наночастинок приблизно в 5 разів. Оскільки розмір електронного збудження, утвореного внутрішньоцентровим поглинанням, збігається з іонним радіусом празеодиму (0,11 нм), і є набагато меншим за найменші із досліджуваних наночастинок, то розмірне гасіння люмінесценції у цьому випадку зумовлено, головно, зростанням відношення об'єм/поверхня наночастинок та наявністю в приповерхневому шарі дефектів [132]. Взаємодія іонів празеодиму у збудженому стані з дефектами спричинює безвипромінювану релаксацію енергії збудження.

Як і у випадку наночастинок $LuPO_4$–Eu, у $LuPO_4$–Pr інтенсивність люмінесценції за збудження в області екситонної смуги поглинання (8,8 еВ) виявляє проміжний темп спаду інтенсивності за умови зменшення розмірів наночастинок (рис. 2.42, крива *2*), а найбільш різкий спад демонструє люмінесценція за збудження в області зона-зонного ($h\upsilon > E_g$) поглинання матриці (криві *3* і *4*).

Вже у наночастинках із середнім розміром 12 нм рекомбінаційна люмінесценція майже не збуджується. Також, оскільки у $LuPO_4$–Pr помноження електронних збуджень відбувається лише із утворенням вторинних електрон-діркових пар (див. рис. 2.4, *ж*), то темп спаду інтенсивності люмінесценції за умови збудження в області утворення низькоенергетичних електрон-діркових пар та в області фотонного помноження (див. рис. 2.42, криві *3* і *4*) є однаковим. Повне гасіння люмінесценції у найменших наночастинках у випадку рекомбінаційного збудження визначається втратами енергії збудження в процесі міграції вільних носіїв заряду. У випадку збудження наночастинок $LuPO_4$–Pr квантами з енергією ($h\upsilon > E_g$) утворюються вільні електрони і дірки. Вони зазнають термалізації внаслідок електрон-фононного розсіяння. Шлях, який проходять електрони в процесі термалізації, може бути оцінений як декілька десятків нанометрів, для дірок він є меншим унаслідок більшої ефективної маси дірок і оцінюється як величина близько декількох нанометрів [86, 133]. Процес термалізації є просторово обмежений розміром наночастинок. Якщо довжина термалізації носіїв заряду (головно електронів) перевищує розмір наночастинок, що характерно для частинок з розміром 5–8 нм, то електрони досягатимуть поверхні, де вони можуть або релаксувати за участю поверхневих дефектів, або взагалі залишити наночастинки (зовнішній фотоефект). У такому випадку рекомбінаційна люмінесценція іонів празеодиму не збуджуватиметься. Очевидно, що для наночастинок $LuPO_4$–Pr із розмірами 5–8 нм має місце саме така ситуація.

Кінетика загасання люмінесценції празеодиму ($\lambda_{люм} = 240$ нм) за умови збудження квантами з енергією, що потрапляє в область зона-зонного поглинання, дає певну інформацію щодо особливостей перебігу процесу міграції вільних носіїв заряду до передачі ними енергії збудження домішковим іонам. На рис. 2.43 показано кінетику загасання люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру за умови рекомбінаційного збудження. Криві загасання люмінесценції у цьому випадку є неекспоненційними. Порівнюючи їх із кінетикою при внутрішньоцентровому збудженні (рис. 2.40),

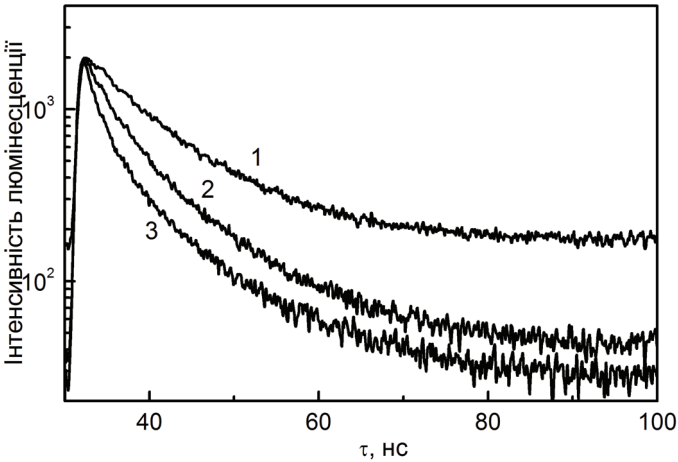


Рис. 2.43. Кінетика загасання люмінесценції іонів Pr^{3+} ($\lambda_{люм} = 240$ нм) наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру за умови збудження в області зонозонного поглинання матриці ($\lambda_{зб} = 60$ нм). Криві: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм

видно появу довготривалої компоненти загасання люмінесценції, внесок якої зменшується зі зменшенням розміру наночастинок. Поява довгої компоненти кінетики загасання рекомбінаційної люмінесценції свідчить про те, що в процесі міграції до люмінесцентних центрів вільні носії заряду захоплюються на довгоживучих пастках, де вони перебувають у середньому протягом часу більшого порівняно із радіаційним часом випромінювання іонів празеодиму [134]. Зменшення внеску довготривалої компоненти у випадку наночастинок малих розмірів може свідчити про меншу кількість захоплень носіїв заряду до рекомбінації носіїв заряду з центрами випромінювання.

Завершуючи обговорення люмінесцентних властивостей наночастинок $LuPO_4$–Pr при високоенергетичному збудженні, вкажемо на відмінність залежностей інтенсивності електронної та діркової рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок, порівнявши їх для $LuPO_4$–Pr і $LuPO_4$–Eu. Тоді як у наночастинках $LuPO_4$–Pr малого розміру (5–8 нм) люмінесценція майже не збуджується в об-

ласті зона-зонних переходів (рис. 2.39), у наночастинках $LuPO_4$–Eu того самого розміру люмінесценція за умови збудження квантами з енергією $h\upsilon > E_g$, а особливо в області помноження електронних збуджень, ще простежується (рис. 2.36). Тобто діркова рекомбінаційна люмінесценція (коли люмінесцентним центром захоплюється спочатку електрон, а згодом рекомбінує дірка), яка має місце у наночастинках $LuPO_4$–Eu, є більш стійкою щодо зменшення розмірів наночастинок порівняно з електронною рекомбінаційною люмінесценцією наночастинок $LuPO_4$–Pr (де спочатку захоплюється дірка, якою згодом рекомбінує електрон). Імовірно, що причиною цього є більша рухливість електронів порівняно із дірками [135]. У наночастинках малого розміру домішкові центри в основному локалізовані в приповерхневому шарі. У випадку, коли люмінесцентний центр спочатку захоплює дірку (у випадку Pr^{3+}), за час міграції дірки до люмінесцентного центру електрон може досягнути поверхні наночастинки і релаксувати там безвипромінювально внаслідок взаємодії із поверхневими дефектами або взагалі залишили об'єм наночастинки, що призводить до гасіння рекомбінаційної люмінесценції. Якщо ж спочатку захоплюється електрон (у випадку Eu^{3+}), то для електронів є більша імовірність локалізуватися саме на домішкових іонах Eu^{3+}, а не на поверхневих дефектах. Далі утворений центр Eu^{2+} внаслідок кулонівської взаємодії притягуватиме менш рухливу дірку. Тому в умовах просторового обмеження діркова рекомбінаційна люмінесценція, яка виникає у випадку наночастинок $LuPO_4$–Eu, має сприятливіші умови порівняно з електронною. Подібні закономірності щодо динаміки спаду інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції для області $E_g < h\nu < 2E_g$ спостерігається і для наночастинок $LaPO_4$–Pr і $LaPO_4$–Eu (див. рис. 2.3 та 2.19).

2.7. Домішкова люмінесценція наночастинок $LuPO_4$–Ce

Монокристали ортофосфату лютецію, активованого іонами церію $LuPO_4$–Ce притягують увагу дослідників через їхні сцинтиляційні властивості. Незважаючи на те, що світловихід цього кристала

не є рекордним (близько 17 тис. фот./МеВ), $LuPO_4$–Ce приваблює з погляду надшвидкого розгоряння сцинтиляційного імпульсу, що є затребуваним для дослідження швидкозмінних процесів [136]. Константа часу загасання сцинтиляційного спалаху у $LuPO_4$–Ce також є досить малою, близько 28 нс.

Посеред інших люмінесцентних особливостей $LuPO_4$–Ce привертає увагу залежність сцинтиляційного світловиходу $LuPO_4$–Ce від вмісту домішкових іонів Ce^{3+}. Максимального значення сцинтиляційний світловихід кристала $LuPO_4$–Ce досягає вже при концентрації домішки 0,1 моль.% [136]. Тоді як для інших сцинтиляторів концентрація церію є в околі 5–10 моль.%, що створює труднощі для вирощування таких кристалів внаслідок процесів агрегатування домішкових іонів.

Незважаючи на сказане, $LuPO_4$–Ce у вигляді монокристалів не знайшов на сьогодні практичного використання. Головною причиною цього є те, що не вдається отримати монокристали достатньо великого розміру [136]. Однак, у вигляді наночастинок $LuPO_4$–Ce може представляти значний інтерес, зокрема як наносцинтилятор.

Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce різних розмірів показано на рис. 2.44. У спектрі люмінесценції найбільших наночастинок із середнім розміром зерна 35 нм (крива *1*) простежуються добре розділені смуги випромінювання іонів церію, максимуми яких розташовані при 336 і 360 нм. Така структура спектра є характерною для випромінювання церію. Вказані смуги люмінесценції відповідають переходам електронів із найнижчого збудженого 5*d*-стану на основний 4*f*-стан, розщеплений на дві компоненти внаслідок спін-орбітальної взаємодії (рівні $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$). Зменшення розмірів наночастинок призводить до розширення смуг випромінювання церію, і у найменших наночастинок (рис. 2.44, крива *4*) цей дублет є практично нерозділеним. Розширення смуг люмінесценції за умови зменшення розмірів пояснюють збільшенням флуктуацій кристалічного поля наночастинок [130].

Спектри збудження люмінесценції церію у наночастинках $LuPO_4$–Ce із розміром зерна 35 нм (рис. 2.45) добре узгоджуються

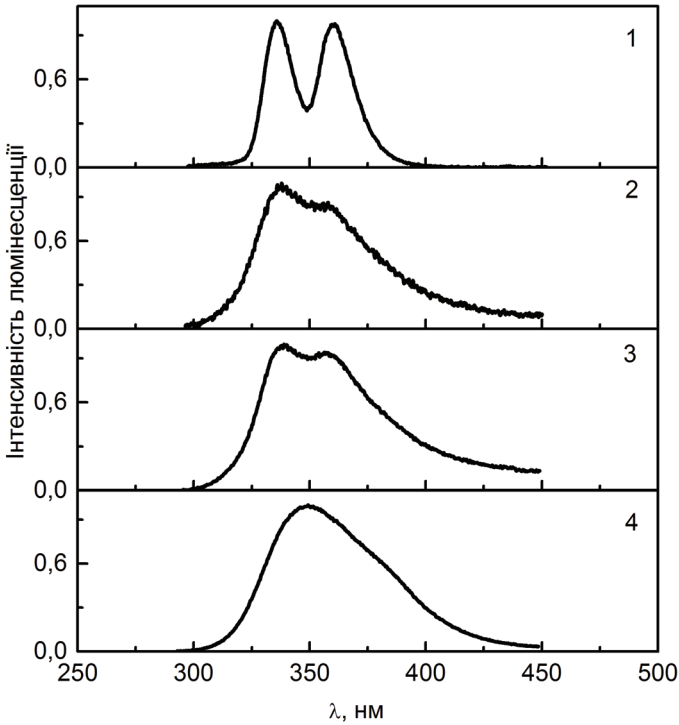


Рис. 2.44. Спектри домішкової люмінесценції іонів церію у наночастинках $LuPO_4$–Ce за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання ($\lambda_{зб}=250$ нм). Розміри наночастинок: *1* – $a=35$ нм; *2* – $a=12$ нм; *3* – $a=8$ нм; *4* – $a<5$ нм. $T=300$ K

зі спектрами, отриманими для відповідних монокристалів у роботі [137]. В області прозорості матриці $LuPO_4$ простежують смуги збудження люмінесценції, які ідентифікують із поглинальними внутрішньоцентровими $4f$–$5d$-переходами в іонах церію. Положення максимумів цих смуг: 3,80; 4,93; 5,20; 5,50 та 6,21 еВ. У спектрах також чітко проявляється смуга збудження люмінесценції із максимумом при 8,7 еВ. Цю смугу ідентифікують як екситонне поглинання, яке у матриці $LuPO_4$ приписують електронному переходу в молекулярному комплексі $(PO_4)^{3-}$ [138]. Порівнюючи цей спектр збудження з таким отриманим для монокристалічних зразків

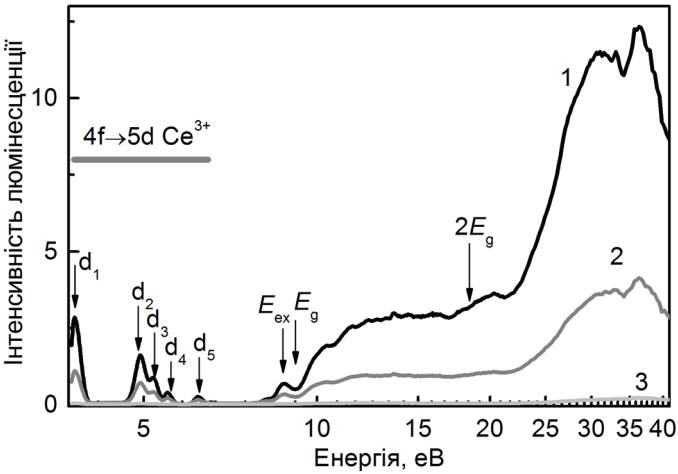


Рис. 2.45. Спектри збудження люмінесценції іонів Ce^{3+} ($\lambda_{люм} = 350$ нм) у наночастинках $LuPO_4$–Ce із середнім розміром зерна 35 нм, виміряні із часовим розділенням. Криві: *1* – інтегральна компонента люмінесценції; *2* – швидка компонента світіння; *3* – повільна компонента (див. вибір часових вікон на рис. 2.17). $T = 300$ K. Мітками d_i позначені смуги внутрішньоцентрового $4f$–$5d$-поглинання іонів церію

$LuPO_4$–Ce, потрібно зазначити, що в ньому немає смуги із максимумом при 7,29 еВ, яку пов'язують із іонізацією іонів церію [137].

Як видно з рис. 2.45, люмінесценція церію у наночастинках великого розміру добре збуджується квантами з енергією $h\nu > E_g$, що вказує на високу ефективність передачі енергії збудження від електрон-діркових пар матриці $LuPO_4$ [139]. Порівнюючи інтенсивності люмінесценції за умови збудження в області внутрішньоцентрового та зона-зонного поглинання для наночастинок $LuPO_4$–Ce і $LuPO_4$–Pr (рис. 2.45 і рис. 2.39, криві *1*), зазначимо, що у випадку іонів церію більша частка енергії збудження передається у випадку рекомбінаційного збудження ($h\nu > E_g$).

Унаслідок ефективного збудження люмінесценції церію квантами з енергією в області створення низькоенергетичних електрон-діркових пар ($E_g < h\nu < 2E_g$), у спектрах збудження не простежується чітко поріг початку процесів фотонного помноження. Однак, значна

інтенсивність люмінесценції наночастинок за умови збудження квантами з енергією $h\nu > 22$ еВ свідчить про те, що помноження електронних збуджень у цьому матеріалі також має високий квантовий вихід.

Потрібно також зазначити, що люмінесценція церію володіє лише швидкою кінетикою загасання за умови збудження в усьому виміряному інтервалі енергій. Це випливає із порівняння спектрів збудження люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce, виміряних із розділенням у часі. Справді в усьому діапазоні енергій збудження (3,5–40,0 еВ) швидка компонента люмінесценції (рис. 2.45, крива *2*) на порядки переважає повільну (крива *3*). Вимірювання кінетики загасання люмінесценції церію також узгоджується із даними, отриманими зі спектрів збудження. Оцінений час загасання люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce із розміром 35 нм становить 14 нс. Кінетика загасання люмінесценції є однаковою для випадків внутрішньоцентрового та зона-зонного збудження. Цей результат добре узгоджується з даними досліджень форми сцинтиляційного імпульсу у монокристалах $LuPO_4$–Ce.

Зменшення розміру наночастинок $LuPO_4$–Ce призводить до значних змін у спектрах збудження люмінесценції іонів церію. Так структура спектра збудження в області внутрішньоцентрового поглинання вже у наночастинках із середнім розміром зерна близько 12 нм (рис. 2.46, крива *2*) суттєво відрізняється від такої у найбільших наночастинках ($a = 35$ нм, крива *1*). З'являються нові смуги збудження церієвої люмінесценції, які володіють значною півшириною. Зокрема, смуга розташована при 4,12 еВ. При подальшому зменшенні розмірів внесок смуг збудження, які притаманні найбільшим наночастинкам, зменшується. Якщо наночастинки $LuPO_4$–Ce із розмірами 12 та 8 нм виявляють співіснування згаданих смуг збудження, то у наночастинках найменшого розміру (крива *4*) структура смуг внутрішньоцентрового поглинання повністю відмінна від такої у наночастинках 35 нм. Описане легко відслідкувати за низькоенергетичною смугою збудження люмінесценції, яка розташована при 3,8 еВ. Подібну ситуацію зміни спектра

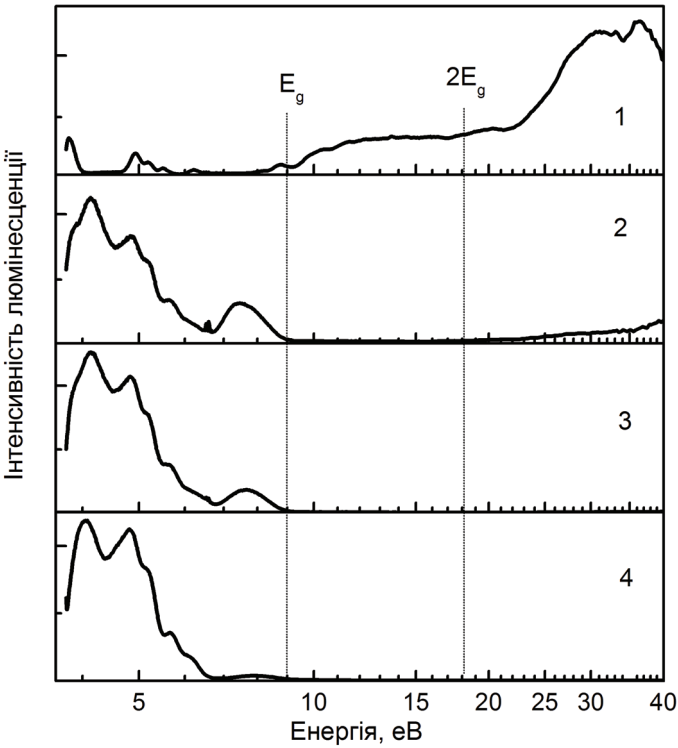


Рис. 2.46. Спектри збудження люмінесценції ($\lambda_{люм} = 350$ нм) наночастинок $LuPO_4$–Ce різних розмірів. Криві: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм; *4* – $a < 5$ нм. $T = 300$ K

збудження домішкової люмінесценції за умови зменшення розміру наночастинок спостерігали у $LuPO_4$–Pr.

Структуру спектра збудження люмінесценції домішкових іонів церію в області внутрішньоцентрового поглинання у наночастинках розміром 12 і 8 нм можна описати, якщо припустити у них наявність двох типів церієвих центрів, розташованих в різному оточенні. Один з них відповідає іонам церію у регулярних вузлах ґратки, як це є для найбільших наночастинок (35 нм), а інший – у нерегулярних позиціях. Природа нерегулярності церієвих центрів може бути спричинена різними факторами. Появу нерегулярних церієвих центрів

можуть викликати близькорозміщені дефекти. Так інтерпретують, зокрема, люмінесцентні властивості CeF_3, де простежують поряд із випромінюванням «регулярних» центрів (смуги 280 і 300 нм) смугу люмінесценції «дефектних» церієвих центрів із максимумом випромінювання близько 360 нм [140, 141], яка простежується у монокристалах та наночастинках, причому за умови зменшення розмірів наночастинок, вона стає домінуючою. Нерегулярними церієвими центрами у наночастинках можуть бути центри, розташовані на поверхні частинок, де локальне оточення буде відрізнятися від такого для центрів, локалізованих в об'ємі наночастинок. Саме такі центри, локалізовані на поверхні наночастинок можуть реалізуватися для $LuPO_4$–Ce, оскільки у великих наночастинках та у монокристалах не простежуються смуги збудження, притаманні найменшим наночастинкам, (зокрема, смуга 4,12 еВ, див. рис. 2.46). Також гіпотеза про поверхневу локалізацію іонів церію узгоджується з тим, що спектр збудження люмінесценції найменших наночастинок $LuPO_4$–Ce (< 5 нм) не виявляє смуг, характерних для регулярних церієвих центрів.

Кінетика люмінесценції іонів церію у наночастинок із розміром $a = 35$ нм за умови внутрішньоцентрового збудження є практично одноекспоненційною (рис. 2.47, крива *1*), відповідна постійна загасання становить 11 нс. Зменшення розміру наночастинок призводить до видовження кінетики (рис. 2.47, криві *2–4*). Така ж ситуація спостерігалася і для наночастинок $LuPO_4$–Pr. Зміна кінетики загасання люмінесценції іонів церію визначається змінами їхнього локального оточення. Згідно з припущенням, що у найменших наночастинках переважна більшість іонів церію локалізована на поверхні наночастинок, видовження кінетики загасання за умови зменшення розмірів наночастинок спричинене зростанням відносної кількості поверхневих церієвих центрів за умови зменшення розмірів наночастинок. Константа загасання люмінесценції для таких центрів, визначена з кривої *4*, становить 28 нс.

Під час переходу від наночастинок з $a = 35$ нм до наночастинок менших розмірів поряд зі зміною структури смуг внутрішньоцент-

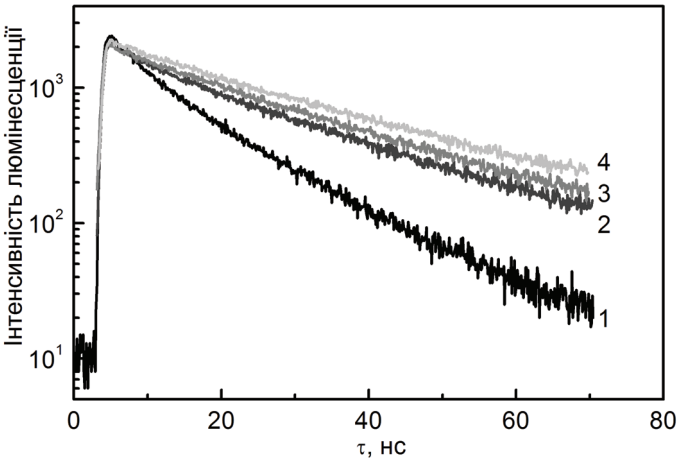


Рис. 2.47. Кінетика загасання люмінесценції іонів церію ($\lambda_{люм} = 350$ нм) у наночастинках $LuPO_4$–Ce різних розмірів за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання ($\lambda_{зб} = 250$ нм). Криві: *1* – $a = 35$ нм, *2* – $a = 12$ нм, *3* – $a = 8$ нм, *4* – $a < 5$ нм. $T = 300$ K

рового поглинання простежується поява смуги збудження церієвої люмінесценції в приекситонній області (рис. 2.46, криві *2–4*). Максимум смуги розташовано в області 7,52 еВ. Півширина смуги є значно більшою порівняно із окремими смугами 4*f*–5*d*-поглинання. Можна висловити два припущення щодо природи цієї смуги.

Ймовірно, що вона відповідає початку електронних переходів із основного стану іонів церію у зону провідності, тобто їхньої іонізації. Саме так інтерпретують смугу поглинання з максимумом при 7,29 еВ у монокристалах $LuPO_4$–Ce. Оскільки смуга збудження люмінесценції при 7,52 еВ простежується тільки у наночастинках $LuPO_4$–Ce малого розміру (5–12 нм), то вона могла би бути пов'язана з іонізацією іонів церію, локалізованих на поверхні наночастинок.

Припустімо також, що смуга збудження люмінесценції із максимумом при 7,52 еВ відповідає утворенню біляактиваторних екситонів, розміщених поблизу іонів Ce^{3+}, що знаходяться на поверхні наночастинок. Таке припущення також слід піддавати сумніву,

оскільки для регулярних церієвих центрів смуга екситонного поглинання простежується у спектрах збудження люмінесценції в області 8,7 еВ. Так, встановлення природи смуги поглинання 7,52 еВ, яка простежується у наночастинках $LuPO_4$–Ce малого розміру (5–12 нм), потребує подальших досліджень.

Залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок $LuPO_4$–Ce для різних енергій збуджувальних квантів відтворюють особливості люмінесценції, отримані для наночастинок $LuPO_4$–Pr. Цей результат є очікуваним, оскільки і у випадку іонів Ce^{3+}, і у випадку Pr^{3+} рекомбінаційна люмінесценція є електронною. Важливим результатом з огляду на можливе використання наночастинок $LuPO_4$–Ce в ролі компонент сцинтиляційних композитів є те, що люмінесценція наночастинок із середнім розміром близько чи менше 12 нм практично не збуджується в області зона-зонного поглинання. Тобто енергія збудження в них не передається від вільних носіїв заряду до церієвих центрів унаслідок перевищення довжиною термалізації вільних носіїв заряду розмірів наночастинок. Тому посеред наночастинок $LuPO_4$–Ce інтерес для створення сцинтиляційних нанокомпозитів представляють лише наночастинки із середнім розміром зерна більше 35 нм.

2.8. Люмінесцентні властивості та механізми трансформації енергії у наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce

Іони празеодиму володіють смугами поглинання в області однієї з резонансних лінії ртуті (185 нм) і можуть використовуватись у люмінофорах для ламп денного світла за умови, що їхнє ультрафіолетове випромінювання буде сконвертоване у видимий діапазон. Це завдання можна частково вирішувати, використовуючи передавання енергії збудження від іонів празеодиму до іонів церію, а далі до тербію. Спектри люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr (5 моль.%), Ce (1 моль.%) різних розмірів за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів празеодиму ($E = 6{,}8$ еВ) показано на рис. 2.48. Спектри виявляють смуги випромінювання у діапазоні 220–400 нм. У спектральній

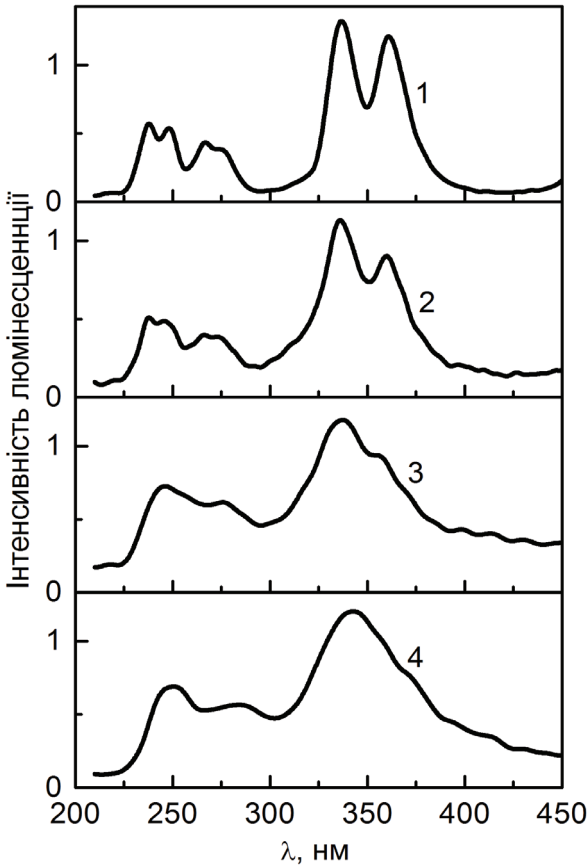


Рис. 2.48. Спектри фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce різних розмірів за умови збудження в області внутрішньоцентрового поглинання іонів празеодиму ($\lambda_{зб}=180$ нм): *1* – $a=35$ нм, *2* – $a=12$ нм, *3* – $a=8$ нм, *4* – $a<5$ нм. $T=300$ К

області 310–390 нм простежується характерний дублет смуг люмінесценції іонів церію. У наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce, на відміну від аналогічної системи $LaPO_4$–Pr,Ce, у спектрі також реєструються інтенсивні смуги люмінесценції в діапазоні 230–290 нм, які відповідають електронним $5d \rightarrow 4f$-переходам в іонах Pr^{3+}. Так ефективність передачі енергії між іонами празеодиму та церію

у наночастинках на основі $LuPO_4$, є помітно меншою порівняно з $LaPO_4$–Pr,Ce.

Зміна структури спектра люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce за умови зменшення їхніх розмірів відбувається аналогічно до змін, що простежували у наночастинках, активованих однією із домішок ($LuPO_4$–Pr та $LuPO_4$–Ce). У наночастинках із розмірами (35 і 12 нм) простежують добре розділені окремі смуги для випромінювання іонів празеодиму та для церію. За умови зменшення розмірів наночастинок окремі смуги люмінесценції виявляють розширення, яке пояснюють флуктуаціями локального кристалічного оточення у малих наночастинках. Зменшення розмірів наночастинок призводить до зниження інтенсивності люмінесценції церію та празеодиму. Виділимо дві причини цього зменшення інтенсивності люмінесценції. Перша – це безвипромінювальна релаксація домішкових іонів зі збудженого стану внаслідок взаємодії з поверхневими дефектами. Друга може бути спричинена багатократним розсіянням люмінесцентного світла під час його виходу з порошкових зразків. Чим менший розмір наночастинок, тим більше актів розсіяння, що призводить до зростання шляху, який проходить випромінювання у кристалічному середовищі. Оскільки навіть в області прозорості кристала коефіцієнт поглинання світла є хоч і малим, але відмінним від нуля, то це призводить до втрат випромінювання.

Одним із індикаторів механізму зменшення інтенсивності люмінесценції наночастинок за умови зменшення їхніх розмірів є характер кінетики загасання люмінесценці, яка зазнаватиме скорочення у випадку гасіння через взаємодію з дефектами, і залишатиметься незмінною у випадку зменшення інтенсивності внаслідок розсіяння люмінесцентного світла.

Ефективність передачі енергії збудження від іонів празеодиму до іонів церію визначається перекриттям спектральної області випромінювання іонів Pr^{3+} з областю поглинання іонів Ce^{3+}. На рис. 2.49 показано відповідні спектри люмінесценції і збудження люмінесценції у наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce; $LuPO_4$–Pr і $LuPO_4$–Ce. Як видно із рисунка, область випромінювання (4–5,5 еВ) іонів пра-

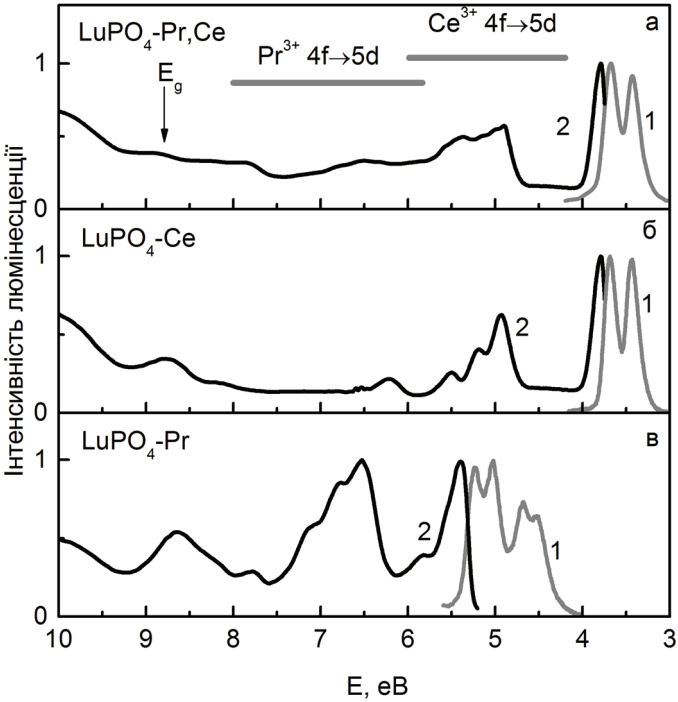


Рис. 2.49. Спектри люмінесценції (*1*) і збудження люмінесценції (*2*) великих наночастинок (35 нм): *а*) $LuPO_4$–Pr,Ce, *б*) $LuPO_4$–Ce і *в*) $LuPO_4$–Pr. $T = 300$ K

зеодиму (рис. 2.49*в*, крива *1*) добре перекривається з діапазоном внутрішньоцентрового поглинання іонів церію (рис. 2.49, *б*, крива *2*), що створює сприятливі умови для передачі енергії збудження між цими іонами.

Порівняння спектрів збудження люмінесценції для наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce, $LuPO_4$–Pr і $LuPO_4$–Ce дозволяє підтвердити наявність перенесення енергії від іонів празеодиму до церію (див. рис. 2.49).

Смуги збудження люмінесценції в енергетичному діапазоні 3,8–6,2 еВ відповідають внутрішньоцентровому $4f$–$5d$-поглинанню іонів церію (рис. 2.49, *а*, крива *2*). У діапазоні 5,2–7,6 еВ у спектрі збудження церієвої люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce окрім смуг, що відповідають поглинанню іонів церію, чітко простежу-

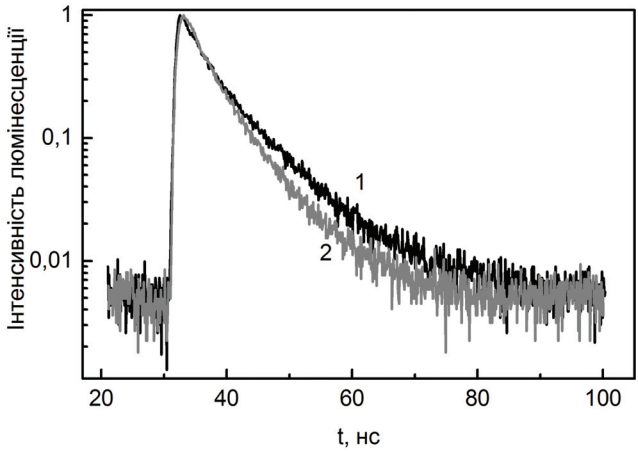


Рис. 2.50. Криві кінетики загасання люмінесценції празеодиму за умови внутрішньоцентрового збудження ($\lambda_{зб} = 180$ нм, $\lambda_{люм} = 248$ нм) у наночастинках $LuPO_4$–Pr (*1*) і $LuPO_4$–Pr,Ce ($\lambda_{зб} = 213$ нм, $\lambda_{люм} = 264$ нм) (*2*) із середнім розміром зерна близько 35 нм. $T = 300$ K

ються також смуги збудження празеодиму. Тому, констатуємо, що у системі $LuPO_4$–Pr,Ce відбувається передавання енергії від іонів празеодиму до церію.

Механізм передачі енергії збудження між домішками залежить від відстані між ними. У наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce концентрація домішкових іонів празеодиму та церію становила відповідно 5 моль% та 1 моль%. За таких концентрацій домішок у наночастинках будуть присутні близькорозміщені пари іонів церію та празеодиму на відстанях, достатніх для прояву мультипольної взаємодії. За умови безвипромінювальної передачі енергії від іонів празеодиму їхня кінетика загасання люмінесценції має скорочуватися порівняно із випадком відсутності таких процесів.

На рис. 2.50 показано порівняння кінетик загасання люмінесценції домішкових іонів празеодиму за відсутності ($LuPO_4$–Pr) та за наявності співактиватора Ce^{3+} ($LuPO_4$–Pr,Ce) у наночастинках із середнім розміром 35 нм.

Як видно з рисунка, під час додавання іонів церію кінетика загасання люмінесценції празеодиму дещо скорочується, однак ця зміна

є незначною порівняно з такою, що спостерігалася у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce. Константа загасання празеодимової люмінесценції у наночастинках $LuPO_4$–Pr становить близько 5,8 нс, а у випадку наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce – 4,8 нс. Ефективність безвипромінювальної передачі енергії збудження від іонів празеодиму до іонів церію можна оцінити як $\eta = 1 - \tau/\tau_0 = 17\%$. Для $LaPO_4$–Pr,Ce ця величина становила 77%. Так, можна стверджувати, що енергія збудження передається від іонів празеодиму до іонів церію в наночастинках $LuPO_4$–Pr,Ce, головно, шляхом перепоглинання випромінювання. Це свідчить про те, що відстані між іонами церію і празеодиму є більшими, ніж очікувані, що найімовірніше спричинено процесами агрегатизації домішок.

2.9. Рекомбінаційна люмінесценція наночастинок $LuPO_4$–Ce, $LuPO_4$–Pr та $LuPO_4$–Eu у випадку рентгенівського збудження

Спектр домішкової люмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce із середнім розміром 35 нм за умови рентгенівського збудження показано на рис. 2.51. Форма спектра випромінювання іонів церію дещо відрізняється від спектрів, зареєстрованих при оптичному збудженні (рис. 2.49, *б*, крива *1*). Смуга люмінесценції з максимумом при 335 нм володіє значно меншою інтенсивністю порівняно зі смугою, розташованою в області 360 нм. Найімовірніше, що причиною цього є перепоглинання свічення самими іонами церію, оскільки стоксів зсув люмінесценції іонів Ce^{3+} в $LuPO_4$–Ce є малим. За умови оптичного збудження процеси порепоглинання проявляються слабко, оскільки оптичні кванти збуджують домішкові іони лише у приповерхневому шарі, тоді як при рентгенівському опроміненні збуджуються домішки, розташовані в усьому осязі зразка, і кванти люмінесценції в процесі виходу з кристалів долають відносно великий шлях, що сприяє процесам перепоглинання.

Зменшення розміру наночастинок $LuPO_4$–Ce призводить до різкого спаду інтенсивності їхньої рентгенолюмінесценції. Так уже в наночастинках із розміром $a = 12$ нм інтенсивність ренгено-

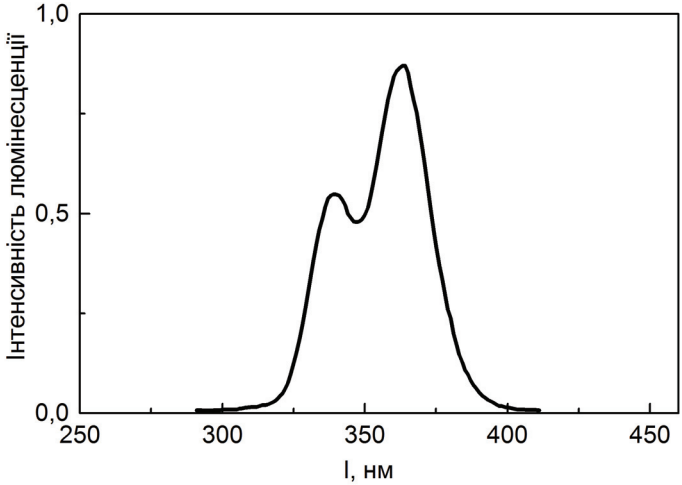


Рис. 2.51. Спектр рентгенолюмінесценції наночастинок розміром 35 нм. $T = 300$ K

люмінесценції є приблизно на два порядки меншою порівняно з люмінесценцією для частинок розміром $a = 35$ нм. При такій інтенсивності рентгенолюмінесценції надійно зареєструвати її спектр не вдається. Підкреслимо, що інтенсивності фотолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce із розмірами 35 та 12 нм за умови фотозбудження в області внутрішньоцентрового поглинання є співмірними. Спектр рентгенолюмінесценції наночастинок ще меншого розміру (5–8 нм) також не вдається зареєструвати через малу інтенсивність світіння.

Поряд із різким зменшенням інтенсивності рентгенолюмінесценції, за умови зменшення розмірів наночастинок, скорочення кінетики загасання рентгенолюмінесценції майже не простежується (рис. 2.52). Для наночастинок із розміром 35 нм крива кінетики загасання рентгенолюмінесценції є одноекспоненційною (крива *1*). Відповідна оцінена часова контанта становить близько 15 нс. Цей час загасання є близьким до такого, отриманого у випадку внутрішньоцентрового фотозбудження. Для наночастинок $LuPO_4$–Ce меншого розміру (починаючи із $a = 12$ нм), для яких властиве

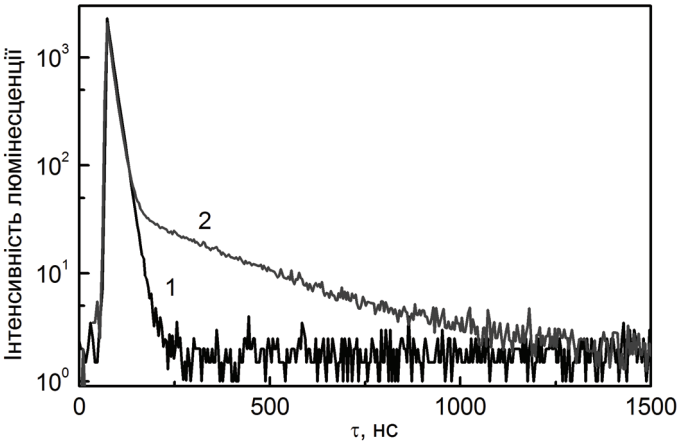


Рис. 2.52. Кінетика загасання рентгенолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Ce різного розміру: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a < 5$ нм. $T = 300$ K

випромінювання церієвих центрів, розташованих на поверхні наночастинок, кінетика загасання рентгенолюмінесценції виявляє чітко виражені дві компоненти загасання (крива *2*). Підгонка кривих сумою двох експоненційних компонент виявляє константи загасання люмінесценції із часами 26 та 275 нс. Час загасання 26 нс є близьким до постійної загасання кінетики фотолюмінесценції у наночастинках $LuPO_4$–Ce із розміром $a < 5$ нм, в яких переважають іони церію, локалізовані на поверхні. Поява другої компоненти загасання рекомбінаційної люмінесценції (275 нс) у наночастинках малих розмірів можливо відображає час життя електронів на дефектах, які є пастками для вільних носіїв заряду [134].

У випадку наночастинок $LuPO_4$–Eu та $LuPO_4$–Pr за умови рентгенівського збудження також простежують різке зменшення інтенсивності люмінесценції у разі зменшення розмірів наночастинок (рис. 2.53 і 2.54). Темп спаду інтенсивності люмінесценції у випадку домішкових іонів Eu^{3+} та Pr^{3+} є майже однаковим (рис. 2.55).

Факт швидкого зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції за зменшення розміру наночастинок за умови, що при цьому не скорочується кінетика загасання фото- та рентгенолюмінес-

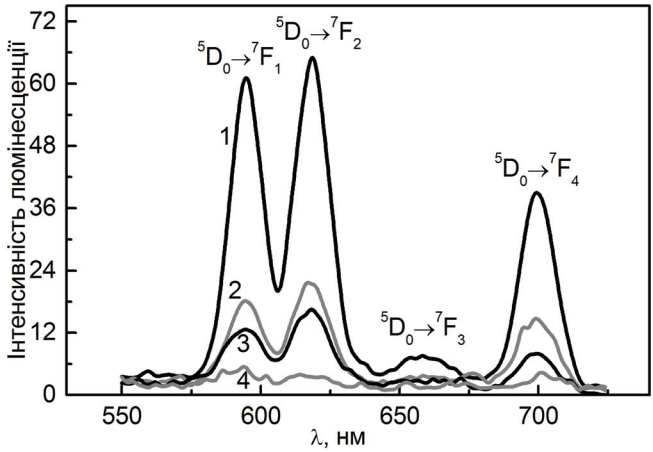


Рис. 2.53. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Eu різного розміру: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм; *4* – $a < 5$ нм. $T = 300$ K

ценції, засвідчує, що головним каналом втрати енергії у випадку рентгенівського збудження є втрати на етапі міграції вільних носіїв заряду. Справді, коли втрати енергії мають місце внаслідок взаємодії люмінесцентних центрів у збудженому стані з поверхневими

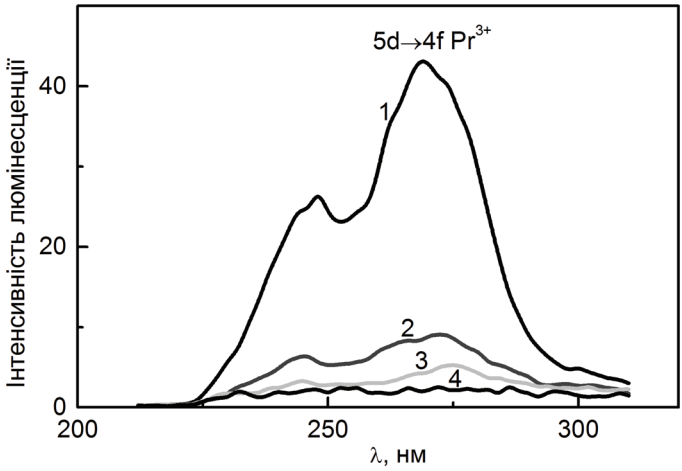


Рис. 2.54. Спектри рентгенолюмінесценції наночастинок $LuPO_4$–Pr різного розміру: *1* – $a = 35$ нм; *2* – $a = 12$ нм; *3* – $a = 8$ нм; *4* – $a < 5$ нм. $T = 300$ K

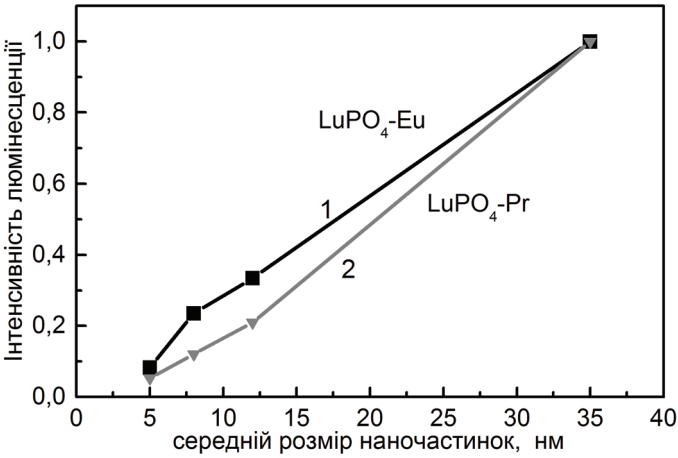


Рис. 2.55. Нормовані криві залежностей інтенсивностей рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок $LuPO_4$–Eu (крива *1*) і $LuPO_4$–Pr (крива *2*)

дефектами, як це є у випадку внутрішньоцентрового збудження, кінетика загасання люмінесценції зазнає скорочення. Механізм міграційних втрат є таким. Утворені вільні електрони та дірки до моменту рекомбінації з центрами люмінесценції термалізуються, долаючи певну відстань (довжина термалізації). Якщо розмір наночастинок стає співмірним або меншим за довжину термалізації, електрони з більшою ймовірністю досягнуть поверхні наночастинки, де вони можуть релаксувати за участю поверхневих дефектів, або взагалі залишать межі наночастинки. У цьому випадку інтенсивність рентгенолюмінесценції різко зменшуватиметься. У випадку $LuPO_4$–Ce інтенсивною рентгенолюмінесценцією володіють лише найбільші наночастинки (35 нм), тому тільки вони можуть представляти інтерес для створення наносцинтиляторів, або як компоненти композитних сцинтиляторів.

2.10. Підсумок до розділу 2

Інтенсивність домішкової люмінесценції наночастинок $LnPO_4$–RE ($Ln = \mathrm{La, Lu}$; $RE = \mathrm{Eu, Ce, Pr}$) виявляє загальну тенденцію до зменшення зі зменшенням розмірів наночастинок, при цьому темп

зменшення є різним для різних ділянок збудження люмінесценції. Інтенсивність випромінювання наночастинок, що мають домішкову люмінесценцію, є найменш чутливою до розмірів частинок у випадку: внутрішньоцентрового збудження, прямого оптичного створення екситонів та збудження в смугах з перенесенням заряду. Найзначніше зменшення інтенсивності зі зменшенням розмірів наночастинок простежується для випадку збудження в області низькоенергетичних зона-зонних переходів. Залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок у випадку збудження в області фотонного помноження з утворенням вторинних переходів з перенесенням заряду, вторинних екситонів та електрон-діркових пар має проміжний характер порівняно з двома попередніми випадками збудження.

У наночастинках малого розміру діркова рекомбінаційна люмінесценція, яка є у $LnPO_4$–Eu ($Ln = La, Lu$), стійкіша щодо зменшення розмірів наночастинок порівняно з електронною рекомбінаційною люмінесценцією наночастинок $LnPO_4$–Pr. Причиною цього є більша рухливість електронів порівняно з дірками.

У наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce спостерігається ефективне перенесення енергії збудження від іонів празеодиму до іонів церію. За зміною константи загасання внутрішньоцентрової люмінесценції іонів Pr^{3+} від 10,3 нс до 2,6 нс унаслідок співактивації іонами церію, встановлено, що переважаючим механізмом є безвипромінювальне резонансне перенесення енергії. Ефективність безвипромінювального перенесення енергії між іонами Pr^{3+} та Ce^{3+} становить близько 77% і майже не залежить від розміру наночастинок. Ефективність передачі енергії у системі $LuPO_4$–Pr,Ce є меншою (близько 17%) порівняно із наночастинками $LaPO_4$–Pr,Ce, що зумовлено процесами агрегатизації домішок на поверхні наночастинок $LuPO_4$.

Залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 ($Me = Ca, Sr, Ba$) та $RePO_4$:Ln ($Re = La, Lu$; $Ln = Eu, Pr, Ce$) від їхнього розміру у випадку рентгенівського збудження має різкий, пороговий характер. У разі переходу від великих 35–100 нм до малих (5–20 нм) наночастинок вона зменшується більш ніж на порядок.

Наночастинки матеріалів, що володіють структурними фазовими переходами, мають вищу симетрію ґратки порівняно з їхніми об'ємними аналогами. Зокрема такі властивості виявляє $LaPO_4$. Для наночастинок $LaPO_4$ малого розміру ($a < 16$ нм) властива гексагональна симетрія кристалічної ґратки, а для більших – моноклінна. Фазовий перехід залежно від розмірів наночастинок чітко відслідковується за зміною структури розщеплення смуг $4f$–$4f$-люмінесценції іонів європію у $LaPO_4$–Eu.

МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕКОМБІНАЦІЙНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ НАНОЧАСТИНОК ВІД ЇХНЬОГО РОЗМІРУ

В основу моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок було покладено те, що основні втрати енергії збудження у випадку рентгенолюмінесценції наночастинок відбуваються на етапі міграції електронів, а головним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолюмінесценції наночастинок, є відношення довжини термалізації електронів до розміру наночастинок.

Поглинання квантів іонізуючого випромінювання (рентгенівських чи низькоенергетичних гамма-квантів) твердими тілами відбувається за механізмом фотоефекту, тобто, як наслідок, утворюється високоенергетичний електрон, кінетична енергія якого становить різницю енергій поглинутого кванта та енергії іонізації іона, яка залежить від оболонки, з якої походить первинний фотоелектрон. Якщо фотоелектрон походить із остовних оболонок, то утворена в остовній зоні дірка зазнає релаксації, зазвичай, за Оже-механізмом чи через випромінювання вторинного високоенергетичного фотона, поглинання якого матеріалом також може спричинити появу високоенергетичного електрона. Тобто, на першому етапі сцинтиляційного процесу внаслідок поглинання рентгенівського чи гамма-кванта в зоні провідності матеріалу з'являються один чи декілька електронів із сумарною кінетичною енергією, близькою до енергії поглинутого кванта. Різниця між енергією поглинутого кванта та сумарною кінетичною енергією первинних електронів

визначається втратами на іонізацію атомів і становитиме величину близько декількох значень ширини забороненої зони кристала (E_g), залежно від кількості утворених високоенергетичних електронів. На другому етапі сцинтиляційного процесу ці електрони обмінюють кінетичну енергію внаслідок електрон-електронного розсіяння, утворюючи в зоні провідності вторинні електрони (електрон-діркові пари) або плазмони, які своєю чергою розпадаються з утворенням електрон-діркових пар. Такий процес помноження електронних збуджень відбуватиметься доти, доки кінетична енергія електронів, які опинилися в зоні провідності, не буде меншою за E_g. Вторинні електрони з кінетичною енергією $E_k < E_g$ не здатні утворювати нові електронні збудження і їхня подальша релаксація відбувається внаслідок процесу електрон-фононного розсіяння – термалізації.

3.1. Моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями

Оскільки довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії вторинного електрона, то для розрахунку розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації необхідно отримати розподіл вторинних електронів за їхніми кінетичними енергіями. Як вже було зазначено, кінетична енергія вторинних електронів, що зазнають термалізації, є в діапазоні $[0,E_g]$. Однак розподіл електронів за енергіями у межах даного діапазону не є рівномірним. Частка електронів із малими кінетичними енергіями є більшою. Нерівномірність розподілу спричинена особливостями електрон-електронного розсіяння на кінцевому етапі процесу, коли розсіяння зазнають електрони, кінетична енергія яких незначно перевищує ширину забороненої зони матеріалу E_g. Розглянемо цей випадок детально. Внаслідок кожного елементарного процесу електрон-електронного розсіяння частина кінетичної енергії налітаючого електрона витрачається на іонізацію з утворенням вторинного електрона, решта – на кінетичну енергію розсіяного електрона та електрона, на якому відбулося розсіяння. Втрати на іонізацію становлять величину щонайменше E_g і набувають цієї граничної

величини за умови, що електрон, на якому відбулося розсіяння, знаходився на вершині валентної зони. Тому максимальне значення сумарної кінетичної енергії розсіяного (первинного електрона) і вторинного електрона (який потрапляє в зону провідності внаслідок розсіяння) є щонайменше на величину E_g менше кінетичної енергії налітаючого електрона до процесу розсіяння. Припустимо, що сумарна кінетична енергія розподіляється між цими електронами випадково. Тоді при електрон-електронному розсіянні електрона із кінетичною енергією $2E_g$ утворений вторинний електрон може володіти кінетичною енергією в діапазоні $[0;E_g]$. Якщо ж кінетична енергія первинного електрона становить, наприклад, $1{,}5E_g$, то кінетична енергія вторинного електрона може бути лише в діапазоні $[0;0{,}5E_g]$. Як наслідок, у розподілі вторинних електронів переважають електрони з малими кінетичними енергіями.

Аналітичну оцінку розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями, отриману для випадку вузької валентної зони та рівномірної густини електронних станів в зоні провідності [38, 142], виражає співвідношення:

$$n(E_{e0}) = e^{-2C}\left[1 + \left(1 - \frac{E_{e0}}{E_g}\right)\int_0^{\infty} e^{\left(1-\frac{E_{e0}}{E_g}\right)z}\left(1 - e^{2Ei(-z)}\right)dz\right], \qquad (3.1)$$

де постійна $C = 0{,}5772$, а $E_i(z)$ – інтегральна показникова функція, E_{e0} – кінетична енергія вторинного електрона. Приклад розрахунку функції $n(E_{e0})$ для кристала з $E_g = 8{,}5$ еВ показано на рис. 3.1.

Однак така функція добре описує розподіл електронів за кінетичними енергіями лише для кристалів із вузькою валентною зоною. Також ця залежність не враховує вплив густини електронних станів зони провідності та валентної зони. Густина станів у зоні провідності повинна мати значний вплив на цей розподіл. Тому, більш точний розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями можна отримати методом Монте-Карло із врахуванням густини

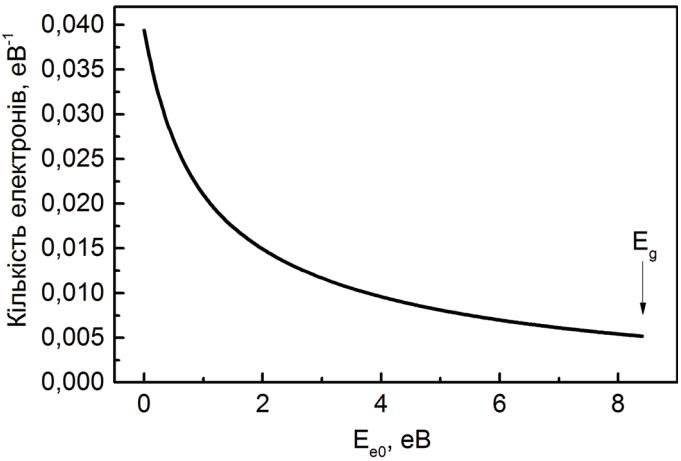


Рис. 3.1. Вигляд нормованої функції розподілу вторинних електронів у зоні провідності за кінетичними енергіями

електронних станів. Метод Монте-Карло широко використовують у моделюванні сцинтиляційного процесу, зокрема для симуляції нелінійності світловиходу сцинтиляторів від енергії квантів іонізуючого випромінювання [87, 143–146].

Оскільки головний вплив на форму розподілу електронів за кінетичними енергіями має кінцевий етап помноження електронів, де кінетична енергія електрона, який зазнає розсіяння, є в діапазоні [E_g,3E_g], то достатньо брати до уваги лише процеси розсіяння на електронах валентної зони. Неврахування процесів іонізації остовних станів високоенергетичними електронами вносить незначну похибку в кінцевий розподіл вторинних електронів за енергіями, оскільки переріз розсіяння на остовних електронах на порядок менший за такий для розсіяння на валентних [146].

Згідно з описаним вище, моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями проводили в такий спосіб. Нехай в ході поглинання рентгенівського кванта утворився фотоелектрон із кінетичною енергією 20 кеВ. Далі розглядається обмін енергії даного електрона. Вважається, що він зазнає розсіяння на електроні валентної зони. Енергетичну глибину, з якої

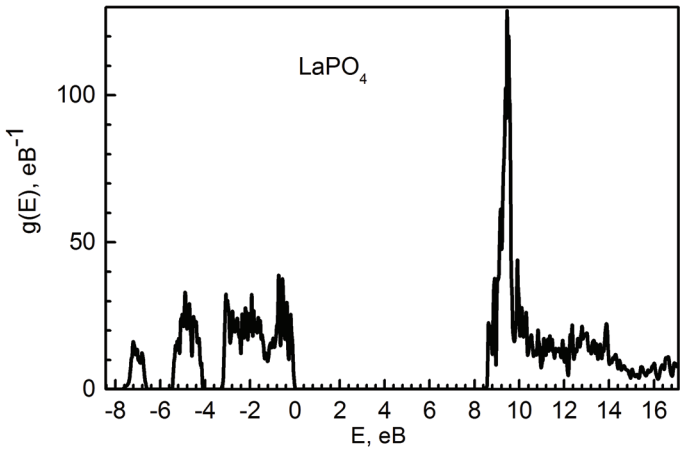


Рис. 3.2. Густина електронних станів валентної зони та зони провідності для кристала $LaPO_4$ [147]. Початок відліку енергії відповідає вершині валентної зони

вибивається електрон валентної зони, вибирають випадково, однак із врахуванням густини електронних станів валентної зони (рис. 3.2). Тобто функція густини енергетичних станів валентної зони відіграє роль функції розподілу імовірності для енергетичного положення електрона, на якому відбувається розсіяння. Кінетичні енергії первинного електрона та електрона, який в ході розсіяння переходить в зону провідності, повинні задовольняти рівняння енергетичного балансу:

$$E_0 = E_{ion} + E_1 + E_2, \qquad (3.2)$$

де E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіяння (первинний електрон); E_{ion} – енергія, витрачена на іонізацію вторинного електрона ($E_{ion} = E_g + E_{v1}$, де E_{v1} – енергетична глибина, з якої вибито електрон); E_1 та E_2 – кінетичні енергії первинного та вторинного електронів після розсіяння (див. рис. 3.3).

Розподіл кінетичної енергії між електронами після розсіяння (величини E_1 та E_2) в процесі моделювання визначався в два етапи. На першому етапі генерувалась випадкова енергія із діа-

пазону $[0,E_0-E_{ion}]$ для кінетичної енергії електрона, який зазнає розсіяння (величина E_1). Якщо згенерована випадкова величина кінетичної енергії була більша за E_g, то її обирали за величину E_1. Якщо ж згенерована величина енергії E_1 потрапляла в діапазон кінетичних енергій $[0,E_g]$, для якого є розрахована густина станів зони провідності (рис. 3.2), то для E_1 генерували нову величину з діапазону $[0,E_g]$ із врахуванням густини електронних станів як функції розподілу густини імовірності. У такому підході вважається, що густина електронних станів зони для більших енергій є рівномірною. Кінетична енергія електрона E_2, який виникає в зоні провідності внаслідок розсіяння, розраховували зі співвідношення (3.2).

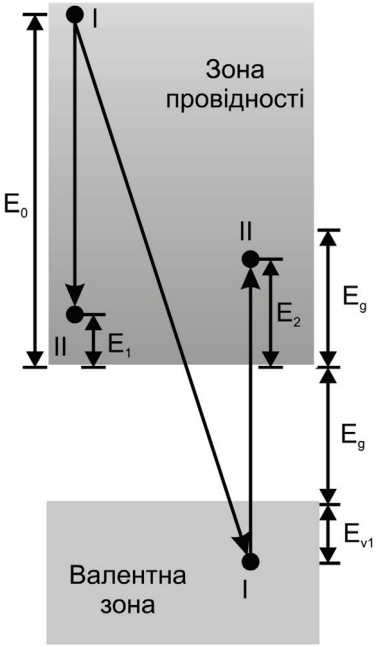


Рис. 3.3. Схема процесу електрон-електронного розсіяння. Позначення: I – енергетичні положення первинного і вторинного електронів до розсіяння; II – їх положення після процесу розсіяння; E_g – ширина забороненої зони кристала; E_0 – кінетична енергія електрона, що зазнає розсіяння (первинний електрон); E_{v1} – початкове енергетичне положення електрона в валентній зоні; E_1 та E_2 – кінетичні енергії первинного та вторинного електронів після розсіяння

Описаний алгоритм дає змогу змоделювати одиничний акт електрон-електронного розсіяння. Залежно від того, чи отримані значення кінетичних енергій електронів E_1 та E_2 є більшими чи меншими за ширину забороненої зони кристала E_g, вони є здатними чи ні до подальшого помноження електронних збуджень. Для електронів, в яких кінетична енергія є достатньою для іонізації, знову розгля-

дається процес електрон-електронного розсіяння. Алгоритм працює доти, доки кінетична енергія усіх вторинних електронів не стане меншою за E_g. Як наслідок, отримуємо набір кінетичних енергій вторинних електронів у діапазоні $[0,E_g]$, який задає їхній розподіл за кінетичними енергіями. Для отримання плавної кривої розподілу електронів моделювання проводять багато разів. Наприклад, для фотоелектронів із початковою кінетичною енергією 20 кеВ для отримання плавної кривої розподілу процес моделювання помноження електронів необхідно повторити 200 разів. Про коректність процесу моделювання свідчить узгодження розподілу, отриманого для випадку рівномірної густини електронних станів і нульової ширини валентної зони (рис. 3.4, крива *1*), із розподілом, який отримують зі співвідношення 3.1. Рисунок 3.4 також демонструє вплив ширини валентної зони на розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями. Як видно з рисунка, врахування енергетичної ширини валентної зони збільшує у розподілі внесок низькоенергетичних

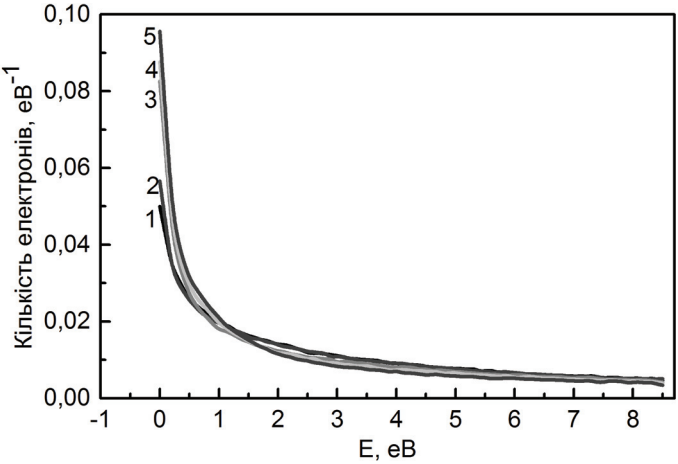


Рис. 3.4. Результати моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями у випадку рівномірної густини електронних станів у валентній зоні і зоні провідності. Криві отримано для різних значень ширини валентної зони кристала: *1* – 0 еВ; *2* – 0,5 еВ; *3* – 3,0 еВ; *4* – 6,0 еВ; *5* – 7,5 еВ

електронів (рис. 3.4, криві *2–5*). Така корекція розподілу за кінетичними енергіями призведе до зменшення середньої довжини термалізації вторинних електронів. Тому врахування ширини валентної зони є важливим.

Врахування в процесі моделювання густини електронних станів валентної зони та зони провідності (див. рис. 3.2) привносить у розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями структуру (рис. 3.5, крива *1*). Ця крива отримана за таких параметрів: енергія поглинутих рентгенівських квантів – 20 кеВ, ширина забороненої зони $LaPO_4$ – $E_g = 8{,}5$ еВ, ширина валентної зони $\Delta E_v = 7{,}5$ еВ. Із порівняння отриманого розподілу (рис. 3.5, крива *1*) із таким для випадку рівномірної густини електронних станів (крива *2*) видно, що структура піків розподілу зумовлена впливом густини елек-

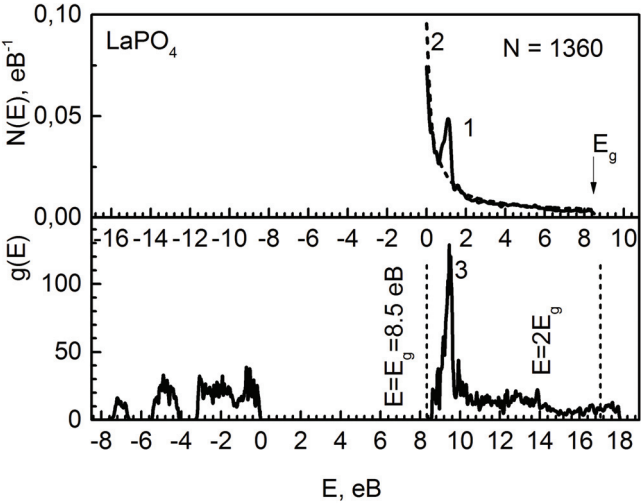


Рис. 3.5. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями для кристала $LaPO_4$ із врахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (крива *1*). Для порівняння наведено розподіл, розрахований для випадку рівномірної густини електронних станів (крива *2*). Крива *3* – густина електронних станів валентної зони та зони провідності $LaPO_4$. *N* – кількість вторинних електронів, утворених у ході поглинання кванта з енергією 20 кеВ

тронних станів зони провідності (крива *3*), а вплив густини станів валентної зони носить опосередкований характер.

Моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями також дає змогу оцінити середню енергію, яка витрачається на утворення однієї електрон-діркової пари. У випадку поглинання кристалом кванта іонізуючого випромінювання з енергією $E_{ph}=20$ кеВ максимальна теоретична кількість створюваних електрон-діркових пар становить $N_{eh}=E_{ph}/E_g$. Для $LaPO_4$ ця величина досягає 2350. У ході моделювання отримана кількість вторинних електронів становила $N=1360$. Тому, як показує моделювання, в середньому на утворення однієї електрон діркової пари витрачається енергія 1,7 E_g. Отриманий коефіцієнт, очевидно, є дещо занижений, оскільки у моделі процесу не враховано розсіяння електронів із утворенням плазмонів. Зазвичай у теоретичних оцінках вважають, що на утворення однієї електрон-діркової пари витрачається енергія близько $(2 \div 3)E_g$ [35].

Розрахунок розподілу вторинних електронів для MeF_2, $LnPO_4$ ($Me=$ Ba, Sr, Ca; $Ln=$ La, Lu) показано на рис. 3.6 та 3.7.

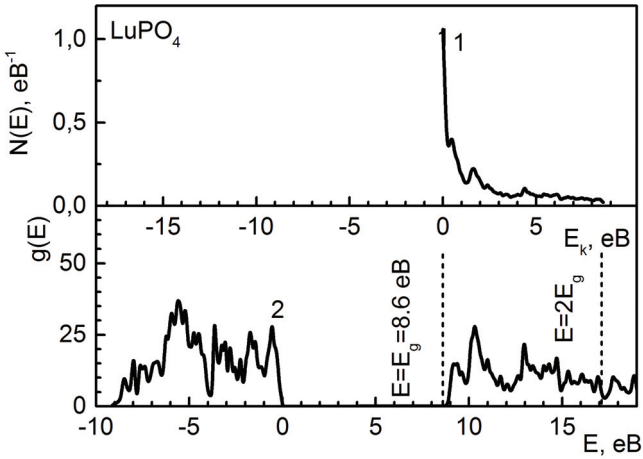


Рис. 3.6. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями (крива *1*) для кристала $LuPO_4$ із врахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (крива *2*)

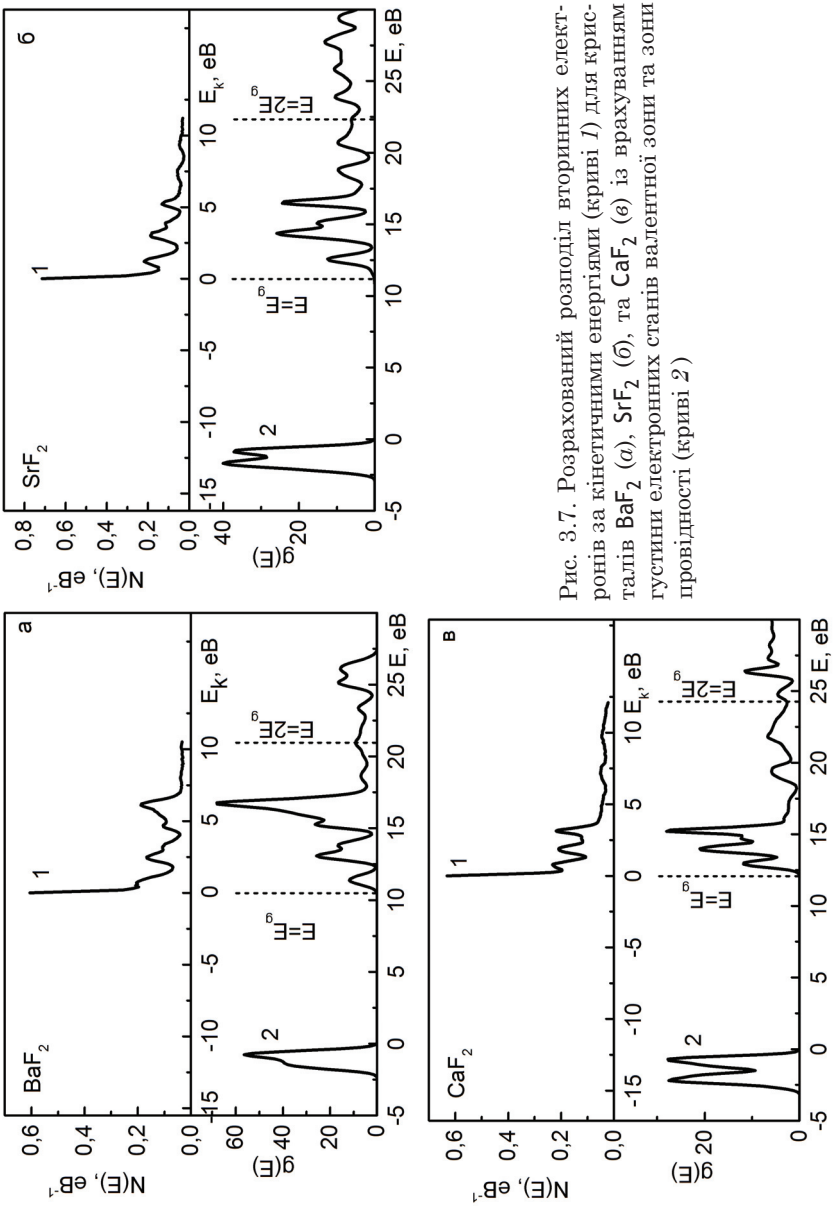


Рис. 3.7. Розрахований розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями (криві *1*) для кристалів BaF_2 (*а*), SrF_2 (*б*), та CaF_2 (*в*) із врахуванням густини електронних станів валентної зони та зони провідності (криві *2*)

Таблиця 3.1. Параметри кристалів MeF_2, $LnPO_4$ (Me = Ba, Sr, Ca; Ln = La, Lu): m^*/m_0 – відношення ефективної маси до маси електрона, n – показник заломлення, $\varepsilon_\infty = n^2$ – оптична діелектрична проникність, ε_{st} – статична діелектрична проникність, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність ($\tilde{\varepsilon}^{-1} \equiv \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_{st}^{-1}$), $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія поздовжніх оптичних фононів

	E_g, еВ	m^*/m^0	n	ε_∞	ε_{st}	$\tilde{\varepsilon}$	$\hbar\Omega_{LO}$, еВ
CaF_2	12,1	0,6655	1,43648 [148]	2,063	6,81 [149]	2,960	0,0574 [70]
SrF_2	11,2	0,6029	1,44068 [150]	2,076	6,51 [151]	3,047	0,0464 [70]
BaF_2	10,5	0,5823	1,47784 [150]	2,184	7,33 [151]	3,111	0,0404 [70]
$LaPO_4$	8,4	3,3801	1,79 [152]	3,204	11,1 [153]	4,504	0,1289 [154]
$LuPO_4$	8,8	3,4559	1,68 [155]	2,822	10,58 [122]	3,848	0,1436 [155]

З метою проведення чисельних розрахунків використовували низку параметрів цих матеріалів, які наведено в таблиці 3.1.

Більшість параметрів, наведених в таблиці 3.1, взято з наукових джерел. Оцінювали ефективну масу електронів зони провідності, використовуючи розрахунки зонної енергетичної структури відповідних кристалів [147, 156, 157]. Дно зони провідності кристалів має форму, близьку до параболи з мінімумом в Г-точці зони Брілюена. Дисперсія електронних станів у k-просторі для більших значень кінетичної енергії є меншою, тобто їм відповідає більша ефективна маса електронів. Незважаючи на відмінності ефективних мас електронів з різними кінетичними енергіями, оцінювали їхню ефективну масу за параметрами нижньої енергетичної гілки в Г-точці. Підставою для цього є те, що найбільший внесок у розподіл електронів дають електрони з малими кінетичними енергіями (рис. 3.4).

Щоб визначити ефективні маси електронів у кристалах MeF_2, $LnPO_4$ (Me = Ba, Sr, Ca; Ln = La, Lu), нижню гілку зони провідності

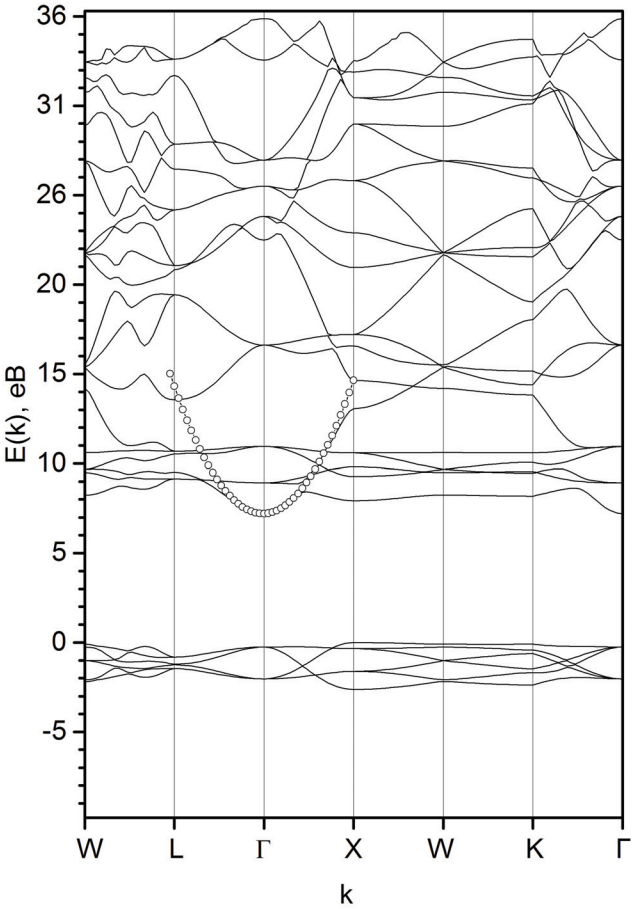


Рис. 3.8. Електронна енергетична структура кристала CaF_2 та крива апроксимації нижньої гілки зони провідності в Г-точці (лінія з точками)

в околі Г-точки апроксимували параболами (див. наприклад рис. 3.8, крива з точками). Відношення ефективної маси електрона в досліджуваних кристалах до маси вільного електрона оцінено за результатами апроксимації, враховуючи, що $m^* = \hbar^2 \left(d^2E / dk^2 \right)^{-1}$.

3.2. Розрахунок розподілу вторинних електронів за довжинами термалізації

З метою розрахунку довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією у випадку розсіяння на поздовжніх оптичних фононах використовують співвідношення [38]:

$$l_{e,LO}^2\left(E_{e0}\right)=\frac{8}{9}a_B^2\left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{m_e^*/m_0}\right)^2\tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_BT}\right)\cdot\left(\frac{E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right)^3\Bigg/\ln\left(\frac{4E_{e0}}{\hbar\Omega_{LO}}\right), \quad (3.3)$$

де a_B – радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ – ефективна діелектрична проникність ($\tilde{\varepsilon}^{-1}\equiv\varepsilon_\infty^{-1}-\varepsilon_{st}^{-1}$, ε_∞ – оптична діелектрична проникність, ε_{st} – статична діелектрична проникність), m_e^* – ефективна маса електрона, m_0 – маса електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фононів.

Зазначимо, що формула (3.3) враховує лише наявність у матеріалі однієї гілки оптичних фононів. У випадку декількох частот оптичних фононів розрахунок середньої довжини термалізації електронів суттєво ускладнюється. Однак, як свідчить розрахунок, у формуванні довжини термалізації для випадку наявності декількох фононних частот, визначальну роль відіграють фонони найбільшої енергії. Це видно із рисунка 3.9, на якому зображено формування довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією $E_{e0}=5$ еВ у випадках, якщо розсіювання відбувається на оптичних фононах різної енергії 0,1 еВ (крива *1*) та 0,01 еВ (крива *2*), а також у разі, якщо присутні обидві ці гілки фононів (крива *3*). Визначальну роль у формуванні довжини термалізації фононів із більшою енергією видно з кривих 1 і 3.

Тому для оцінки довжин термалізації враховували лише оптичні фонони найбільшої енергії. Зазначимо, що отримані довжини термалізації у такому випадку будуть дещо заниженими. Термалізація електронів на оптичних фононах відбувається лише до значень кінетичної енергії, яка відповідає енергії оптичних фононів, подальша термалізація відбувається за участі акустичних фононів. В оцінках не брали до уваги термалізацію внаслідок

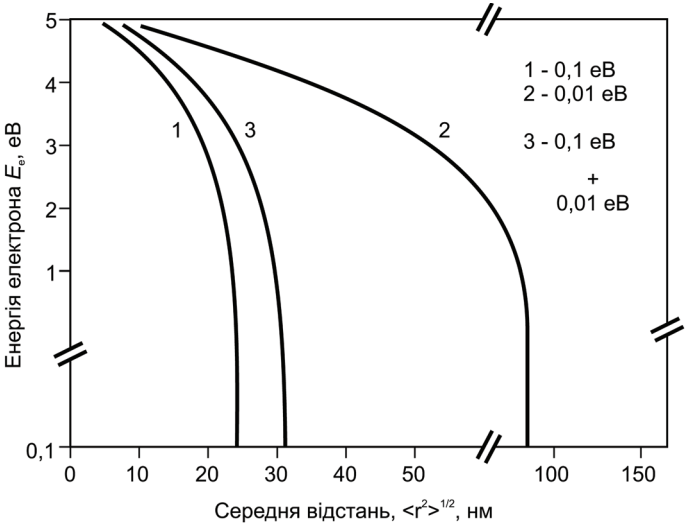


Рис. 3.9. Формування довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією $E_{e0} = 5$ еВ для випадків наявності у кристалі однієї гілки *LO*-фононів з енергією 0,1 еВ (крива *1*) та енергією 0,01 еВ (крива *2*) і двох цих гілок (крива *3*) [65]

розсіяння на акустичних фононах, вважаючи, що після процесу розсіяння за участі оптичних фононів кінетична енергія електронів є досить малою для їхнього захоплення дірками чи центрами люмінесценції. Таке спрощення не впливатиме значно на отримані величини довжини термалізації, оскільки неврахування відстані, яку проходить електрон в процесі розсіяння на акустичних фононах, компенсуватиметься тим, що електрон, з іншого боку, може бути захоплений діркою чи люмінесцентним іоном, не будучи повністю термалізованим навіть на оптичних фононах.

Формула (3.3) дає змогу оцінити лише усереднену довжину термалізації електронів зони провідності з певною кінетичною енергією. Для отримання розподілу електронів за довжинами термалізації його апроксимують гаусівською функцією (у сферичних координатах), дисперсією якої є середня довжина термалізації електронів $l_{e,LO}$ [65]:

$$f\left(r, l_{e,LO}^2\left(E_{e0}\right)\right) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{e,LO}^3\left(E_{e0}\right)}\exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{e,LO}^2\left(E_{e0}\right)}\right). \qquad (3.4)$$

Криві розподілів довжин термалізації для електронів різної початкової енергії, розраховані за співвідношенням (3.4), показано на рис. 3.10. Для розрахунку розподілу всіх вторинних електронів зони провідності з кінетичними енергіями в діапазоні $[0,E_g]$, утворених в процесі помноження електронних збуджень, потрібно проінтегрувати співвідношення (3.4) за кінетичною енергією. При цьому дану функцію треба помножити на розподіл електронів за кінетичними енергіями у зоні провідності.

Використовуючи попередньо отримані (див. рис. 3.5, 3.6 та 3.7) розподіли $n(E_{e0})$ за кінетичними енергіями в діапазоні $[0,E_g]$, отримаємо для кристалів $Me\mathsf{F}_2$, $Ln\mathsf{PO}_4$ ($Me=$ Ba, Sr, Ca; $Ln=$ La, Lu) розподіли вторинних електронів за довжинами термалізації, проінтегрувавши функцію $f\left(r, l_{e,LO}^2\left(E_{e0}\right)\right)$ (3.4), помножену на $n(E_{e0})$):

$$F(r) = \int_0^{Eg} f\left(r, l_{e,LO}^2\left(E_{e0}\right)\right) n\left(E_{e0}\right) dE_{e0}\,. \qquad (3.5)$$

Для розрахунку інтеграла (3.5) необхідно розраховувати функцію середньої довжини термалізації для електронів певної кінетичної

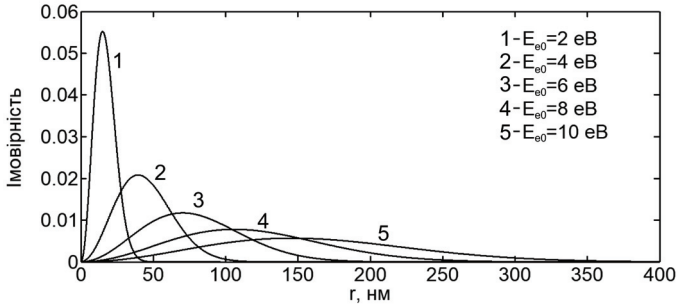


Рис. 3.10. Розподіли довжин термалізації для електронів різної початкової кінетичної енергії (E_{e0}) для кристала CaF_2

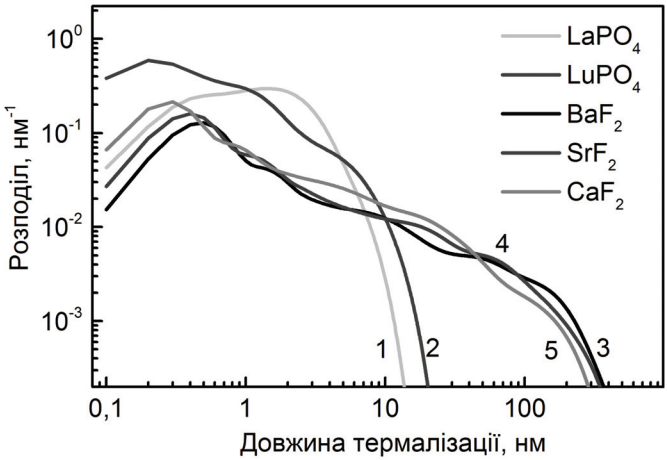


Рис. 3.11. Розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації для кристалів: $LaPO_4$ (*1*), $LuPO_4$ (*2*), BaF_2 (*3*), SrF_2 (*4*), CaF_2 (*5*)

енергії $l_{e,LO}(E_{e0})$ за співвідношенням (3.3), що потребує використання значень фізичних параметрів матеріалів, наведених у таблиці 3.1. Результати моделювання показано на рис. 3.11.

Як видно з рисунка 3.11, розподіл за довжинами термалізації електронів для фосфатів містить суттєво менші величини довжин термалізації порівняно з фторидами. Цей результат є очікуваним, оскільки їх енергії оптичних фононів та оцінені ефективні маси електронів у цих матеріалах є значно більшими. Для фторидів, як видно з рисунка, довжина термалізації електронів зростає у ряді $CaF_2 \rightarrow SrF_2 \rightarrow BaF_2$. Посеред досліджуваних фосфатів меншою довжина термалізації є у матеріалі $LuPO_4$, оскільки у його розподілі вторинних електронів за довжинами термалізації порівняно з таким для $LaPO_4$ внесок електронів із малими довжинами термалізації є більшим.

Нормовані криві розподілу $l(r)$ дають змогу оцінити середні довжини термалізації вторинних електронів $\langle l \rangle$, використовуючи співвідношення для математичного сподівання:

$$\langle l \rangle = \int_0^{l_{\max}} r l(r) dr . \qquad (3.6)$$

Середні довжини термалізації вторинних електронів, отримані за співвідношенням (3.6), для кристалів фторидів становлять 48, 68 та 84 нм для CaF_2, SrF_2 та BaF_2, відповідно. Зазначимо, що одержані величини є більшими, ніж оцінки авторів [87], де отримують для CaF_2 і BaF_2 довжини термалізації в діапазоні 25–50 нм. Однак у згаданій роботі використовують значно більші значення ефективної маси електронів: відношення ефективної маси до маси вільного електрона брали 1,9 та 2,0 для CaF_2 і BaF_2, відповідно. Такі оцінки [87] отримано, використовуючи теорію розсіяння Фреліха.

Для фосфатів середні значення довжини термалізації електронів є значно меншими – 2,4 та 2,7 нм, відповідно, для $LuPO_4$ та $LaPO_4$. Оскільки, згідно з нашими припущеннями зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок виникає в області збігу довжини термалізації електронів із розмірами наночастинок, то у наночастинках фосфатів, порівняно з фторидами, різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції має спостерігатися за значно менших розмірів частинок, що і доводять експерименти.

3.3. Моделювання залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок фторидів та фосфатів

Промоделюємо залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок, вважаючи, що основною причиною гасіння їхньої рентгенолюмінесценції є збіг довжини термалізації вторинних електронів в зоні провідності та розміру наночастинок. Вважатимемо, що якщо в процесі термалізації електрон досягне поверхні наночастинки, то його релаксація відбудеться безвипромінювально, наприклад, за участю поверхневих дефектів.

Для розрахунку залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їхнього розміру знайдемо імовірність $P(R,d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R ($R > d$) (рис. 3.12, *а*). Нехай функція $l(r)$ задає розподіл довжин термалізації для вто-

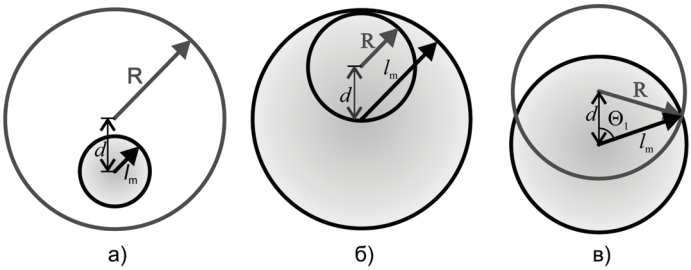


Рис. 3.12. Можливі випадки взаємного розміщення сферичної наночастинки та сфери термалізації залежно від значень параметрів d, l_m, та R: *а* – сфера термалізації є в межах наночастинки; *б* – наночастинка повністю у сфері термалізації; *в* – проміжний випадок

ринних електронів у зоні провідності, що володіють кінетичною енергією в діапазоні $[0,E_g]$, а l_m – максимальне значення довжини термалізації. Сферу радіуса l_m, побудовану з центром в точці утворення вторинного електрона, називатимемо «сферою термалізації». Вважатимемо форму наночастинок сферичною. Тоді імовірність $P(R,d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона визначатиметься областю перетину сфери термалізації та сферичної наночастинки, оскільки вони задають кількість носіїв заряду, що можуть взяти участь у рекомбінації. Для цього нам необхідно знайти, яка частина сфери термалізації знаходиться всередині наночастинки із врахуванням «неоднорідності» сфери термалізації, яка визначається функцією $l(r)$, тобто розподілом електронів за довжинами термалізації. Якщо проводити аналогію між розподілом $l(r)$ та густиною матеріалу із $\rho(r)$, то шукатимемо імовірність випромінювальної релаксації вторинного електрона $P(R,d)$ як відношення «маси» частини сфери термалізації m, що є всередині наночастинки, до «маси» всієї сфери термалізації m_0.

Різні випадки взаємного розміщення сферичної наночастинки та сфери термалізації показано на рис. 3.12.

Керуючись вищезазначеним, імовірність $P(R,d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R, можна розрахувати за співвідношеннями, наведеними нижче. Інтегрування проводять у сферичних

координатах, початок яких суміщено з центром сфери термалізації. Для випадків, показаних на рис. 3.12, матимемо:

а) сфера термалізації є повністю в наночастинці ($d+l_m<R$). У цьому випадку утворений вторинний електрон термалізується в об'ємі наночастинки, не досягаючи її поверхні, тому вважатимемо, що він завжди призведе до утворення люмінесцентного центра у збудженому стані, і, відповідно, імовірність дорівнює одиниці $P(R,d)\equiv 1$;

б) наночастинка знаходиться повністю у сфері термалізації ($R+d<l_m$). У цьому випадку імовірність розраховують як відношення частини «маси» сфери термалізації, що опинилася всередині наночастинки до усієї її «маси»:

$$P(R,d)=\frac{m}{m_0}=\frac{\int_0^{\pi}\sin(\theta)d\theta\int_0^{d\cos(\theta)+\sqrt{d^2\cos^2(\theta)+R^2-d^2}}l(r)r^2dr}{\int_0^{\pi}\sin(\theta)d\theta\int_0^{l_m}l(r)r^2dr};$$

в) сфера термалізації містить лише частину наночастинки. Розраховуємо аналогічно до випадку б):

$$P(R,d)=\frac{m}{m_0}=\frac{\int_0^{\theta_1}\sin(\theta)d\theta\int_0^{l_m}l(r)r^2dr}{\int_0^{\pi}\sin(\theta)d\theta\int_0^{l_m}l(r)r^2dr}+$$
$$+\frac{\int_{\theta_1}^{\pi}\sin(\theta)d\theta\int_0^{d\cos(\theta)+\sqrt{d^2\cos^2(\theta)+R^2-d^2}}l(r)r^2dr}{\int_0^{\pi}\sin(\theta)d\theta\int_0^{l_m}l(r)r^2dr},$$

де $\theta_1=\arccos\left(\frac{d^2+l_m^2-R^2}{2dl_m}\right)$.

Знаючи імовірність $P(R,d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R, розраховуємо імовірність випромінювання цілої

наночастинки $P(R)$, проінтегрувавши $P(R,d)$ за її об'ємом, та розділивши на її об'єм. У сферичній системі координат із початком відліку в центрі наночастинки отримаємо:

$$P(R) = \frac{4\pi \int_0^R d^2 P(R,d)\, dd}{\frac{4}{3}\pi R^3}.$$

Функція $P(R)$ визначатиме залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинки від її радіуса.

Результати моделювання для наночастинок $Ln\mathsf{PO}_4$ ($Ln = \mathsf{La}, \mathsf{Lu}$) показано на рис. 3.13. Інтенсивність рекомбінаційної люмінесценції, починаючи з певного розміру наночастинок, різко зменшується. Результати моделювання можна порівняти із експериментальними даними залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок рис. 3.14. Як видно зі зіставлення, для розрахованих і експериментальних даних простежується непогана кореляція.

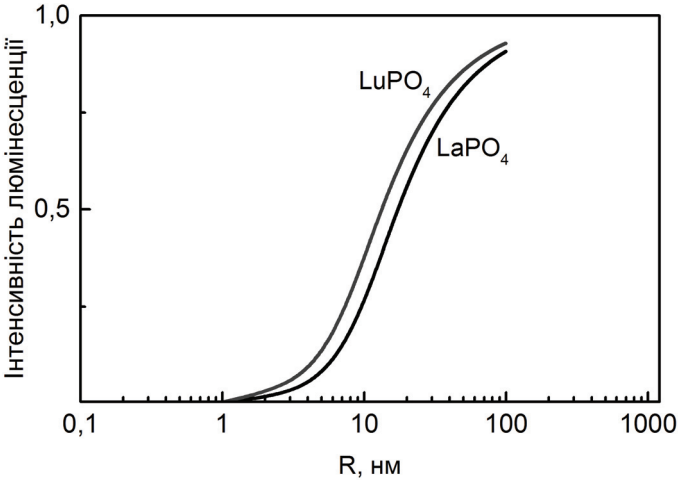


Рис. 3.13. Розраховані залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок $Ln\mathsf{PO}_4$ ($Ln = \mathsf{La}, \mathsf{Lu}$). Інтенсивність, рівна одиниці, відповідає інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції об'ємного кристала [157]

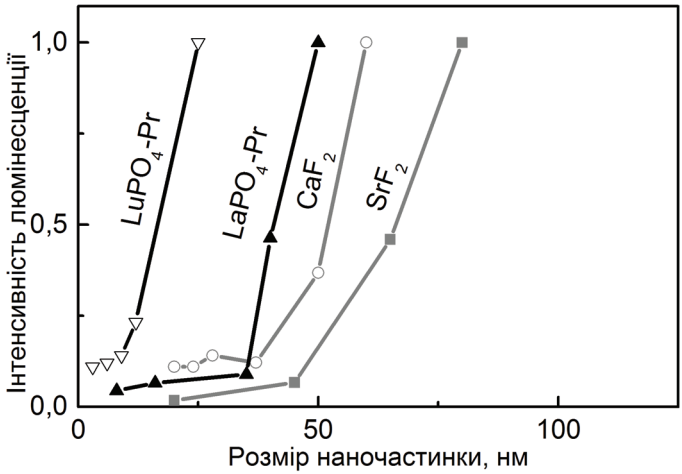


Рис. 3.14. Експериментальні залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, нормовані на інтенсивність наночастинок найбільшого розміру

У наночастинках $LaPO_4$ положення ділянки різкого зменшення інтенсивності знаходиться при більших розмірах наночастинок, ніж це простежується для $LuPO_4$ у модельній залежності та на експерименті.

Зазначимо, що для наночастинок $LnPO_4$ ($Ln = La$, Lu) добре узгоджуються навіть чисельні значення розмірів наночастинок (близько 15–25 нм), в околі яких простежується найбільш крутий спад інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції.

Розраховані залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 ($Me = Ba$, Sr, Ca) від їхнього розміру (рис. 3.15) також якісно відтворюють експериментальні залежності (рис. 3.14) [158]. Однак, як видно із результатів моделювання, найбільш суттєвий спад інтенсивності очікується в області розмірів наночастинок 200–400 нм. Цей діапазон є за межами розмірів наночастинок, для яких проводили експериментальні дослідження залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру. Тому для кількісного зіставлення розрахованих та експериментальних даних потрібно дослідити рентгено-

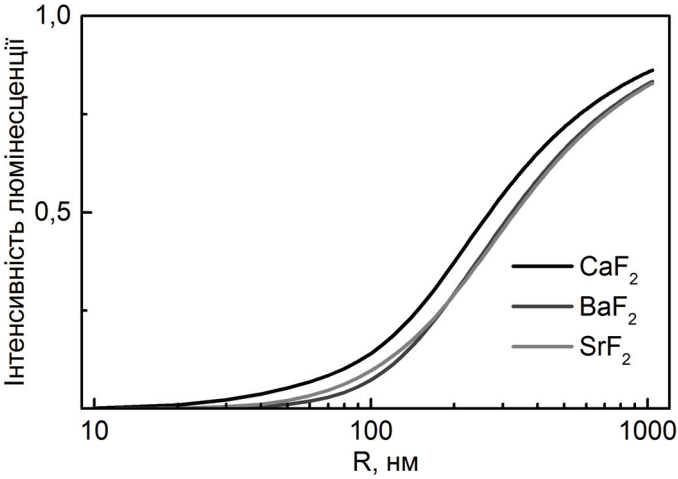


Рис. 3.15. Розраховані залежності інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок MeF_2 (Me = Ba, Sr, Ca)

люмінесценцію частинок розміром 100–1000 нм. Зіставлення стане можливим, коли на кривих залежності інтенсивності від розміру буде видно область розмірів наночастинок, для яких інтенсивність рентгенолюмінесценції не залежить від їхнього розміру.

Якісна кореляція експериментальних і розрахункових залежностей інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок підтверджує гіпотезу про основний механізм гасіння рекомбінаційної люмінесценції, пов'язаний із захопленням вторинних електронів дефектами поверхні наночастинок або їхнім вильотом за межі наночастинок. Тому для того щоби отримати якомога менші наночастинки, які б при цьому володіли інтенсивною рентгенолюмінесценцією, необхідно використовувати матеріали із якомога меншими довжинами термалізації. Основними параметрами матеріалу, що впливають на довжину термалізації, згідно зі співвідношенням (3.3), є ефективна маса електронів та енергія оптичних фононів. Для того, щоби довжина термалізації була малою, значення цих величин мають бути якнайбільшими. З огляду на це перспективними матеріалами можуть бути кисневовмісні

наночастинки на основі алюмінатів, силікатів, ванадатів, а також багатокомпонентних сполук, до складу яких входить декілька катіонів, аніонів.

Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок у випадку, якщо його можна кількісно зіставити з експериментальними даними, може бути також використане для непрямої оцінки параметрів матеріалу: довжини термалізації електронів, середньої ефективної маси електрона у зоні провідності.

3.4. Підсумок до розділу 3

Використовуючи розраховані густини електронних станів для кристалів $Ln\mathsf{PO_4}$ ($Ln = \mathsf{La}, \mathsf{Lu}$) та $Me\mathsf{F_2}$ ($Me = \mathsf{Ba}, \mathsf{Sr}, \mathsf{Ca}$), змодельовано розподіл вторинних електронів за кінетичними енергіями у діапазоні $[0,E_g]$, який виникає внаслідок помноження електронних збуджень у процесі електрон-електронного розсіяння. Цей розподіл є підставою для розрахунку довжин термалізації електронів залежно від їхньої кінетичної енергії та побудови їхнього розподілу за довжинами термалізації. Вважаючи, що внесок в люмінесценцію даватимуть лише ті електрони, що термалізувалися в об'ємі наночастинок, на основі розподілу за довжинами термалізації розраховано імовірність рекомбінаційної люмінесценції для наночастинок різного розміру.

Змодельовані та експериментальні залежності інтенсивностей рекомбінаційної люмінесценції наночастинок від їхнього розміру виражають однакову тенденцію – у разі переходу від фосфатів до фторидів зростає мінімальний розмір наночастинок, за якого вони ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію. Якісна кореляція експериментальних і розрахункових кривих для залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок підтверджує гіпотезу про те, що основний механізм її гасіння пов'язаний із захопленням вторинних електронів дефектами поверхні або вильотом за межі наночастинок у процесі їхньої термалізації. Основним параметром, який визначає інтенсивність рентгенолю-

мінесценції наночастинок, є відношення довжини термалізації електронів до їхніх розмірів. За умови, якщо довжина термалізації електронів є співмірною або більшою за розмір наночастинок, рекомбінаційна люмінесценція в них є відсутня.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Shiran N., Gektin A., Boyarintseva Y., Vasyukov S., Boyarintsev A., Pedash V., Tkachenko S., Zelenskaya O., Zosim D.: Modification of NaI crystal scintillation properties by Eu-doping. Opt. Mater. (Amst). 32, 1345–1348 (2010). doi:10.1016/j.optmat.2010.04.014

2. Balcerzyk M., Moszynski M., Kapusta M., Wolski D., Pawelke J., Melcher C.L.: YSO, LSO, GSO and LGSO. A study of energy resolution and nonproportionality. IEEE Trans. Nucl. Sci. 47, 1319–1323 (2000). doi:10.1109/23.872971

3. Bizarri G., Dorenbos P.: Charge carrier and exciton dynamics in $LaBr_3$:Ce^{3+} scintillators: Experiment and model. Phys. Rev. B. 75, 184302 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.184302

4. van Loef E.V.D., Dorenbos L.P., van Eijk C.W.E., Kramer K., Gudel H.U.: Scintillation properties of $LaCl_3$:Ce^{3+} crystals: fast, efficient, and high-energy resolution scintillators. IEEE Trans. Nucl. Sci. 48, 341–345 (2001). doi:10.1109/23.940077

5. Birowosuto M.D., Dorenbos P., de Haas J.T.M., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U.: Optical spectroscopy and luminescence quenching of LuI_3:Ce^{3+}. J. Lumin. 118, 308–316 (2006). doi:10.1016/j.jlumin.2005.09.001

6. Cherepy N.J., Hull G., Drobshoff A.D., Payne S.A., van Loef E., Wilson C.M., Shah K.S., Roy U.N., Burger A., Boatner L.A., Choong W.-S., Moses W.W.: Strontium and barium iodide high light yield scintillators. Appl. Phys. Lett. 92, 83508 (2008). doi:10.1063/1.2885728

7. Rupert B.L., Cherepy N.J., Sturm B.W., Sanner R.D., Payne S.A.: Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy. EPL (Europhysics Lett. 97, 22002 (2012). doi:10.1209/0295-5075/97/22002

8. Juzenas P., Chen W., Sun Y.-P., Coelho M.A.N., Generalov R., Generalova N., Christensen I.L.: Quantum dots and nanoparticles for photodynamic and radiation therapies of cancer. Adv. Drug Deliv. Rev. 60, 1600–1614 (2008). doi:10.1016/j.addr.2008.08.004

9. Yoffe A.D.: Low-dimensional systems: Quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. Adv. Phys. 51, 799–890 (2002). doi:10.1080/0001873011011745

10. Классен Н.В., Кедров В.В., Курлов В.Н., Кривко О.А., Шмурак С.З., Шмытько И.М., Кудренко Е.А., Киселев А.П., Кобелев Н.П., Шехтман А.В.: Наносцинтилляторы для новых методик медицинской диагностики и терапии. Биотехносфера. 3, 2–11 (2009)

11. Morozov S.V., Rumyantsev V.V., Dubinov A.A., Antonov A.V., Kadykov A.M., Kudryavtsev K.E., Kuritsin D.I., Mikhailov N.N., Dvoretskii S.A., Gavrilenko V.I.: Long wavelength superluminescence from narrow gap HgCdTe epilayer at 100 K. Appl. Phys. Lett. 107, 42105 (2015). doi:10.1063/1.4926927

12. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A.: Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. Phys. Rev. Lett. 72, 416–419 (1994). doi:10.1103/PhysRevLett.72.416

13. Alivisatos A.P.: Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. Science (80-.). 271, 933–937 (1996). doi:10.1126/science.271.5251.933

14. Rama Krishna M.V., Friesner R.A.: Quantum confinement effects in semiconductor clusters. J. Chem. Phys. 95, 8309 (1991). doi:10.1063/1.461258

15. Viswanatha R., Sapra S., Satpati B., Satyam P.V., Dev B.N., Sarma D.D.: Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. J. Mater. Chem. 14, 661 (2004). doi:10.1039/b310404d

16. Nanda K.K., Kruis F.E., Fissan H., Behera S.N.: Effective mass approximation for two extreme semiconductors: Band gap of PbS and CuBr nanoparticles. J. Appl. Phys. 95, 5035 (2004). doi:10.1063/1.1691184

17. Ledoux G., Gong J., Huisken F., Guillois O., Reynaud C.: Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. Appl. Phys. Lett. 80, 4834 (2002). doi:10.1063/1.1485302

18. Kulakovich O., Strekal N., Yaroshevich A., Maskevich S., Gaponenko S., Nabiev I., Woggon U., Artemyev M.: Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. Nano Lett. 2, 1449–1452 (2002). doi:10.1021/nl025819k

19. Dujardin C., Amans D., Belsky A., Chaput F., Ledoux G., Pillonnet A.: Luminescence and Scintillation Properties at the Nanoscale. IEEE Trans. Nucl. Sci. 57, 1348–1354 (2010). doi:10.1109/TNS.2009.2035697

20. Ledoux G., Mercier B., Louis C., Dujardin C., Tillement O., Perriat P.: Synthesis and optical characterization of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanocrystals: surface states and VUV excitation. Radiat. Meas. 38, 763–766 (2004). doi:10.1016/j.radmeas.2004.03.011

21. Bensalah A., Mortier M., Patriarche G., Gredin P., Vivien D.: Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles. J. Solid State Chem. 179, 2636–2644 (2006). doi:10.1016/j.jssc.2006.05.011

22. Thomas Justel C.F.: Patent US 20070274909 A1 Radiation therapy and medical imaging using uv emitting nanoparticles, (2004)

23. Morgan N.Y., Kramer-Marek G., Smith P.D., Camphausen K., Capala J.: Nanoscintillator conjugates as photodynamic therapy-based radiosensitizers: calculation of required physical parameters. Radiat. Res. 171, 236–44 (2009). doi:10.1667/RR1470.1

24. McKigney E.A., Del Sesto R.E., Jacobsohn L.G., Santi P.A., Muenchausen R.E., Ott K.C., Mark McCleskey T., Bennett B.L., Smith J.F., Wayne Cooke D.: Nanocomposite scintillators for radiation detection and nuclear spectroscopy. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 579, 15–18 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.004

25. Ovechkina L., Riley K., Miller S., Bell Z., Nagarkar V.: Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection. Phys. Procedia. 2, 161–170 (2009). doi:10.1016/j.phpro.2009.07.008

26. Sytnik O.U., Svidlo O.V., Zhmurin P.N.: Polymer composite based on polystyrene containing GdF_3 nanoparticles. Funct. Mater. 20, 243–247 (2013). doi:10.15407/fm20.02.243

27. Shmurak S.Z., Kedrov V.V., Klassen N.V., Shakhrai O.A.: Pulsed X-ray luminescence of composites consisting of inorganic particles and organic phosphors. Tech. Phys. Lett. 38, 691–694 (2012). doi:10.1134/S1063785012080123

28. Нокс Р.: Теория экситонов. Мир, Москва (1966)

29. Nikl M., Nitsch K., Polak K., Pazzi G.P., Fabeni P., Citrin D.S., Gurioli M.: Optical properties of the Pb^{2+}-based aggregated phase in a CsCl host crystal: Quantum-confinement effects. Phys. Rev. B. 51, 5192–5199 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.51.5192

30. Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovskii A., Zazubovich S.: Luminescence of $CsPbCl_3$ Nanocrystals Dispersed in a CsCl Crystal under High-Energy Excitation. Phys. status solidi. 225, 257–264 (2001). doi:10.1002/(SICI)1521-3951(200105)225:1<257::AID-PSSB257>3.0.CO;2-H

31. Wilkinson J., Ucer K.B., Williams R.T.: Picosecond excitonic luminescence in ZnO and other wide-gap semiconductors. Radiat. Meas. 38, 501–505 (2004). doi:10.1016/j.radmeas.2004.01.022

32. Vasil'ev A.N.: Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure. In: Mikhailin V.V. (ed.) Proceedings of the fifth international conference on inorganic scintillators and their applications, SCINT99. pp. 43–52. Moscow (1999)

33. Gektin A.V., Belsky A.N., Vasil'ev A.N.: Scintillation Efficiency Improvement by Mixed Crystal Use. IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, 262–270 (2014). doi:10.1109/TNS.2013.2277883

34. van der Heide P.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA (2011)

35. Bizarri G., Moses W.W., Singh J., Vasil'ev A.N., Williams R.T.: An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates. J. Appl. Phys. 105, 44507 (2009). doi:10.1063/1.3081651

36. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч.: Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, Москва (1989)

37. Kirkin R., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N.: Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons. IEEE Trans. Nucl. Sci. 59, 2057–2064 (2012). doi:10.1109/TNS.2012.2194306

38. Vasil'ev A.N., Gektin A.V.: Multiscale Approach to Estimation of Scintillation Characteristics. IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, 235–245 (2014). doi:10.1109/TNS.2013.2282117

39. Hayes W.: Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational, and defect properties. Clarendon Press, Oxford (1974)

40. Beaumont J.H., Hayes W., Kirk D.L., Summers G.P.: An Investigation of Trapped Holes and Trapped Excitons in Alkaline Earth Fluorides. Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 315, 69–97 (1970). doi:10.1098/rspa.1970.0030

41. Mysovsky A., Radzhabov E.: The Refinement of Self-Trapped Excitons Structure in CaF_2 and SrF_2 Crystals: An Ab Initio Study. IEEE Trans. Nucl. Sci. 57, 1200–1203 (2010). doi:10.1109/TNS.2009.2036431

42. Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P.: Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals. Phys. Rev. B. 14, 725–740 (1976). doi:10.1103/PhysRevB.14.725

43. Adair M., Leung C.H., Song K.S.: Equilibrium configuration of the self-trapped exciton in CaF_2 and SrF_2. J. Phys. C Solid State Phys. 18, L909–L913 (1985). doi:10.1088/0022-3719/18/28/003

44. Tanimura K.: Femtosecond time-resolved spectroscopy of the formation of self-trapped excitons in CaF_2. Phys. Rev. B. 63, 184303 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.184303

45. Родный П.А., Ершов Н.Н., Захаров Н.Г.: Спектрально-кинетическое исследование характеристик собственной люминесценции кристаллов типа флюорита. Оптика и спектроскопия. 53, 89–93 (1982)

46. Becker J., Kirm M., Kolobanov V.N., Makhov V.N.: Coexistence of triplet and singlet exciton emission in alkaline earth fluoride crystals. Electrochem. Soc. Proc. 98–25, 415–420 (1998)

47. Tahvildari K., Esmaeili pour M., Ghammamy S., Nabipour H.: CaF_2 nanoparticles: Synthesis and characterization. Int. J. Nano Dimens. 2, 269–273 (2012). doi:10.7508/IJND.2011.04.008

48. Roisnel T., Rodríquez-Carvajal J.: WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. Mater. Sci. Forum. 378–381, 118–123 (2001). doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118

49. de Keijser T.H., Langford J.I., Mittemeijer E.J., Vogels A.B.P.: Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. J. Appl. Crystallogr. 15, 308–314 (1982). doi:10.1107/S0021889882012035

50. Fedorov N., Belsky A., Constant E., Descamps D., Martin P., Vasil'ev A.N.: Quenching of excitonic luminescence of alkaline earth fluorides excited by VUV harmonics of femtosecond laser. J. Lumin. 129, 1813–1816 (2009). doi:10.1016/j.jlumin.2009.04.083

51. Antonyak O.T., Vistovskyy V.V, Zhyshkovych A.V, Kravchuk I.M.: Defect luminescence in CaF_2 nanoparticles. J. Lumin. 167, 249–253 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.041

52. Aleksandrov Y.M., Makhov V.N., Syrejshchikova T.I., Yakimenko M.N.: Exciton and electron-hole mechanisms for electronic excitation multiplication in alkaline earth fluoride crystals. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 261, 158–160 (1987). doi:10.1016/0168-9002(87)90588-2

53. Makhov V.N., Lushchik C., Lushchik A., Kirm M., Wang Z.F., Zhang W.P., Yin M., Zhao J.T.: Multiplication of electronic excitations in nanophosphors $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ and $Lu_2O_3:Tb^{3+}$. J. Lumin. 129, 1711–1714 (2009). doi:10.1016/j.jlumin.2008.12.028

54. Rubloff G.W.: Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. Phys. Rev. B. 5, 662–684 (1972). doi:10.1103/PhysRevB.5.662

55. Vistovskyy V.V., Zhyshkovych A.V., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Gektin A.V., Vasil'ev A.N., Voloshinovskii A.S.: Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 112, 24325 (2012). doi:10.1063/1.4739488

56. Williams R.T., Nagel D.J., Kabler M.N.: Reflectance, fluorescence yield, and photoelectron spectroscopy of CaF_2 in the 10 to 100 eV range. Le J. Phys. Colloq. 41, C6-439-C6-442 (1980). doi:10.1051/jphyscol:19806114

57. Ivleva L., Kolobanov V., Mikhailin V. et al.: Reflectivity and luminescence of $SrWO_4$, $SrMoO_4$ and $CaMoO_4$, http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2004_report/part1/contrib/42/12846.pdf

58. Zhyshkovych A.V., Vistovskyy V.V., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Gektin A.V., Voloshinovskii A.S.: Intrinsic and impurity luminescence of CaF_2, CaF_2:Eu^{2+} and CaF_2:Eu^{3+} nano-particles at high energy excitation. Funct. Mater. 21, 10–14 (2014)

59. Vistovskyy V.V, Zhyshkovych A.V, Mitina N.E., Zaichenko A.S., Gektin A.V, Voloshinovskii A.S.: Luminescence peculiarities of CaF_2 nanoparticles upon the high-energy excitation. HASYLAB Annu. Rep. (2011)

60. Dujardin C., Pedrini C., Garnier N., Belsky A.N., Lebbou K., Ko J.M., Fukuda T.: Spectroscopic properties of CeF_3 and LuF_3:Ce^{3+} thin films grown by molecular beam epitaxy. Opt. Mater. (Amst). 16, 69–76 (2001). doi:10.1016/S0925-3467(00)00061-6

61. Никитинская Т.И., Родный П.А., Михрин С.Б.: Кинетика люминесценции фторидов кальция и стронция при возбуждении рентґеновскими импульсами малой длительности. Оптика и Спектроск. 39, 411–413 (1975)

62. Mikhailik V.B., Kraus H., Imber J., Wahl D.: Scintillation properties of pure CaF_2. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 566, 522–525 (2006). doi:10.1016/j.nima.2006.06.063

63. Bessiere A., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Krämer K.W., Güdel H.U., de Mello Donega C., Meijerink A.: Luminescence and scintillation properties of the small band gap compound LaI_3:Ce^{3+}. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 537, 22–26 (2005). doi:10.1016/j.nima.2004.07.224

64. Chylii M., Demkiv T., Vistovskyy V., Malyi T., Vasil'ev A., Voloshinovskii A.: Quenching of exciton luminescence in SrF_2 nanoparticles within a diffusion model. J. Appl. Phys. 123, 34306 (2018). doi:10.1063/1.5005621

65. Kirkin R., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N.: Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons. IEEE Trans. Nucl. Sci. 59, 2057–2064 (2012). doi:10.1109/TNS.2012.2194306

66. Shendrik R., Radzhabov E.: Absolute Light Yield Measurements on SrF_2 and BaF_2 Doped With Rare Earth Ions. IEEE Trans. Nucl. Sci. 61, 406–410 (2014). doi:10.1109/TNS.2013.2290311

67. Shendrik R., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I.: Scintillation properties of pure and Ce^{3+}-doped SrF_2 crystals. Radiat. Meas. 56, 58–61 (2013). doi:10.1016/j.radmeas.2013.01.054

68. Васильев А.Н., Михайлин В.В.: Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть 2. НИЯФ МГУ, Москва (2010)

69. Tomiki T., Miyata T.: Optical Studies of Alkali Fluorides and Alkaline Earth Fluorides in VUV Region. J. Phys. Soc. Japan. 27, 658–678 (1969). doi:10.1143/JPSJ.27.658

70. Richman I.: Longitudinal Optical Phonons in CaF_2, SrF_2, and BaF_2. J. Chem. Phys. 41, 2836 (1964). doi:10.1063/1.1726360

71. Mercier B., Ledoux G., Dujardin C., Nicolas D., Masenelli B., Mélinon P., Bergeret G.: Quantum confinement effect on Gd_2O_3 clusters. J. Chem. Phys. 126, 44507 (2007). doi:10.1063/1.2431366

72. Mercier B., Dujardin C., Ledoux G., Nicolas D., Masenelli B., Melinon P.: Effect of the quantum confinement on the luminescent properties of sesquioxides. J. Lumin. 122–123, 756–758 (2007)

73. Vistovskyy V.V., Zhyshkovych A.V., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Gektin A.V., Vasil'ev A.N., Voloshinovskii A.S.: Relaxation of electronic excitations in CaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 112, (2012). doi:10.1063/1.4739488

74. Voloshinovskii A., Myagkota S., Gloskovskii A., Zazubovich S.: Luminescence of $CsPbCl_3$ Nanocrystals Dispersed in a CsCl Crystal under High-Energy Excitation. Phys. status solidi. 225, 257–264 (2001). doi:10.1002/(SICI)1521-3951(200105)225:1<257:AID-PSSB257>3.0.CO;2-H

75. Vistovskyy V.V., Zhyshkovych A.V., Chornodolskyy Y.M., Myagkota O.S., Gloskovskii A., Gektin A.V., Vasil'ev A.N., Rodnyi P.A., Voloshinovskii A.S.: Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. J. Appl. Phys. 114, 194306 (2013). doi:10.1063/1.4831953

76. Родный П.А.: Остовно-валентные переходы в широкозонных ионных кристаллах. Физика твердого тела. 34, 1975–1998 (1992)

77. Волошиновський А.С., Родний П.А.: Випромінювальні остовно-валентні переходи в широкощілинних діелектричних кристалах. Видавництво ЛНУ, Львів (2004), 200 с

78. Rodnyi P.A.: Physical processes in inorganic scintillators. CRC PressINC (1997), P. 240

79. Kubota S., Kanai N., Ruan J.: Fine Structure of the Fast Luminescence Component from BaF_2 Crystal Excited by Fast Electrons. Phys. status solidi. 139, 635–639 (1987). doi:10.1002/pssb.2221390229

80. Родный П.А.: Остовно-валентные переходы в ионных кристаллах. Оптика и спектроскопия. 67, 1068–1073 (1989)

81. Syrotyuk S.V., Chornodolskyy Y.M., Stryganyuk G.B., Voloshinovskii A.S., Rodnyi P.A.: Electronic energy band parameters of CsCl evaluated on core Bloch states and plane waves. Radiat. Meas. 42, 723–726 (2007). doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.014

82. Ikeda T., Kobayashi H., Ohmura Y., Nakamatsu H., Mukoyama T.: Electronic Structure of Alkaline-Earth Fluorides Studied by Model Clusters. I. Ground State. J. Phys. Soc. Japan. 66, 1079–1087 (1997)

83. Itoh M., Ohno N., Hashimoto S.: Core-hole migration and relaxation effect in alkali halide excited by synchrotron radiation. Phys. Rev. Lett. 69, 1133–1136 (1992). doi:10.1103/PhysRevLett.69.1133

84. Terekhin M.A., Vasil'ev A.N., Kamada M., Nakamura E., Kubota S.: Effect of quenching processes on the decay of fast luminescence from barium fluoride excited by VUV synchrotron radiation. Phys. Rev. B. 52, 3117–3121 (1995). doi:10.1103/PhysRevB.52.3117

85. Vistovskyy V. V., Zhyshkovych A. V., Halyatkin O.O., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Rodnyi P.A., Vasil'ev A.N., Gektin A.V., Voloshinovskii A.S.: The luminescence of BaF_2 nanoparticles upon high-energy excitation. J. Appl. Phys. 116, 54308 (2014). doi:10.1063/1.4892112

86. Bizarri G., Moses W.W., Singh J., Vasil'ev A.N., Williams R.T.: An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates. J. Appl. Phys. 105, 44507 (2009). doi:10.1063/1.3081651

87. Wang Z., Xie Y., Campbell L.W., Gao F., Kerisit S.: Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators. J. Appl. Phys. 112, 14906 (2012). doi:10.1063/1.4736088

88. Voloshinovskii A., Stryganyuk G., Zimmerer G., Rodnyi P., Antonyak O., Myagkota S., Savchyn P.: Luminescent characteristics of pure and Ce doped K_2LaCl_5 phase in KCl host. Phys. status solidi. 202, R101–R103 (2005). doi:10.1002/pssa.200521011

89. Jüstel T., Möller S., Winkler H., Adam W., Jüstel T., Möller S., Winkler H., Adam W.: Luminescent Materials. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2012)

90. Шаповал О.В., Мітіна Н.Є., Заіченко О.С., Волошиновський А.С., Вістовський В.В.: Синтез люмінесцентних нанокомпозитів $LaPO_4$–Eu з функціональною полімерною оболонкою. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 4, 63–66 (2011)

91. Vistovskyy V., Mitina N., Shapoval A., Malyy T., Gektin A., Konstantinova T., Voloshinovskii A., Zaichenko A.: Luminescence properties of $LaPO_4$–Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template. Opt. Mater. (Amst). 34, 2066–2070 (2012). doi:10.1016/j.optmat.2012.04.010

92. Olson C.G., Lynch D.W.: Optical properties of single crystals of some rare- earth trifluorides , 5-34 eV. Phys. Rev. B. 18, 5740–5749 (1978)

93. Derenzo S.E., Bizarri G.A.: Empirical estimation of band gaps, and Ce^{3+} and Eu^{2+} absorption energies for new radiation detector materials. In: 2009 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC). pp. 1537–1541. IEEE (2009)

94. Krumpel A.H., Bos A.J.J., Bessière A., van der Kolk E., Dorenbos P.: Controlled electron and hole trapping in YPO_4:Ce^{3+}, Ln^{3+} and $LuPO_4$:Ce^{3+}, Ln^{3+} (Ln = Sm,Dy,Ho,Er,Tm). Phys. Rev. B. 80, 85103 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.085103

95. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А.: Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галоидных кристаллов. Зинатне, Рига (1979), 251 с.

96. Song K.S.: On the migration of V_k-centers in alkali halides. J. Phys. Chem. Solids. 31, 1389–1397 (1970). doi:10.1016/0022-3697(70)90143-5

97. Keller F.J., Murray R.B.: Thermal Motion of Holes in Potassium Iodide. Phys. Rev. 150, 670–679 (1966). doi:10.1103/PhysRev.150.670

98. Meunier-beillard P., Moine B., Dujardin C., Cieren X., Pedrini C., Huguenin D., Archambault V.: Exciton trapping in $LaPO_4$ doped with trivalent cerium and/or terbium ions. Radiat. Eff. Defects Solids. 149, 25–30 (1999)

99. Malyy T.S., Vistovskyy V.V, Khapko Z.A., Pushak A.S., Mitina N.E., Zaichenko A.S., Gektin A. V, Voloshinovskii A.S.: Recombination luminescence of $LaPO_4$–Eu and $LaPO_4$–Pr nanoparticles. J. Appl. Phys. 113, 224305 (2013). doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4808797

100. Riwotzki K., Haase M.: Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanoparticles: YVO_4:Ln (Ln = Eu,Sm,Dy). J. Phys. Chem. B. 102, 10129–10135 (1998)

101. Li Z., Geng J.-Q., Liu W.: Fabrication of One-dimensional $LaPO_4$:Eu^{3+} Micro-nanofibers by Electrospinning. J. Inorg. Mater. 26, 271–274 (2011)

102. Srivastava A.M., Setlur A.A., Comanzo H.A., Beers W.W., Happek U., Schmidt P.: The influence of the Pr^{3+} $4f^15d^1$ configuration on the $^1S_0$ emission efficiency and lifetime in $LaPO_4$. Opt. Mater. (Amst). 33, 292–298 (2011). doi:10.1016/j.optmat.2010.08.026

103. Вістовський В., Малий Т., Волошиновський А., Гектін А., Шаповал О., Заіченко О., Мітіна Н.: Релаксація електронних збуджень у наночастинках $LaPO_4$–Eu і $LaPO_4$–Pr. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 47, 139–150 (2012)

104. Shapoval O., Zaichenko A.S., Mitina N.E., Vistovskyy V.V., Malyy T.S., Zakordonskiy V., Voloshinovskii A.S.: Radiative relaxation of high energy excitations in $LaPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. 2 (2009)

105. Zhmurin P.N., Znamenskii N. V., Yukina T.G., Malyukin Y. V.: Strong quenching of Y_2SiO_5:Pr^{3+} nanocrystal luminescence by praseodymium nonuniform distribution. Phys. status solidi. 244, 3325–3332 (2007). doi:10.1002/pssb.200642544

106. Jacobsohn L.G., Sprinkle K.B., Roberts S.A., Kucera C.J., James T.L., Yukihara E.G., DeVol T.A., Ballato J.: Fluoride Nanoscintillators. J. Nanomater. 2011, 1–6 (2011). doi:10.1155/2011/523638

107. Vistovskyy V., Malyy T., Voloshinovskii A., Shapoval O., Zaichenko A., Mitina N.: Electronic excitations in $LaPO_4$–Eu and $LaPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2011)

108. Ronda C.: Publishable final activity report. Project: “Structured Scintillators for Medical Imaging,” http://cordis.europa.eu/documents/documentlibrary/125822841EN6.pdf

109. Zych A., de Lange M., de Mello Donegá C., Meijerink A.: Analysis of the radiative lifetime of Pr^{3+} d–f emission. J. Appl. Phys. 112, (2012). doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4731735

110. Zhong J., Liang H., Lin H., Han B., Su Q., Zhang G.: Effects of crystal structure on the luminescence properties and energy transfer between Gd^{3+} and Ce^{3+} ions in $MGd(PO_3)_4:Ce^{3+}$ (M = Li,Na,K,Cs). J. Mater. Chem. 17, 4679 (2007). doi:10.1039/b708229k

111. Zhong J., Liang H., Su Q., Zhou J., Khodyuk I. V., Dorenbos P.: Radioluminescence properties of Ce^{3+}-activated $MGd(PO_3)_4$ (M = Li,Na,K,Cs). Opt. Mater. (Amst). 32, 378–381 (2009). doi:10.1016/j.optmat.2009.09.006

112. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.S.: Energy transfer mechanism in $Gd_2/(SiO_4)O:Ce$ scintillators. IEEE Trans. Nucl. Sci. 41, 681–688 (1994). doi:10.1109/23.322788

113. Nikl M., Yoshikawa A., Satonaga T., Kamada K., Sato H., Solovieva N., Beitlerova A., Fukuda T.: Scintillation characteristics of PrF_3:Ce single crystal. Phys. status solidi. 201, R108–R110 (2004). doi:10.1002/pssa.200409070

114. Nikl M., Kamada K., Yoshikawa A., Fukuda T.: Luminescence characteristics and energy transfer in the mixed $Y_xGd_{1-x}F_3$:Ce,Me (Me = Mg,Ca,Sr,Ba) crystals. J. Phys. Condens. Matter. 18, 3069–3079 (2006). doi:10.1088/0953-8984/18/11/012

115. Shalapska T., Stryganyuk G.B., Gektin A.V., Demchenko P., Voloshinovskii A.S.: Luminescence properties of Pr-concentrate polyphosphates doped with Ce^{3+} ions. In: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM-2010, 12–16 July 2010: book of abstracts. – Pecs (Hungary). p. B101 (2010)

116. Stryganyuk G., Trots D.M., Voloshinovskii A., Shalapska T., Zakordonskiy V., Vistovskyy V., Pidzyrailo M., Zimmerer G.: Luminescence of Ce^{3+} doped $LaPO_4$ nanophosphors upon Ce^{3+} 4f–5d and band-to-band excitation. J. Lumin. 128, 355–360 (2008)

117. Dujardin C., Amans D., Belsky A., Chaput F., Ledoux G., Pillonnet A.: Luminescence and Scintillation Properties at the Nanoscale. IEEE Trans. Nucl. Sci. 57, 1348–1354 (2010). doi:10.1109/TNS.2009.2035697

118. Osiko V.V.: Selective laser spectroscopy of activated crystals and glasses. Nova Science Publ (1990)

119. Förster T.: Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. Ann. Phys. 437, 55–75 (1948). doi:10.1002/andp.19484370105

120. Sigachev V.B., Doroshenko M.E., Basiev T.T., Loutts G.B., Chai B.H.: Sensitisation of the luminescence of Er^{3+} and Ho^{3+} ions by Cr^{4+} ions in a Y_2SiO_5 crystal. Quantum Electron. 25, 27–30 (1995). doi:10.1070/QE1995v025n01ABEH000278

121. Малий Т., Вістовський В., Волошиновський А., Гектін А., Васьків А., Заїченко О., Мітіна Н.: Люмінесцентні властивості та механізми трансформації енергії у наночастинках $LaPO_4$–Pr,Ce. Вісник ЛНУ Сер. фіз. 48, 138–147 (2013)

122. Rotman S.R. ed: Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications. Springer US, Boston, MA (1997)

123. Nedelec J.M., Mansuy C., Mahiou R.: Sol–gel derived YPO_4 and $LuPO_4$ phosphors, a spectroscopic study. J. Mol. Struct. 651, 165–170 (2003). doi:10.1016/S0022-2860(03)00104-2

124. Yan R., Sun X., Wang X., Peng Q., Li Y.: Crystal Structures, Anisotropic Growth, and Optical Properties: Controlled Synthesis of Lanthanide Orthophosphate One-Dimensional Nanomaterials. Chem. – A Eur. J. 11, 2183–2195 (2005). doi:10.1002/chem.200400649

125. Dorenbos P.: The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. J. Lumin. 111, 89–104 (2005). doi:10.1016/j.jlumin.2004.07.003

126. Vistovskyy V., Malyy T., Voloshinovskii A., Shapoval A., Gektin O., Zaichenko A., Mitina N.: Electronic excitations in $LuPO_4$–Eu and $LuPO_4$–Pr nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2010)

127. Hoefdraad H.E.: The charge-transfer absorption band of Eu^{3+} in oxides. J. Solid State Chem. 15, 175–177 (1975). doi:10.1016/0022-4596(75)90242-X

128. Milligan W.O., Mullica D.F., Beall G.W., Boatner L.A.: Structural investigations of YPO_4, $ScPO_4$, and $LuPO_4$. Inorganica Chim. Acta. 60, 39–43 (1982). doi:10.1016/S0020-1693(00)91148-4

129. Mullica D.F., Milligan W.O., Grossie D.A., Beall G.W., Boatner L.A.: Ninefold coordination $LaPO_4$: Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron. Inorganica Chim. Acta. 95, 231–236 (1984). doi:10.1016/S0020-1693(00)87472-1

130. Dujardin C., Amans D., Belsky A., Chaput F., Ledoux G., Pillonnet A.: Luminescence and scintillation properties at the nanoscale. IEEE Trans. Nucl. Sci. 57, 1348–1354 (2010). doi:10.1109/TNS.2009.2035697

131. Mikhailin V. V., Spassky D.A., Kolobanov V.N., Meotishvili A.A., Permenov D.G., Zadneprovski B.I.: Luminescence study of the $LuBO_3$ and $LuPO_4$ doped with RE^{3+}. Radiat. Meas. 45, 307–310 (2010). doi:10.1016/j.radmeas.2009.12.019

132. Jacobsohn L.G., Sprinkle K.B., Roberts S.A., Kucera C.J., James T.L., Yukihara E.G., DeVol T.A., Ballato J.: Fluoride Nanoscintillators. J. Nanomater. 2011, 1–6 (2011). doi:10.1155/2011/523638

133. Wang Z., Xie Y., Campbell L.W., Gao F., Kerisit S.: Monte Carlo simulations of electron thermalization in alkali iodide and alkaline-earth fluoride scintillators. J. Appl. Phys. 112, 14906 (2012). doi:10.1063/1.4736088

134. Wojtowicz A.J., Glodo J., Drozdowski W., Przegietka K. R.: Electron traps and scintillation mechanism in $YAlO_3$:Ce and $LuAlO_3$:Ce scintillators. J. Lumin. 79, 275–291 (1998). doi:10.1016/S0022-2313(98)00039-8

135. Vistovskyy V., Malyi T., Vas'kiv A., Chylii M., Mitina N., Zaichenko A., Gektin A., Voloshinovskii A.: Luminescent properties of $LuPO_4$–Pr and $LuPO_4$–Eu nanoparticles. J. Lumin. 179, 527–532 (2016). doi:10.1016/j.jlumin.2016.07.064

136. Rotman S.R. ed: Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications. Springer US, Boston, MA (1997)

137. Wojtowicz A.J., Lempicki A., Wisniewski D., Balcerzyk M., Brecher C.: The carrier capture and recombination processes in Ln^{3+}-activated scintillators. IEEE Trans. Nucl. Sci. 43, 2168–2173 (1996). doi:10.1109/23.502312

138. Krumpel A.H., Bos A.J.J., Bessière A., van der Kolk E., Dorenbos P.: Controlled electron and hole trapping in YPO_4:Ce^{3+}, Ln^{3+} and $LuPO_4$:Ce^{3+}, Ln^{3+} (Ln = Sm,Dy,Ho,Er,Tm). Phys. Rev. B. 80, 85103 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.085103

139. Vistovskyy V., Malyy T., Pushak A., Vas'Kiv A., Shapoval A., Mitina N., Gektin A., Zaichenko A., Voloshinovskii A.: Luminescence and scintillation properties of $LuPO_4$–Ce nanoparticles. J. Lumin. 145, 232–236 (2014)

140. Stryganyuk G.B., Vistovskyy V.V., Zakordonskiy V., Gektin A.V., Voloshinovskii A.S.: Luminescence of LaF_3–Ce nanoparticles. HASYLAB Annu. Rep. (2009)

141. Moses W.W., Derenzo S.E., Weber M.J., Ray-Chaudhuri A.K., Cerrina F.: Scintillation mechanisms in cerium fluoride. J. Lumin. 59, 89–100 (1994). doi:10.1016/0022-2313(94)90026-4

142. Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N.: The role of relaxation through phonon emission in cascade process of multiplication of electronic excitations generated by X-ray quantum. Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 50, 113–116 (1986)

143. Wang Z., Xie Y., Cannon B.D., Campbell L.W., Gao F., Kerisit S.: Computer simulation of electron thermalization in CsI and CsI(Tl). J. Appl. Phys. 110, (2011). doi:10.1063/1.3632969

144. Wang Z., Williams R.T., Grim J.Q., Gao F., Kerisit S.: Kinetic Monte Carlo simulations of excitation density dependent scintillation in CsI and CsI(Tl). Phys. Status Solidi Basic Res. 250, 1532–1540 (2013). doi:10.1002/pssb.201248587

145. Kerisit S., Rosso K.M., Cannon B.D., Gao F., Xie Y.: Computer simulation of the light yield nonlinearity of inorganic scintillators. J. Appl. Phys. 105, (2009). doi:10.1063/1.3143786

146. Gao F., Campbell L.W., Devanathan R., Xie Y., Corrales L.R., Peurrung A.J., Weber W.J.: Monte Carlo method for simulating gamma-ray interaction with materials: A case study on Si. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 579, 292–296 (2007). doi:10.1016/j.nima.2007.04.063

147. Syrotyuk S.V., Chornodolskyy Y.M., Vistovskyy V.V., Voloshinovskii A.S., Gektin A.V.: Band structure of $LaPO_4$. Funct. Mater. 20, 373–377 (2013)

148. Malitson I.H.: A Redetermination of Some Optical Properties of Calcium Fluoride. Appl. Opt. 2, 1103–1107 (1963). doi:10.1364/AO.2.001103

149. David R. Lide: CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition). Taylor Fr. Boca Rat. FL. 87, 2388 (2007)

150. Bass M., Li G., Van Stryland E.W.: Handbook of optics. Volume IV, Optical properties of materials, nonlinear optics, quantum optics. McGraw-Hill (2010)

151. Young K.F., Frederikse H.P.R.: Compilation of the Static Dielectric Constant of Inorganic Solids. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2, 313–410 (1973). doi:10.1063/1.3253121

152. Schmidt P.J., T.J.W.M.: Patent US 8012371 B2 МКИ C 09 K11/66. Luminescent material, (2006)

153. Cho I.S., Choi G.K., An J.S., Kim J.R., Hong K.S.: Sintering, microstructure and microwave dielectric properties of rare earth orthophosphates, $RePO_4$ (Re = La,Ce,Nd,Sm,Tb,Dy,Y,Yb). Mater. Res. Bull. 44, 173–178 (2009). doi:10.1016/j.materresbull.2008.03.016

154. Savchyn P., Karbovnyk I., Vistovskyy V., Voloshinovskii A., Pankratov V., Cestelli Guidi M., Mirri C., Myahkota O., Riabtseva A., Mitina N., Zaichenko A., Popov A.I.: Vibrational properties of $LaPO_4$ nanoparticles in mid- and far-infrared domain. J. Appl. Phys. 112, 124309 (2012). doi:10.1063/1.4769891

155. Shannon R.D., Shannon R.C., Medenbach O., Fischer R.X.: Refractive index and dispersion of fluorides and oxides. J. Phys. Chem. Ref. Data. 31, 931–970 (2002). doi:10.1063/1.1497384

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

157. Vistovskyy V., Chornodolskyy Y., Gloskovskii A., Syrotyuk S., Malyi T., Chylii M., Zhmurin P., Gektin A., Vasil'ev A., Voloshinovskii A.: Modeling of X-ray excited luminescence intensity dependence on the nanoparticle size. Radiat. Meas. 90, 174–177 (2016). doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.010

158. Вістовський В.В., Чорнодольський Я.М., Чилій М.О., Гевик В.Б., Сиротюк С.В., Васьків А.П., Жишкович А.В., Волошиновський А.С.: Моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок MeF_2 (Me = Ba,Ca,Sr). Вісник ЛНУ Сер. фіз. 50, 48–63 (2015)

ДОДАТОК А. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

А.1. Методика досліджень люмінесцентних параметрів при оптичному та рентгенівському збудженні

Люмінесцентні спектрально-кінетичні дослідження проводились на лабораторному обладнанні змонтованому на основі монохроматорів МДР-2 (для виділення довжини хвилі збуджувального світла) та МДР-12 (для люмінесценції). Для вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції як джерело збудження використовувалась дейтерієва лампа ЛДД-400. Реєстрація люмінесцентного світла здійснювалась за допомогою фотопомножувача ФЭУ-100 у режимі ліку одиночних квантів. При температурних дослідженнях зразки поміщались в азотний кріостат. Схема установки для вимірювання люмінесцентно-кінетичних параметрів представлена на рисунку А.1.

Спектри збудження люмінесценції досліджувались із врахуванням спектрального розподілу випромінювання дейтерієвої лампи. Для цього використовували поправочний коефіцієнт, отриманий на основі вимірювання спектру збудження фотолюмінесценції натрій-саліцилату, котрий має постійний квантовий вихід у широкому діапазоні спектра.

Дослідження кінетики загасання в наносекундному і мікросекундному діапазоні проводилось із використанням іскрового розряду на повітрі з тривалістю імпульса близько 1 нс. Реєстрація кінетики здійснювалась статистичним методом ліку окремих квантів. Для дослідження кінетик післясвітіння мілісекундного діапазону як джерела збудження використовували світлодіоди із різними довжинами хвиль випромінювання.

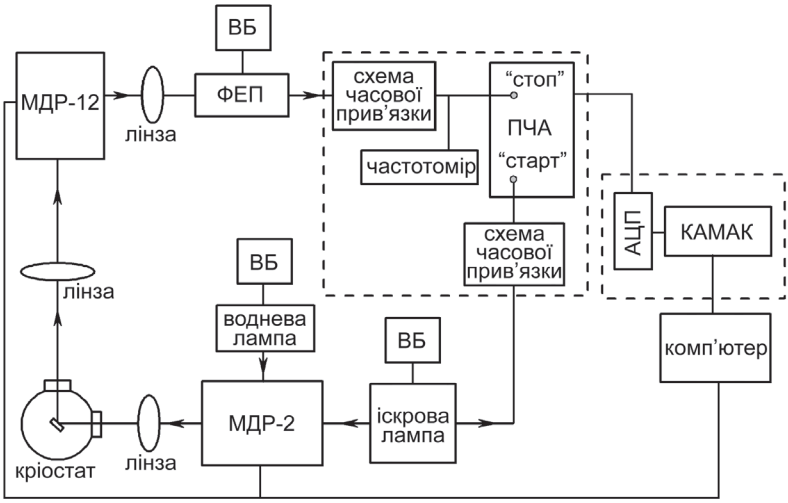


Рис. А.1. Схема установки для спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних вимірювань під час оптичного збудження. ВБ – високовольтний блок живлення, Л – лінза, ФЕП – фотоелектронний помножувач, ПЧА – перетворювач час-амплітуда, АЦП – аналого-цифровий перетворювач, КАМАК – система для зв'язку вимірювальних пристроїв з цифровою апаратурою обробки даних, ЕОМ – електронна обчислювальна машина

Дослідження кінетики люмінесценції за умови збудження імпульсним рентгенівським джерелом проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-12. Установка дозволяє досліджувати процеси випромінювальної релаксації в часовому інтервалі 10^{-10}–10^{-5} с. Діапазон реєстрації довжин хвиль люмінесценції становить 200–700 нм. Параметри імпульсного рентгенівського джерела є наступними: тривалість імпульсу збудження – 1,5 нс, частота імпульсів – 100 кГц, анодна напруга – 35 кВ, анодний струм – 0,6 мА. Досліджувані зразки поміщались у азотний кріостат із вікном прозорим для рентгенівського випромінювання. Температура зразків контролювалась з допомогою мідь-константанової термопари. Реєстрація спектрів люмінесценції та кінетики загасання здійснювалась з допомогою ФЭУ-100 у режимі статистичного ліку окремих фотонів.

А.2. Методика досліджень люмінесцентно-кінетичних характеристик кристалів за умови збудження синхротронним випромінюванням

Люмінесцентно-кінетичні та оптико-спектральні дослідження кристалів у разі використання синхротронного випромінювання прискорювача DORIS проводились на установці SUPERLUMI лабораторії HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина).

Характеристики прискорювача є такими: енергія електронів – 4,5 ГеВ, інтенсивність синхротронного випромінювання становить більш, ніж 10^{12} фотон/сек, середнє значення струму в пучку становить приблизно 100 мА.

Установка дозволяє проводити люмінесцентні дослідження кристалів у широкому діапазоні енергій збуджувальних квантів. Діапазон енергій, котрий здатен монохроматизувати первинний монохроматор становить 3,5–45 еВ. Для цього використовуєть алюмінієву та платинову ґратки, відповідно, у діапазонах 3,5–25 еВ та 10–45 еВ. Схема установки зображена на рисунку А.2.

Синхротронне випромінювання за допомогою дзеркала спрямовується на первинний монохроматор, дисперсія якого становить 0,2 нм/мм. Далі світло попадає у камеру зі зразками. Весь шлях синхротронного випромінювання пролягає у високому вакуумі (10^{-10} Тор). Зразки кріплять на штоку за допомогою клею, що характеризується високою теплопровідністю. Температура зразків регулюється за допомогою електронної системи, котра контролює швидкість пропускання парів рідкого гелію через тримач зразків.

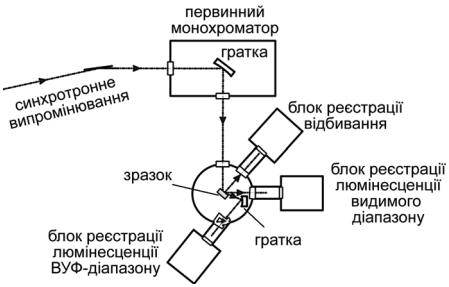


Рис. А.2. Схема установки для спектрально-люмінесцентних і люмінесцентно-кінетичних вимірювань під час синхротронного збудження. Гр. – гратка, Зр. – зразок

Установка дозволяє одночасно реєструвати люмінесценцію та відбите від зразків світ-

ло. Світло, відбите від зразка під кутом 12,5°, попадає на екран з натрій-саліцилату, люмінесценцію якого реєструє фотопомножувач R2059. Люмінесцентне світло від зразка реєструється за допомогою системи із двох монохроматорів, один із яких працює у видимому (монохроматор SpectraPro-300i), а другий у ВУФ-діапазоні. Спектральний діапазон вимірювання спектрів люмінесценції 110–1000 нм.

Для вимірювання спектрів збудження люмінесценції та відбивання спектральний розподіл інтенсивності синхротронного випромінювання та селективність граток первинного монохроматора враховували, вимірюючи спектри збудження натрій-саліцилату. Спектри збудження натрій-саліцилату для платинової та алюмінієвої граток первинного монохроматора показано на рис. А.3.

Структура імпульсів синхротронного випромінювання, тривалість яких становила 120 пс, а часовий інтервал між імпульсами – 210 нс, дозволяє визначати часові константи із застосування процедури деконволюції аж до 0,2 нс. Верхня межа вимірювання часових констант близько 1 мкс. Імпульсний режим синхротронного

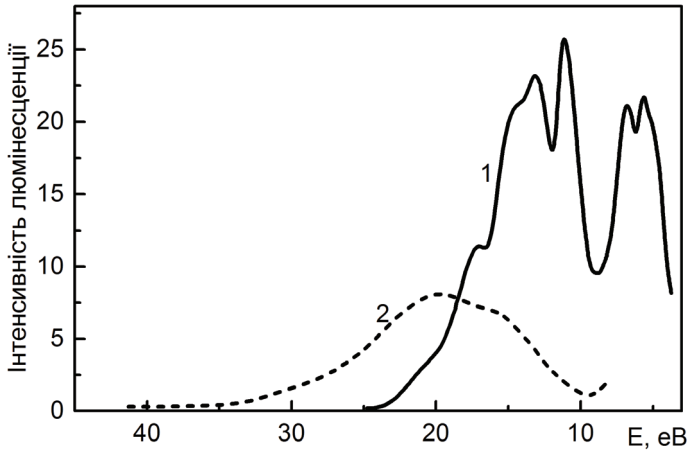


Рис. А.3. Спектри збудження натрій-саліцилату, виміряні при використанні алюмінієвої (крива *1*) та платинової (крива *2*) граток первинного монохроматора

випромінювання та електронна система установки дають змогу реєструвати спектри люмінесценції та збудження люмінесценції з часовим розділенням. Детальний опис установки SUPERLUMI наведено в роботі (SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // Radiat. Meas. – 2007. – № 4. – P. 859–864).

ДОДАТОК Б. МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ РОЗМІРІВ

Б.1. Методика синтезу наночастинок

Наночастинки MeF_2 ($Me = Ca, Ba, Sr$) було синтезовано методом хімічного осадження. Для їхнього синтезу використовували водно-спиртові розчини $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ та NH_4F. Для сповільнення перебігу реакції, задля отримання мінімально можливих частинок, використовували етанол. Основне рівняння хімічної реакції виглядає так:

$$MeCl_2 + 2NH_4F \rightarrow MeF_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

До розчину NH_4F, при безперервному помішуванні за допомогою магнітної мішалки, покрапельно додавали розчин $MeCl_2 \cdot 6H_2O$. Приготовану суміш витримували протягом 30 хвилин для повного завершення хімічної реакції. У результаті отримували білий дрібнодисперсний осад. Осад від решти суміші відокремлювали багаторазовим центрифугуванням і відмиванням з використанням дистильованої води до нейтрального значення pH. Отримані наночастинки поміщали у вакуумну камеру для подальшого висушування до постійної маси.

Наночастинки $LnPO_4$–RE ($Ln = La, Lu$; $RE = Pr, Ce, Eu$) синтезували методом гомогенної нуклеації з розчинів відповідних солей. Основне рівняння хімічної реакції записується наступним чином:

$$Ln\mathrm{Cl}_3 + \mathrm{NaH_2PO_4} \rightarrow Ln\mathrm{PO_4}\downarrow + 2\mathrm{HCl} + \mathrm{NaCl}$$

Спочатку готувався водний розчин NaH_2PO_4. У випадку наночастинок на основі $LaPO_4$ готувався водний розчин солі $LaCl_3 \cdot 7H_2O$. Для отримання наночастинок $LaPO_4$–Eu та $LaPO_4$–Pr до водного розчину $LaCl_3$ додавались солі $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ та $Pr(NO_3)_3$, відповідно. Концентрація солей $EuCl_3$ та $Pr(NO_3)_3$ у розчині становила 5 моль.% та 1 моль.%, відповідно. Для наночастинок на основі $LuPO_4$ використовували водний розчин солі $LuCl_3 \cdot 7H_2O$. Для отримання наночастинок $LuPO_4$–Pr, $LuPO_4$–Ce, $LuPO_4$–Eu та $LuPO_4$–Pr,Ce до водного розчину $LuCl_3$ додавались солі $Pr(NO_3)_3$, $CeCl_3 \cdot 6H_2O$, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, відповідно. Концентрація домішок в розчині $LuCl_3$ становила 1% для $CeCl_3$, 5 моль.% для $EuCl_3$ та 1 моль.% для $Pr(NO_3)_3$, а у випадку наночастинок $LuPO_4$–Pr,Ce та $LaPO_4$–Pr,Ce концентрація $Pr(NO_3)_3$ та $CeCl_3$ становила 5 моль% та 1 моль%, відповідно. Отримані розчини солей лантаноїдів прикапували до розчину NaH_2PO_4 зі швидкістю 1 крапля за секунду, постійно помішуючи. У результаті хімічної реакції утворювався дрібнодисперсний білий осад. Осад виділяли багатократним центрифугуванням і відмиванням з використанням дистильованої води до нейтрального значення pH. Отримані наночастинки $Ln\mathrm{PO_4}$–RE (Ln = La, Lu; RE = Pr, Ce, Eu) сушили в вакуумі до постійної маси.

Для того, щоб збільшити розміри синтезованих наночастинок, їх відпалювали протягом 2 годин при різних температурах (400°C, 600°C, 800°C, 900°C та 1200°C). Відпал наночастинок $LuPO_4$–Ce, $LaPO_4$–Pr,Ce та $LuPO_4$–Pr,Ce в печі проводився у відновлювальній атмосфері CO, яка досягалась неповним згорянням вугілля, що поміщалось разом із зразком. Відновлювальна атмосфера запобігала утворенню іонів Ce^{4+} та Pr^{4+}.

Б.2. Методика визначення розмірів наночастинок

Визначення параметрів кристалічної структури наночастинок різного розміру проводили за допомогою методів рентґенівської дифракції. Для цього порошкові зразки наночастинок наносили рів-

номірним шаром на спеціальну плівку для рентґенівських експериментів за допомогою рентґен-аморфного клею та фіксували другою плівкою у кюветі. Дослідження проводили 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 Йогана; інтервал кутів $2\theta - 15.000 \leqslant 2\theta \leqslant 100.905°2\theta$, час сканування в кроці 60 с, параметри роботи рентгенівської трубки – $U = 40$ кВ, $I = 37$ мА.

Первинну обробку даних рентгенівської дифракції, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих фаз, рентґенівський фазовий аналіз та індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW та PowderCell. 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. Виділення інструментальної складової приладу проводили за первинним променем. Приклади дифрактограм для наночастинок різного розміру приведено на рис. Б.1.

Таблиця Б.1. Розміри наночастинок *Me*F_2

Температура відпалу, °C	Розмір наночастинок		
	CaF_2	SrF_2	BaF_2
невідпалені	20±3	20±5	20±5
200	28	30	32
400	37	45	58
600	50	65	78
800	60	85	113
1000	140±5	110±7	142±6

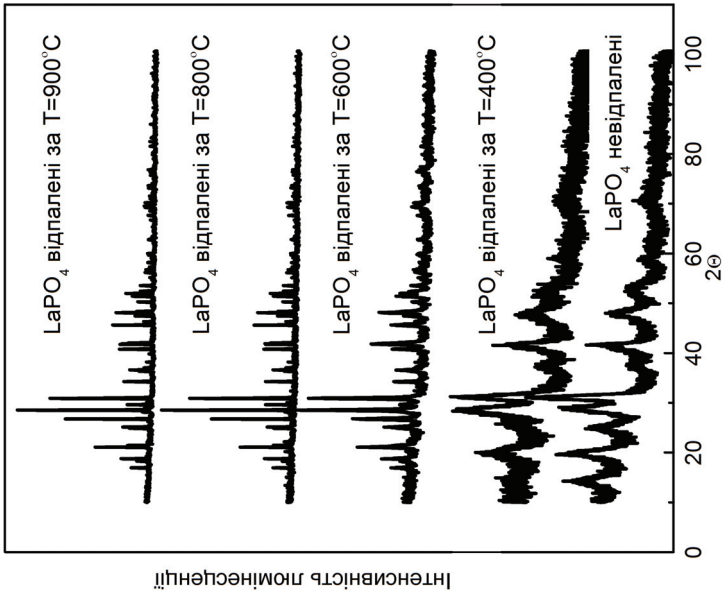
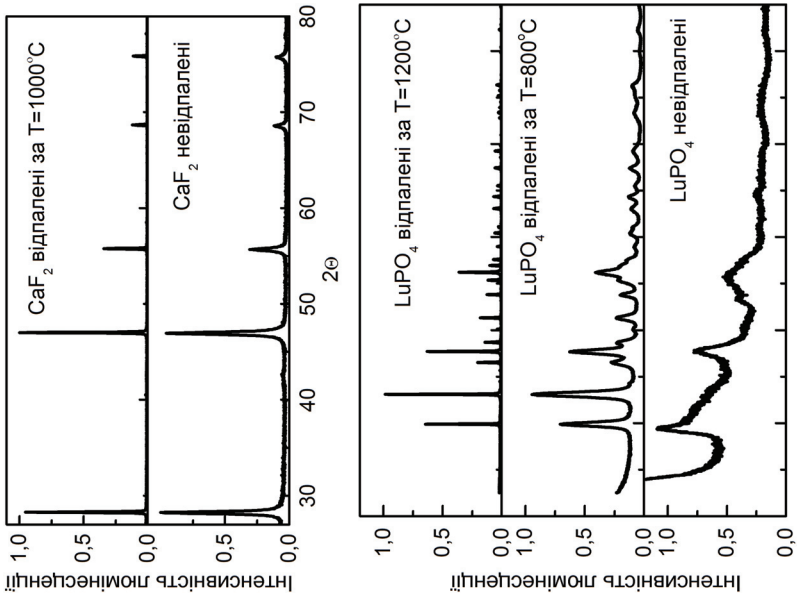


Рис. Б.1. Приклади дифрактограм наночастинок, відпалених за різних температур



Узагальнені результати рентґенівського фазового, структурного та мікроструктурного аналізів для серії зразків CaF_2, SrF_2 та BaF_2 наведено у таблиці Б.1. Усі досліджені зразки практично однофазні. Кристалічна структура фази CaF_2, SrF_2 та BaF_2 – кубічна, структурного типу флюориту, просторова група $Fm\bar{3}m$. Параметр кубічної елементарної комірки є найбільший у випадку невідпаленого зразка. Розміри доменів когерентного розсіяння, які можна прийняти за середній розмір зерна фази, закономірно збільшуються за умови збільшення температури відпалу.

Таблиця Б.2. Розміри і фазовий склад наночастинок $LaPO_4$

Умови отримання наночастинок $LaPO_4$	Фазовий склад, кристалічна структура	Середній розмір частинок (нм)
невідпалені	Однофазний, СТ* $CePO_4$ (гексагональний), ПГ** $P6_222$	8 ± 3
відпалені при 400°C	СТ $CePO_4$ (гексагональний), ПГ $P6_222$ СТ $CePO_4$ (моноклінний), ПГ $P2_1/c$	16
відпалені при 600°C	Однофазний, СТ $CePO_4$ (моноклінний), ПГ $P2_1/c$	35
відпалені при 800°C	Однофазний, СТ $CePO_4$ (моноклінний), ПГ $P2_1/c$	40
відпалені при 900°C	Однофазний, СТ $CePO_4$ (моноклінний), ПГ $P2_1/c$	50
відпалені при 1200°C	Однофазний, СТ $CePO_4$ (моноклінний), ПГ $P2_1/c$	90 ± 5

* СТ – структурний тип
** ПГ – просторова група

Таблиця Б.3. Розміри та фазовий склад наночастинок $LuPO_4$

Умови отримання наночастинок $LuPO_4$	Фазовий склад, кристалічна структура	Середній розмір частинок (нм)
невідпалені	Аморфно-фрактальний	<5
відпалені при 400°C	Тетрагональна $I4_1/amd$	8 ± 3
відпалені при 800°C	Тетрагональна $I4_1/amd$	12
відпалені при 1000°C	Тетрагональна $I4_1/amd$	20
відпалені при 1200°C	Тетрагональна $I4_1/amd$	35 ± 5

Наночастинки $LaPO_4$ різного розміру виявляють різну симетрію кристалічної ґратки. Так, невідпалені зразки $LaPO_4$ є однофазними, кристалічна структура фази – гексагональна, структурного типу $CePO_4$ (просторова група $P6_222$). Зразок напіваморфний, розмір доменів когерентного розсіяння складає ~ 8 нм. Зразки відпалені за температур 600°C, 800°C, 900°C та 1200°C, відповідно, також однофазні, кристалічна структура фази $LaPO_4$ – моноклінна, структурного типу $CePO_4$ (просторова група $P2_1/c$). У зразках наночастинок $LaPO_4$ відпалених при 400°C переважаючими є частинки гексагональної модифікації, однак не виключене співіснування фази моноклінної модифікації. Розміри наночастинок $LaPO_4$ приведено в таблиці Б.2.

Невідпалені наночастинки $LuPO_4$ є аморфно-фрактальними, про що свідчить різке підняття інтенсивності в області малих кутів дифракції 2θ (і відповідних міжплощинних віддалей d) та наявність декількох дифракційних гало, що не відповідають прогнозованим фосфатам. Середній розмір зерна становить <5 нм. Зразки $LuPO_4$ відпалені при температурах 400–1200°C є кристалічними із тетрагональною симетрією кристалічної ґратки структурного типу $I4_1/amd$. Розміри наночастинок $LuPO_4$ приведено в таблиці Б.3.

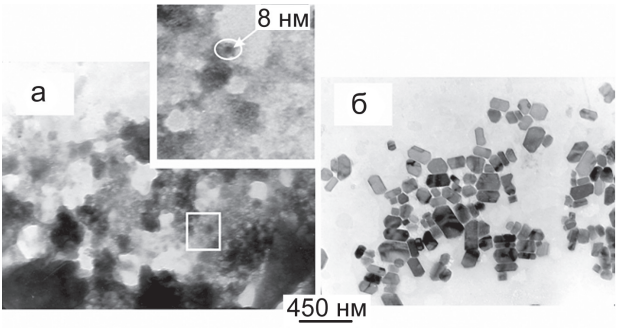


Рис. Б.2. ТЕМ зображення невідпалених наночастинок $LaPO_4$–Eu (*а*) та відпалених при температурі 900°С (*б*)

Б.3. Дослідження наночастинок $LaPO_4$ методами електронної мікроскопії на просвіт (ТЕМ)

Дослідження наночастинок $LaPO_4$ методами електронної мікроскопії на просвіт проводилось на електронному мікроскопі JEM-200A фірми "JEOL", за прискорюючої напруги – 200 кВ. Приготування зразків проводилося шляхом напилення суспензії досліджуваного порошку в робочій рідині на підкладку за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-1А, що дозволяє отримати рівномірне покриття підкладки. Як підкладку використовували тонку аморфну вуглецеву плівку, нанесену на мідну сітку. Отримані ТЕМ зображення показані на рис. Б.2. Для невідпалених наночастинок $LaPO_4$–Eu не вдається отримати фотографії окремих частинок внаслідок їхньої агрегатизації. Про розміри наночастинок можна судити по формі агрегатів. За нашими оцінками їхній розмір становить порядку 7–8 нм, що добре узгоджується із даними рентгенодифракційного аналізу. Для наночастинок відпалених при 900°С можна побачити окремі наночастинки із характерною кристалічною огранкою. Оцінки середнього розміру нанокристалів становлять порядку 50–55 нм.

Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів

Стан та перспективи розвитку функціональних
матеріалів для науки і техніки ®

Гектін О.В., Волошиновський А.С., Заіченко О.С.,
Вістовський В.В., Малий Т.С., Жишкович А.В.

РЕЛАКСАЦІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗБУДЖЕНЬ У НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛАХ

Відповідальний секретар Є.В. Щербіна
Компьютерна верстка С.І. Кривоногов

Здано в набір 25.06.2018. Підписано до друку 10.09.2018.
Формат 60×84 1/16. Бумага типограф. Гарнітура Century Schoolbook.
Друк високий з ФПФ. Умов. друк. л.13.5
Тираж 300 екз.