

ВПЛИВ РОЗМІРІВ НАНОЧАСТИНОК $YVO_4:Eu$ НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ЇХНЬОЇ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

М. О. Чилій¹, Т. С. Малий¹, Т. М. Демків¹, Я. М. Чернодольський¹, А. П. Васків¹,
С. В. Сиротюк², В. В. Вістовський¹, А. С. Волошиновський¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна,

²Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013

(Отримано 25 січня 2018 р.)

Вивчено експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок $YVO_4:Eu$ від їхнього розміру в діапазоні розмірів від 8 до 16 нм. Показано, що зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок визначається як гасінням унаслідок взаємодії люмінесцентних центрів із поверхневими дефектами, так і втратами енергії збудження на етапі термалізації. Запропоновано методику моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок із урахуванням залежності ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Отримано для YVO_4 розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації. Оцінене середнє значення довжини термалізації становить 6 нм. Теоретично оцінено, що мінімальний розмір наночастинок YVO_4 , які мають інтенсивність рентгенолюмінесценції не більше ніж удвічі меншою порівняно з об'ємним аналогом, становить 27 нм.

Ключові слова: спектри люмінесценції, довжина термалізації, рентгенолюмінесценція, наночастинок.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.1301>

PACS number(s): 32.50.+d, 78.55.-m

I. ВСТУП

Останнім часом значна увага вчених спрямована на вивчення люмінесцентних властивостей нанорозмірних матеріалів. Одним із аспектів таких досліджень є виявлення залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок. Відомо, що в разі зменшення розміру наночастинок зменшується інтенсивність їхньої люмінесценції [1–5]. Це пов'язано зі зростанням співвідношення поверхня/об'єм, тобто збільшується внесок приповерхневої області, багаті на структурні дефекти, що призводить до гасіння люмінесценції. Такі дослідження залежності інтенсивності свічення від розміру дозволяють установити оптимальний розмір наночастинок із прийнятними люмінесцентними параметрами. На цей час залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок вивчено для цілого ряду сполук, але більшість таких досліджень проводили за збудження в ділянці екситонного або домішкового поглинання. Особливості процесів релаксації енергії збудження при поглинанні квантів енергії, достатньою для утворення вільних носіїв заряду, а також під час поглинання рентгенівського випромінювання на сьогодні вивчені недостатньо. Водночас, низка можливих практичних застосувань люмінесцентних наночастинок вимагає знань про особливості механізмів релаксації високоенергетичних збуджень у нанорозмірних матеріалах. У ряді робіт показано, що у випадку рекомбінаційної люмінесценції з'являється додатковий механізм гасіння — гасіння на етапі міграції електронних збуджень. Найявніший та-

кого виду гасіння призводить до різкого зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції зі зменшенням розміру наночастинок і має пороговий характер [6]. Розміри наночастинок, за яких спостерігається найсильніше зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції, різні для різних типів матеріалів. На сьогодні показано, що в наночастинках фторидів різке гасіння рекомбінаційної люмінесценції спостерігається за значно більших розмірів, ніж у наночастинках фосфатів. У нашій праці досліджено залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру для наночастинок $YVO_4:Eu$. Така залежність дозволяє оцінити мінімальні розміри наночастинок, які ще мають інтенсивну люмінесценцію. Що важливо, зокрема, з огляду на їх можливе використання як наносцинтиляторів або компонент об'ємних сцинтиляторів.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Наночастинок $YVO_4:Eu(5\%)$ були синтезовані методом хімічного осадження. Солі $(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ та $EuCl_2$ розчиняли в 40 мл води. Для отримання розчину ванадію, $NaVO_3$ розчиняли в 50 мл одномолярного водного розчину $NaOH$. Водневий показник рН отриманого розчину становив 11.5.

Розчин ванадію по каплям додавали у водний розчин $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ та $EuCl_2$, інтенсивно помішуючи за допомогою магнітної мішалки за температури $\sim 70^\circ C$. Додаванням аміаку доводили рН отриманої



суміші до 9.5. Посудину з отриманою сумішшю щільно закривали зверху для запобігання випаровування і для подальшого проходження реакції ставили на одну годину в піч із температурою $\sim 85^\circ\text{C}$.

Для відмивання залишків реакції отриманий мутний розчин діалізували з використанням мембрани 6–8 кДа протягом декількох годин. Відтак отриману прозору суміш висушували під витяжкою.

У результаті отримували наночастинки із середнім розміром 8 нм. Для того щоб одержати ряд наночастинок різного розміру, їх відпалювали протягом 2 годин за температур 200, 400, 600 і 800°C . Розміри наночастинок визначали рентгеноструктурними дослідженнями за розширенням дифракційних піків.

Вимірювали спектри люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ під час рентгенівського збудження на лабораторному обладнанні на базі монохроматора МДР-2 із використанням імпульсного рентгенівського джерела (тривалість імпульсу 1.5 нс). Під час вимірювання спектрів фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції використовували дейтерієву лампу ДДС-400. Реєстрували кванти люмінесценції за допомогою фотоелектричного помножувача ФЕП-100 методом ліку одиничних фотонів. Усі дослідження проводили за кімнатної температури.

III. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАНОЧАСТИНОК $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

На рис. 1 зображені спектри збудження та люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Як видно з рисунка, спектр випромінювання складається з вузьких ліній, які відповідають $4f^n4f^n$ переходам в йоні Eu^{3+} .

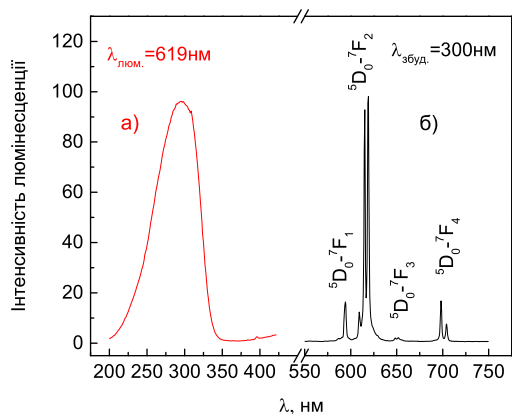


Рис. 1. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Випромінювальні переходи відбуваються з рівня $^5\text{D}_0$ на рівні $^7\text{F}_{1,2,3,4}$ [7]. Електрони з рівнів $^5\text{D}_1$ і $^5\text{D}_2$, в основному, безвипромінювально переходять на $^5\text{D}_0$. Найбільш інтенсивний пік люмінесценції відповідає переходу на рівень $^7\text{F}_2$ з максимумом на 619 нм.

Спектр збудження наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ складається з інтенсивної широкої смуги з максимумом 200–

350 нм. Ця смуга зумовлена переносом заряду від кисневих лігандів до центральних йонів ванадію всередині груп VO_4^{3-} [8].

На рис. 2 зображено спектри випромінювання наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ різного розміру під час рентгенівського збудження. Як видно з рисунка, загальна структура спектрів є подібною до випадку фотозбудження для наночастинок різних розмірів. Відсутність тонкої структури спричинена умовами експерименту, а саме, значною спектральною шириною щілин монохроматора (8 нм). Зі зменшенням розмірів наночастинок спостерігається різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції.

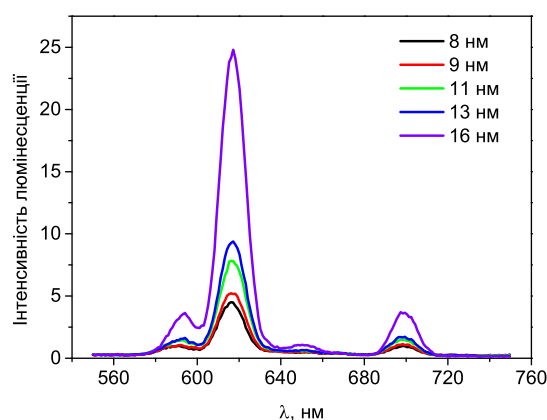


Рис. 2. (Кольоровий онлайн). Спектри люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ різного розміру під час рентгенівського збудження.

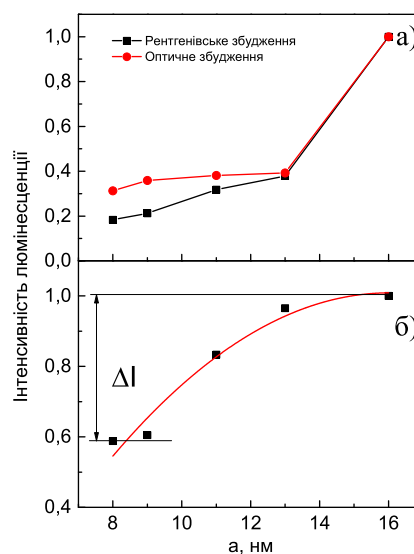


Рис. 3. Залежності інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ під час оптичного й рентгенівського збудження (а) та відношення цих кривих (б).

На рис. 3а показано залежність інтенсивності люмінесценції від розмірів наночастинок $YVO_4:Eu$ під час оптичного й рентгенівського збудження. З рисунка видно, що інтенсивність люмінесценції під час збудження рентгенівськими квантами виявляє сильнішу залежність від розмірів ніж у випадку прямого оптичного збудження. Причиною цього є те, що під час оптичного збудження зменшення інтенсивності люмінесценції зі зменшенням розмірів наночастинок зумовлена лише процесами гасіння люмінесцентних центрів унаслідок їх взаємодії з приповерхневими дефектами, тоді як за умови рентгенівського збудження, окрім указанного механізму гасіння, наявні також втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду. Для того щоби виокремити внесок гасіння на етапі міграції електронних збуджень у залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розмірів наночастинок, на рис. 3б показано результат ділення кривих з рис. 3а для рентгенівського та фотозбудження.

Як видно з рис. 3б, у досліджуваному діапазоні розмірів наночастинок $YVO_4:Eu$ частка втрат енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду є відносно малою. Під час переходу від найбільших із досліджуваних наночастинок (16 нм) до найменших (8 нм) втрати енергії збудження на етапі міграції зростають лише на $\Delta I = 40\%$. Отже, YVO_4 можна розглядати як перспективний матеріал для створення сцинтиляційних наночастинок, які навіть за малих розмірів матимуть інтенсивну рентгенолюмінесценцію. Однак досліджуваний діапазон розмірів наночастинок досить обмежений. Тому для порівняння розмірних залежностей рентгенолюмінесценції з іншими матеріалами ми моделювали цю залежність для наночастинок $YVO_4:Eu$.

IV. ОПИС СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

Для опису особливостей моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок розгляньмо етапи сцинтиляційного процесу. Під час поглинання високоенергетичного кванта твердими тілами утворюється один або декілька високоенергетичних електронів. Сумарна кінетична енергія цих електронів є близькою до енергії йонізуючого кванта. Первинні електрони, маючи велику кінетичну енергію, розмінюють її, розсіюючись, в основному, на валентних електронах. Це триває, доки кінетична енергія електрона не стане меншою або сумірною із шириною забороненої зони (E_g).

Коли енергія електрона стає меншою за E_g , він уже не може йонізувати інші електрони й починається процес термалізації. Електрон із такою енергією починає розсіюватися на фононах ґратки або плазмонах. Шлях, який він проходить (довжина термалізації), може сягати сотень нанометрів. Довжина термалізації електрона сильно залежить від його початкової кінетичної енергії та енергії фононів.

Моделюючи залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, ми вважали-

мо, що електрони, які після термалізації залишились в об'ємі наночастинок, утворюють люмінесцентні центри у збудженому стані, а електрони, що досягнули поверхні наночастинок, релаксують безвипромінювально. Тобто інтенсивність рентгенолюмінесценції визначатиметься часткою електронів, які внаслідок термалізації не досягнули меж наночастинок. Тоді для розрахунку інтенсивності рентгенолюмінесценції нам необхідно мати розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації. Оскільки довжина термалізації залежить від початкової кінетичної енергії, то для отримання останнього необхідно мати розподіл за кінетичними енергіями електронів після етапу помноження електронних збуджень перед етапом термалізації.

Для отримання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями візьмімо до уваги таке. Під час процесу електрон-електронного розсіювання первинний електрон витрачає свою енергію (E_0) на йонізацію вторинного електрона (E_{ion}), а залишок іде на кінетичну енергію розсіяного електрона (E_1) та на кінетичну енергію електрона, на якому відбулось розсіювання (E_2)

$$E_0 = E_{ion} + E_1 + E_2. \quad (1)$$

Енергія йонізації дорівнює E_g , якщо йонізований електрон перебував на вершині валентної зони. Але це не завжди так. Тому для наших розрахунків ми враховували густину станів валентної зони, і енергія йонізації складалася з E_g та E_v — енергія, що відповідає глибині, з якої був вибитий електрон у валентній зоні. Розподіл кінетичних енергій між розсіяним і розсіювальним електронами був випадковим, але з урахуванням густини станів у зоні провідності. Детальніше процес моделювання розподілу вторинних електронів за кінетичними енергіями описано в [9]. Для кристала YVO_4 отримано розподіл, зображений на рис. 4.

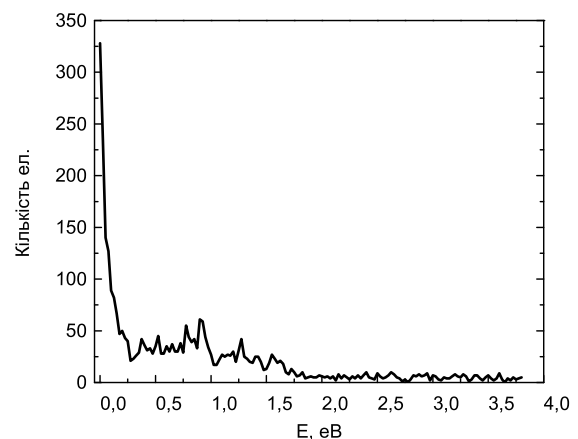


Рис. 4. Розподіл вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями.

Для розрахунку середньої довжини термалізації електронів із початковою кінетичною енергією E_0 використовували співвідношення, запропоноване в [10]:

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

де a_B — радіус Бора, $\tilde{\varepsilon}$ — ефективна діелектрична проникність $\left(\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right)$, m_e^* — ефективна маса електрона, m_0 — маса вільного електрона, $\hbar\Omega_{LO}$ — енергія оптичних фононів.

Формула (2) бере до уваги тільки одну гілку поздовжніх оптичних фононів з найбільшою енергією. У роботі [11] досліджено залежність довжини термалізації від енергії фононів і кількості їхніх гілок. Уста-

новлено, що визначальний вплив на процес термалізації електронів мають оптичні фонони з найбільшою енергією. Вважатимемо, що розсіювання на фононах закінчується, коли кінетична енергія електрона стає меншою за енергію поздовжніх оптичних фононів і електрони з такою енергією збуджують люмінесцентні центри.

Для співвідношення (2) використовували низку параметрів, які наведені в таблиці 1.

	E_g , eB	n	ε_∞	ε_{st}	$\tilde{\varepsilon}$	$\hbar\Omega_{LO}$, eB
YVO ₄ :Eu	3.8 [12]	1.99 [13]	3.96	11.7 [14]	6.08	0.1091 [15]

Таблиця 1. Параметри кристала YVO₄: E_g — ширина забороненої зони, n — показник заломлення, $\varepsilon_\infty = n^2$ — оптична діелектрична проникність, ε_{st} — статична діелектрична проникність, $\tilde{\varepsilon}$ — ефективна діелектрична проникність, $\hbar\Omega_{LO}$ — енергія поздовжніх оптичних фононів.

V. РОЗРАХУНОК ЗОННОЇ СТРУКТУРИ Й ЕФЕКТИВНИХ МАС ЕЛЕКТРОНІВ

Розрахунок зонної структури кристала YVO₄ виконували методом проєкційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [16]. Він поєднує риси псевдопотенціалу й методу приєднаних плоских хвиль. Хвильову функцію $|\psi_n\rangle$ отримують дією оператора

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \quad (3)$$

на псевдохвильову $|\tilde{\psi}_n\rangle$, тобто

$$|\psi_n(r)\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n(r)\rangle, \quad (4)$$

де $|\phi_i^a(r)\rangle$ та $|\tilde{\phi}_i^a(r)\rangle$ — атомні хвильова та псевдохвильова функції, відповідно, а $\langle \tilde{p}_i^a(r) |$ — функція проєктор. Підсумували в (3) за сферами приєднання, які пронумеровані індексом a , а індекс $i = n, l, m$ відповідає квантовим числам — головному, орбітальному й магнітному відповідно.

Стаціонарне рівняння Шредингера

$$H|\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle \varepsilon_n \quad (5)$$

з урахуванням (3) та (4) набуває вигляду:

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle \varepsilon_n, \quad (6)$$

у якому шуканий спектр електронів ε_n такий, як і в рівнянні (5).

Ідея методу PAW полягає в перетворенні рівняння Шредингера до такого рівняння, у якому невідомою

функцією стану є $|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Якщо ж вона знайдена, то за допомогою (3) отримуємо всеелектронну функцію стану $|\Psi_n\rangle$. Через останню знаходимо густину електронів та відповідний їй потенціал у гартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі PBE0 [17–21], згідно з якою обмінно-кореляційна енергія

$$E_{XC}^{PBE0}[\rho] = E_{XC}^{PBE0}[\rho] \alpha (E_X^{HF}[\Psi_{sel}] - E_X^{PBE}[\rho_{sel}]) \quad (7)$$

де PBE відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [16], а Ψ_{sel} і ρ_{sel} — хвильова функція й електронна густина обраних електронів відповідно [19–21]. Такими є електрони Y (4d) та V (3d).

Усі атомні функції, необхідні для побудови оператора τ (3), ми згенерували за допомогою програми AtomPAW [22]. Результати цієї програми отримані у вигляді файлів, які в наступних розрахунках були вхідними даними для програми ABINIT [23, 24]. Функції PAW ми отримали для таких валентних конфігурацій електронів: $\{4s^2 5s^2 4p^6 5p^0 4d^1\}$ для Y, $\{4s^2 4p^0 3d^3\}$ для V та $\{2s^2 2p^4\}$ для O, радіуси сфер приєднання яких r_{PAW} були 2.0, 1.9 та 1.1 атомних одиниць відповідно. Базис для розвинення хвильової функції налічував 18626 плоских хвиль і визначався максимальною кінетичною енергією $E_{cut} = 48.0$ Ry. Однак для густини електронів і потенціалу кристала використано значно більшу граничну енергію — 192 Ry. В ітераційний процес самоузгодженого розв'язання задачі про електронний енергетичний спектр включено 168 зон. Отримана електронна енергетична структура кристала YVO₄ зображена на рис. 5. Розраховали ефективні маси електронів у довільній енергетичній зоні за таким алгоритмом:

1. В околі точки згенеровано щільну тривимірну сітку точок (k_{ix}, k_{iy}, k_{iz}) , тобто масив $5 \times 5 \times 5$ зі 125 точок у зоні Бріллюена.
2. У цих точках отримано самоузгоджені власні значення енергії $E(k_{ix}, k_{iy}, k_{iz})$.
3. Решта значень енергії були наближені до тривимірних інтерполянтів $E(k_x, k_y, k_z)$ за допомогою бета-сплайнів [25]:

$$E(k_x, k_y, k_z) = \sum_{l=1}^{nz} \sum_{m=1}^{ny} \sum_{n=1}^{nx} c_{nml} B_{n,kx,tx}(k_y) B_{l,kz,tz}(k_z). \quad (8)$$

4. Далі розраховувались обернені ефективні маси

$$m_{ij}^{-1} = \frac{\partial^2}{\partial k_i \partial k_j} E(k_x, k_y, k_z). \quad (9)$$

Виявилось, що на дні зони провідності $m_{xx}^{-1} = 0.22879$, $m_{yy}^{-1} = 0.22879$, $m_{zz}^{-1} = 0.46162$, $m_{xy}^{-1} = 0.0000$, $m_{xz}^{-1} = 0.0010$, $m_{yz}^{-1} = 0.0010$. Отже, енергетичний спектр анізотропний, а недіагональні елементи матриці m_{ij}^{-1} є малими порівняно з діагональними m_{ii}^{-1} . Тому недіагональними елементами нехтували. Маючи діагональну матрицю m_{ii}^{-1} , отримуємо ефективні маси $m_{xx} = m_{yy} = 4.37086$, а $m_{zz} = 2.16630$. Значення m_{ii} отримано для 72 гілок електронного енергетичного спектра зони провідності і побудовано залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії (рис. 6). Оцінено, що середня ефективна маса електронів у зоні провідності в діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g становить $m^* = 1.5m_e$.

Для розрахунку довжини термалізації електронів із певною кінетичною енергією використовували середнє значення його ефективної маси під час термалізації. Наприклад, для електрона з початковою кінетичною енергією 2 еВ, який під час термалізації зменшує свою енергію до 0.1 еВ, брали середнє значення ефективної маси з діапазону [0.1; 2].

Співвідношення (2) дає оцінку середньої довжини термалізації електронів для певного значення кінетичної енергії. Щоб отримати розподіл електронів за довжинами термалізації, використали функцію нормального розподілу, як у роботі [11]:

$$f(r, l_{e,LO}^2(E_{e0})) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{e,LO}^3(E_{e0})} \times \exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{e,LO}^2(E_{e0})}\right). \quad (10)$$

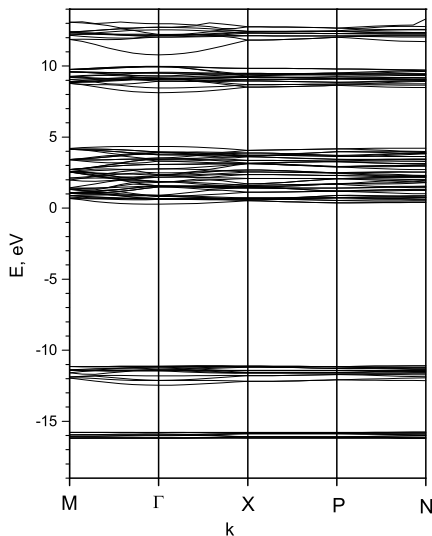


Рис. 5. Електронна енергетична структура кристала YVO_4 .

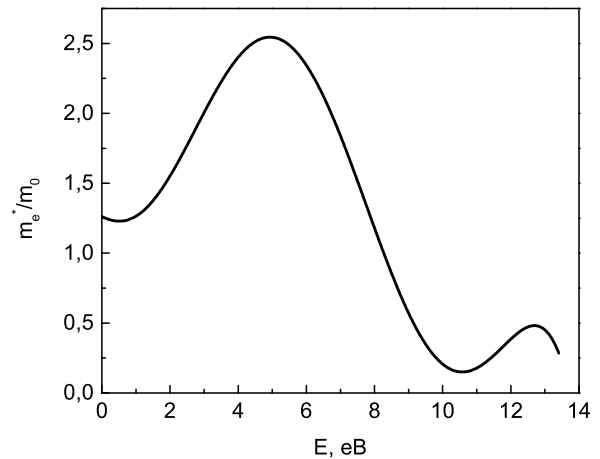


Рис. 6. Залежність ефективної маси електрона від його кінетичної енергії для кристала YVO_4 .

Розподіл усіх вторинних електронів із різними початковими кінетичними енергіями за довжинами термалізації (рис. 7) отримували інтегруванням добутку функцій (2) і (10) у діапазоні кінетичних енергій від 0 до E_g . Із розподілу випливає, що середня довжина термалізації вторинних електронів в YVO_4 становить близько 6 нм.

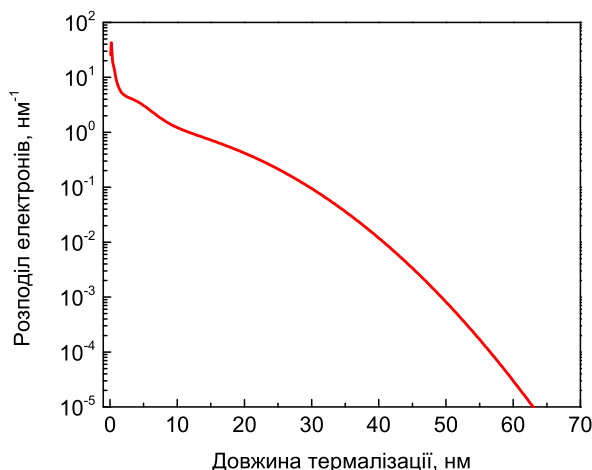


Рис. 7. Розподіл вторинних електронів зони провідності за довжиною термалізації.

Маючи розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації, можна розрахувати ймовірність того, що утворений вторинний електрон залишиться в об'ємі наночастинки.

VI. МОДЕЛЮВАННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ІНТЕНСИВНОСТІ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ВІД РОЗМІРУ НАНОЧАСТИНОК

Для обчислення залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок від їх розміру розраховували ймовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації вторинного електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R ($R > d$), враховуючи розподіл довжин термалізації для вторинних електронів. Співвідношення для $P(R, d)$ показано в роботі [26].

Маючи ймовірність $P(R, d)$ випромінювальної релаксації електрона, утвореного на відстані d від центра наночастинки радіуса R , можна розрахувати ймовірність випромінювання цілої наночастинки $P(R)$, проінтегрувавши функцію $P(R, d)$ за об'ємом наночастинки та поділивши на її об'єм:

$$P(R) = 3R^{-3} \int_0^R d^2 P(R, d) dd. \quad (11)$$

Отриману залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок показано на рис. 8. Для порівняння наведено аналогічні криві, одержані для деяких фосфатів та фторидів [9, 26].

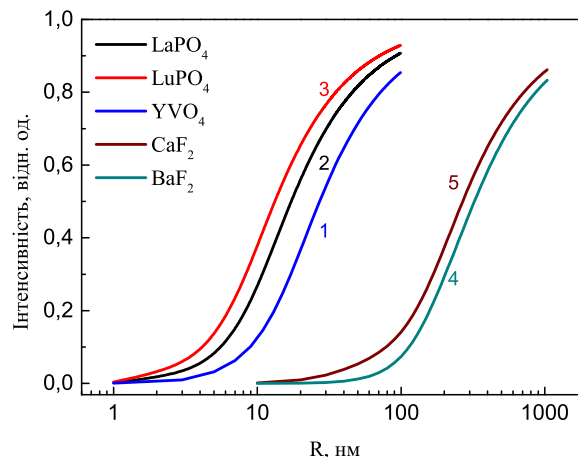


Рис. 8. Теоретична залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини термалізації: 1 — YVO_4 , 2 — $LaPO_4$, 3 — $LuPO_4$, 4 — BaF_2 , 5 — CaF_2 .

Як видно з рисунка, розміри наночастинок, для яких спостерігаємо різке зменшення інтенсивності рентгенолюмінесценції, у випадку YVO_4 значно менші, ніж розміри наночастинок фторидів, і близькі до розмірів наночастинок фосфатів. Це вказує на те, що YVO_4 можна розглядати як перспективний матеріал для отримання якнайменших наночастинок, які ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію.

Оцінімо найменший розмір наночастинок $YVO_4:Eu$, які можна розглядати для практичного використання як наносцинтилятори. Вважатимемо, що мінімальний прийнятний розмір відповідає такому, для якого інтенсивність рентгенолюмінесценції є меншою за інтенсивність відповідного об'ємного зразка удвічі. Як видно з рис. 5, такий розмір становить близько 27 нм.

Оцінений мінімальний розмір наночастинок $YVO_4:Eu$, які ще мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію, є досить малим. Він значно менший за довжину хвилі, що мінімізує процеси розсіювання світла, і дає змогу створити на їхній основі прозорі композитні полімер-неорганічні матеріали для реєстрації рентгенівського випромінювання. Це дозволяє пропонувати наночастинок $YVO_4:Eu$ як компонент об'ємних сцинтиляторів, зокрема як наповнення для полімерних матриць з метою збільшення їхньої поглинальної здатності рентгенівського випромінювання.

ВИСНОВКИ

1. Отримані експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції наночастинок $YVO_4:Eu$ від їхнього розміру в діапазоні середніх розмі-

рів від 8 до 16 нм дозволяють розділити втрати енергії збудження в малих наночастинках на такі, що виникають в результаті гасіння люмінесцентних центрів унаслідок їхньої взаємодії з приповерхневими дефектами та в результаті втрат на етапі міграції електронних збуджень.

- Для отримання якісної залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції в широкому інтервалі розмірів наночастинок запропоновано методіку моделювання, яка враховує залежність ефективної маси електронів від їхньої кінетичної енергії. Оцінене значення середньої ефективної маси для електронів зони провідності з кінетичною енергією в діапазоні $[0, E_g]$ становить

$1,5m_e$. Отримано розподіл вторинних електронів за довжинами термалізації, із якого оцінено, що їхня середня довжина термалізації в YVO_4 становить близько 6 нм.

- Розрахована теоретична залежність рентгенолюмінесценції від розміру наночастинок, яка враховує втрати енергії збудження на етапі міграції вільних носіїв заряду, дала змогу оцінити мінімальні теоретичні розміри наночастинок $YVO_4:Eu$, які при цьому мають інтенсивну рентгенолюмінесценцію, як 27 нм. Оцінений розмір дозволяє пропонувати наночастинки $YVO_4:Eu$ як компоненти композитного полімер-неорганічного скінтіляційного матеріалу.

[1] V. V. Vistovsky *et al.*, J. Appl. Phys. **112**, 024325 (2012).
 [2] V. V. Vistovsky *et al.*, J. Appl. Phys. **114**, 194306 (2013).
 [3] T. Demkiv *et al.*, J. Lumin. **190**, 10 (2017).
 [4] T. S. Malyy *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 224305 (2013).
 [5] V. Vistovsky *et al.*, J. Lumin. **179**, 527 (2016).
 [6] V. V. Vistovsky, A. V. Zhyshkovych, O. O. Halyatkin, J. Appl. Phys. **5**, 054308 (2014).
 [7] C. Brecher *et al.*, Phys. Rev. **155**, 178 (1967).
 [8] C. Hsu, R.C. Powell, J. Lumin **10**, 273 (1975).
 [9] V. Vistovsky *et al.*, Radiat. Meas. **90**, 174 (2016)
 [10] A. N. Vasil'ev, A. V. Gektin, IEEE Trans. Nucl. Sci. **61**, 235 (2014).
 [11] R. Kirkin, V. V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev, IEEE Trans. Nucl. Sci. **59**, 2057 (2012).
 [12] L. Shirmanea, C. Feldmann, V. Pankratov, Physica B **504**, 80 (2017).
 [13] J. D. Kingsley, G. W. Ludwig, J. Appl. Phys. **41**, 370 (1970).
 [14] tt
<http://www.surfacenet.de/yttrium-vanadate-yvo4.html>.
 [15] K. Mahata *et al.*, Sci. Rep. **6**, 36342 (2016).
 [16] P. E. Blochl, Phys. Rev. **50**, 17953 (1994).
 [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
 [18] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1999).
 [19] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, W. E. Pickett, Phys. Status Solidi **243**, 563 (2006).
 [20] E. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, Phys. Rev. **74**, 155108 (2006).
 [21] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, Phys. Rev. **80**, 235109 (2009).
 [22] A. R. Tackett, N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, Comp. Phys. Commun. **135**, 348 (2001).
 [23] Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Computer Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
 [24] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, Computer Phys. Comm. **205**, 106 (2016).
 [25] Carl de Boor, *A Practical Guide to Spline (Applied Mathematical Sciences, Vol. 27)* (Springer, New York, 1978).
 [26] В. В. Вістовський *та ін.*, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. **50**, 48 (2015).

THE INFLUENCE OF NANOPARTICLE SIZES ON THE X-RAY EXCITED LUMINESCENCE INTENSITY IN $YVO_4:Eu$

M. Chylii¹, T. Malyy¹, T. Demkiv¹, Y. Chornodolskyi¹, A. Vas'kiv¹, S. Syrotyuk², V. Vistovsky¹, A. Voloshinovskii¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyryla i Mefodiya St., Lviv, 79005, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera St., Lviv, 79013, Ukraine

e-mail: max.chyliij@gmail.com

The experimental dependence of the luminescence intensity of $YVO_4:Eu$ nanoparticles on their size in the range from 8 to 16 nm is studied. It has been shown that the decrease of the X-ray excited luminescence intensity with the decreasing size of the nanoparticle is caused both by quenching resulting from the interaction of luminescent centres with surface defects and by losses of excitation energy at the stage of thermalisation. A method of calculating the dependence of the X-ray excited luminescence intensity on the nanoparticle size is proposed based on the assumption that only the charge carriers not reaching the near-surface layer of particle after the thermalization process give contribution to the recombination luminescence. The length of thermalisation was calculated taking into account the dependence of the effective mass of electrons on their kinetic energy. The average value of the effective mass of electrons in the conduction band with the kinetic energy in the range $[0, E_g]$ is estimated to be

$1,5m_e$. The distribution of secondary electrons by the thermalisation lengths for YVO_4 is obtained and its average value is estimated to be 6 nm. The minimum size of YVO_4 nanoparticles possessing the intensity of X-ray excited luminescence approximately twice smaller comparing to the bulk crystal is theoretically estimated to be 27 nm. This value is significantly smaller than any visible light wavelengths that minimize all processes of light scattering and it gives an opportunity to create composite polymer-inorganic materials based on these nanoparticles for X-ray registration.