

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

«Допущено до захисту»

В.о. зав. Кафедри фізики

кристалів: академік НАН України

д.-р т. наук, проф

Гриньов Б.В. _____

14 червня 2025 р

Оцінка «» _____»

Голова ЕК:

член-коресподент НАН України,

д-р фіз-мат. наук

Сорокін О.В. _____

19 червня 2025

Левенець Тетяна Олександрівна

**«Дослідження люмінесцентних характеристик органічних
монокристалів п-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-
дифеніл-1,3-бутадієну»**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітньо-кваліфікаційного рівня
«Бакалавр» за напрямком підготовки
104 – «фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма
«фізика»

()

Науковий керівник – доцент кафедри
фізики кристалів, канд. фіз-мат. н.,
В. Богданов

()

Консультант – зав. від. ІСМА
НАНУ, к.т.н., с.д. А. Креч

()

Харків – 2025

АНОТАЦІЯ

У роботі проведено вирощування органічних монокристалів п-терфенілу активовані різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну методом Бріджмена-Стокбаргера. Визначення концентрації активатора вздовж вирощеної монокристалічної булі, та продемонстровано розподіл добавки за умов різної концентрації активатора. Дослідження спектрів люмінесценції вирощених монокристалів. Результати дослідження люмінесценції монокристалів п-терфенілу, активованих різними концентраціями 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну, дають змогу встановити оптимальну концентрацію активатора під час вирощування кристалів для цілеспрямованого регулювання їх спектральних характеристик.

ABSTRACT

The study involved the growth of organic single crystals of p-terphenyl activated with varying concentrations of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene using the Bridgman-Stockbarger method. The concentration of the activator along the grown single-crystal boule was determined, and the distribution of the dopant under different activator concentrations was demonstrated. The luminescence spectra of the grown single crystals were investigated. The results of the luminescence studies of p-terphenyl single crystals activated with various concentrations of 1,4-diphenyl-1,3-butadiene allow for determining the optimal activator concentration during crystal growth for targeted tuning of their spectral characteristics.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1 Сцинтиляція	7
1.2 Органічні та неорганічні сцинтилятори: загальні властивості.....	8
1.3. Переваги та недоліки сцинтиляторів, їх застосування.....	10
1.4. Структура та оптичні характеристики <i>n</i> -терфенілу	12
1.5 Методи вирощування монокристалів	14
1.5.1. Метод Чохральського	15
1.5.2. Метод Бріджмена-Стокбаргера	17
1.5.3. Метод вирощування монокристалу з розчину	19
1.6. Методи очистки сировини	20
1.6.1. Перекристалізація	20
1.6.2. Метод зонної плавки.....	22
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	24
2.1. Очистка сировини та вирощування активованих монокристалів <i>n</i> - терфенілу	24
2.2. Метод газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС)	27
2.3. Методика вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції органічних сцинтиляторів	28
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
3.1. Дослідження концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в об'ємі кристалу <i>n</i> - терфенілу.....	30

3.2. Дослідження люмінесценції вирощених монокристалів в залежності від концентрації ДФБ в монокристалі <i>n</i> -терфенілу.....	31
ВИСНОВКИ.....	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	39

ВСТУП

Сцинтилятори використовуються в багатьох галузях науки та техніки, зокрема в медичних візуалізаційних пристроях у таких технологіях, як гамма-камери, однофотонна емісійна комп'ютерна томографія (SPECT), позитронно-емісійна томографія (PET) та рентгенівсько-індукована фотодинамічна терапія (X-PDT) [1-3] та інтраопераційна візуалізація, що забезпечує проведення хірургічних процедур під радіонавігаційним контролем [4]. У сфері національної безпеки сцинтилятори використовуються для контролю на прикордонних пунктах пропуску, таких як аеропорти та морські порти, під час огляду багажу, вантажів і транспортних засобів з метою запобігання незаконному перевезенню, прихованій зброї, заборонених і подільних матеріалів. В промислових застосуваннях сцинтилятори використовуються для неруйнівного контролю конструкцій, таких як лопаті турбін літаків, нафтові труби та бетонні балки, з метою оцінки їхньої цілісності за допомогою методів, зокрема рентгенівської комп'ютерної томографії. Ця технологія дозволяє отримувати високоякісні томографічні зображення конструкцій та виявляти внутрішні дефекти, такі як порожнечі та тріщини [5, 6]. У моніторингу навколишнього середовища сцинтилятори використовуються як дозиметри для оцінки ризику, пов'язаного з природними або штучними радіонуклідами, а також для визначення типу та рівня їхньої активності. Нарешті, у космічних місіях γ -детектори застосовуються для виявлення космічних променів та гамма-сплесків [7].

Метою роботи є дослідження сцинтиляційних характеристик вирощених органічних монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну.

Для досягнення мети роботи необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Виростити органічні монокристали *n*-терфенілу з додаванням різної концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну.

2. Встановити концентрацію 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в об'ємі монокристалу.

3. Дослідити люмінесценцію вирощених монокристалів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Сцинтиляція

Сцинтиляція це процес перетворення іонізуючого випромінювання, заряджених та нейтральних частинок, наприклад, α -, β -, γ -випромінювання, рентгенівських променів, електронів, нейтронів у світло. Отже, сцинтиляторами називають матеріали, в яких під дією іонізуючих випромінювань виникають світлові спалахи.

Механізм сцинтиляції – це багатостадійний процес, в основі якого лежить три основні процеси [8]. Три ключові стадії, що визначають процес випромінювання під час сцинтиляційної події, включають:

А) Конверсія (conversion) – поглинання високоенергетичної частинки та перетворення її енергії на збудження електронів у матеріалі сцинтилятора;

Б) Передача або транспорт енергії (energy transfer or transport) – перенесення енергії збудження всередині кристалічної ґратки до центрів випромінювання;

В) Рекомбінація та випромінювання люмінесценції (recombination and luminescence emission) – процес, під час якого електрони та дірки рекомбінують на центрах люмінесценції, випускаючи фотони в ультрафіолетовому, видимому або близькому інфрачервоному діапазоні, як показано на Рисунку 1.1. [9]

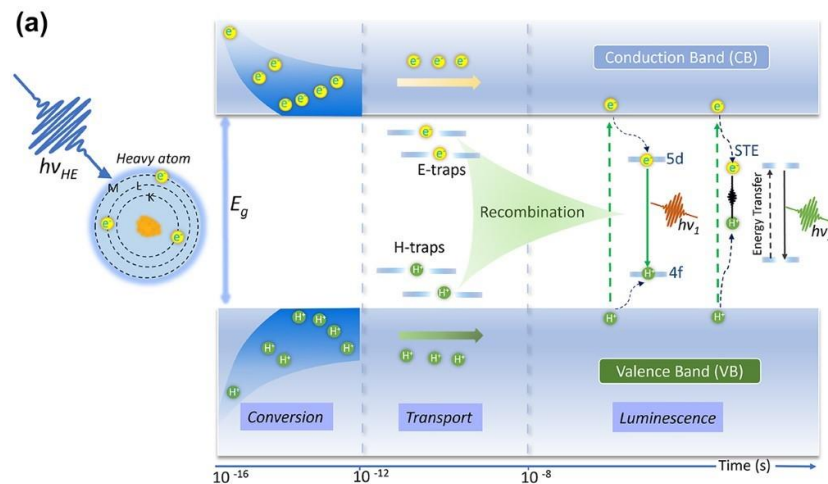


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення трьох стадій, що визначають процес випромінювання під час сцинтиляційної події: 1) конверсія, 2) транспорт енергії, 3) рекомбінація та випромінювання люмінесценції.

Сцинтиляційні матеріали можуть бути у формі газів, твердих та рідких тіл, а також поділятися на органічні та неорганічні.

1.2 Органічні та неорганічні сцинтилятори: загальні властивості

Відомо два типи сцинтиляторів – органічні та неорганічні. Неорганічні сцинтилятори – це найчастіше неорганічні монокристали, що мають здатність випромінювати світло при поглинанні енергії іонізуючого випромінювання. Органічні сцинтилятори - це ароматичні сполуки з плоскими молекулами, побудованими зазвичай з конденсованих або пов'язаних бензольних кілець. Дуже важливою властивістю їх молекулярної структури є наявність подвійних зв'язків, що ґрунтуються на зв'язках між насиченими атомами вуглецю. Органічні сцинтиляційні речовини відомі завдяки своїм високим радіолюмінісцентним якостям [10, 11]. До теперішнього часу найбільш популярними формами органічних сцинтиляторів в якості детектора іонізуючого випромінювання є монокристалічні, рідкі та пластмасові детектори. [12]

Рисунок 1.2 демонструє приклади органічних та молекулярних наноструктур (бензол-1,3,5-трисбензоат, ВТВ), неорганічних наноструктур, таких як наночастинки, леговані рідкісноземельними елементами, та повністю неорганічних перовскітів [9].

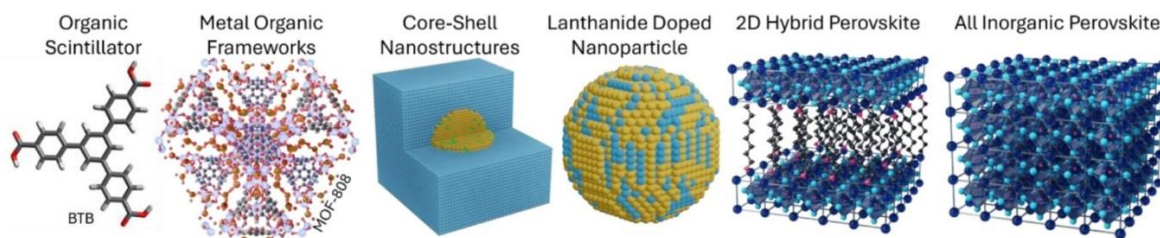


Рисунок 1.2 – Схеми різних наносцинтиляційних будівельних блоків, зокрема, але не обмежуючись такими: органічні сцинтилятори (ВТВ), Метало-органічні каркаси (MOF-808 на основі цирконію), Наночастинки, леговані рідкісноземельними елементами, ядро-оболонкові наноструктури на основі оксидів та сульфідів, 2D-гібридні перовськіти та повністю неорганічні перовськіти.

Органічні монокристали – це певні молекулярні системи, складові яких зв’язані між собою силами Ван-дер-Вальса. Найчастіше використовують однокомпонентні, рідше двокомпонентні органічні монокристалічні сцинтилятори. Леговані монокристалічні сцинтилятори (наприклад, *n*-терфеніл з додаванням 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну) є кристалічними розчинами заміщення [12]. Дані сцинтилятори набули широкої популярності завдяки високим сцинтиляційним характеристикам.

Пластмасові сцинтилятори – це твердий аморфний розчин макромолекул основної речовини та молекул люмінесцентної добавки. Отримання цього виду сцинтиляторів проводиться через процес полімеризації, внаслідок чого виникають макромолекули, які складаються з окремих мономерних ланок [13].

Рідкі сцинтилятори – це розчини сцинтилюючої речовини в органічній рідині. При створенні рідких сцинтиляторів як розчинників найчастіше використовують толуол, ксилол, α -метилнафталін, а в якості люмінесцентної

добавки – *n*-терфеніл, дифенілоксазол, 2-(1-нафтил)-5-фенілоксазол, 2-феніл-5(4-біфеніл)-1,3,4-оксадіазол. У рідинах тепловий рух реалізується у вигляді безперервного комбінування коливального і трансляційного руху молекул.

Основними типами гетероструктурованих сцинтиляторів, виконаних на основі органічних монокристалічних гранул є полікристалічні та композиційні сцинтилятори. Для обох видів гранул доцільніше всього отримати через подрібнення вихідного монокристалу або кристалічного злитку (булі), отриманого зонним плавленням вихідної сировини, під шаром рідкого азоту [14]. Такий метод дозволяє здійснити розтріскування по вже наявним в початковому злитку дефектами. Криогенне подрібнення призводить до появи гранул різних розмірів. Набір каліброваних сит дозволяє відокремити з вихідної гами потрібну. Щоб отримати полікристалічні сцинтилятори ці гранули з'єднують шляхом холодного чи гарячого пресування [14]. Але щоб отримати композиційні сцинтилятори потрібно вводити дані гранули у несцинтилюючу матрицю – найчастіше прозору гель-композицію [15]. В цілому, такі гетероструктуровані органічні сцинтилятори представляють собою відносно новий тип детекторів.

1.3. Переваги та недоліки сцинтиляторів, їх застосування

Органічні сцинтилятори, завдяки низькій атомній масі та, як наслідок, невисокій ймовірності зворотного розсіювання зареєстрованих заряджених частинок, є ефективними сцинтиляційними матеріалами для створення детекторів короткопробіжних випромінювань, на відміну від неорганічних сцинтиляторів. Такі випромінювання є одними з найнебезпечніших для людського організму [16-21]. Мала щільність та ефективний малий атомний номер елементів – складових органічних сцинтиляторів, роблять органічні детектори менш чутливими, ніж неорганічні сцинтилятори при реєстрації фотонів рентгенівського та гамма-випромінювання. Дана особливість іноді застосовується для розробки комбінованих детекторів з роздільною реєстрацією короткопробіжних заряджених частинок та фотонів гамма-випромінювання [22, 23].

Певні недоліки “класичних” сцинтиляторів (наведені в роботі [12]):

- монокристалічні сцинтилятори досить крихкі, мають обмежену площу реєстрації у зв’язку з технологією їх отримання, вимагають проведення тривалої та затратної стадії вирощування досконалого монокристалу, та подальшої механічної обробки отриманого злитку із виникненням відходів цієї обробки;
- рідкі детектори зберігаються у крихких скляних ампулах, при цьому більшість розчинників для органічних люмінофорів є легкозаймистими.

Перше помітне використання сцинтиляційних пристроїв датується 1903 роком, коли Крукс і Резерфорд застосували активованій сріблом сульфід цинку ($ZnS:Ag$) для виявлення люмінесцентних «спалахів світла», спричинених невидимим α -випромінюванням під час знаменитого експерименту Резерфорда з золотою фольгою. Вони використовували простий пристрій, який назвали «спінтарископ» — комбінацію екрана з ZnS та мікроскопа, що дозволяла спостерігати сцинтиляційне світло, яке виникало під час взаємодії α -частинок із сульфідом цинку [24-26].

Сьогодні явище сцинтиляції є основою багатьох технологій, включаючи діагностичну медичну візуалізацію, променеву терапію, системи безпеки, моніторинг радіації в довкіллі, астрофізику високих енергій та міжпланетні космічні місії. Сцинтилятори також відіграють важливу роль у біовізуалізації та біомедицині. Для того, щоб підвищити ефективність виявлення високоенергетичних фотонів, включення елементів важких металів у вигляді металоорганічних сполук у пластикові сцинтилятори є ефективним методом. Такий підхід вирішує проблеми низької густини та низького ефективного атомного числа пластикових сцинтиляторів, які є основними обмеженнями гамма-спектрометрії. Нещодавно деяким авторам (французькій групі) вдалося виготовити пластикові сцинтилятори з подвійним завантаженням для підвищення чутливості до гамма-випромінювання [27]. Виробництво детекторів високоенергетичних рентгенівських променів з відмінними часовими характеристиками

обмежується часом відгуку сцинтиляторів. Одним з ключових компонентів для досягнення таких властивостей є детектор з дуже коротким часом відгуку. Саме це робить пластикові сцинтилятори привабливими, оскільки їхні часові константи затухання можна налаштувати на наносекунди або навіть менше, і вони є одними з найшвидших сцинтиляційних матеріалів. Протягом тривалого часу відкриття нових сцинтиляторів було більше результатом випадкових знахідок, ніж наслідком глибокого розуміння механізмів, що лежать в основі сцинтиляційного процесу. Однак ця ситуація кардинально змінилася з 1990-х років через зростаючий попит на сцинтилятори з покращеними характеристиками для великих експериментів з фізики частинок, а також для медичної візуалізації.

На сьогодні стало можливим проектувати сцинтилятор для конкретного застосування. Можна регулювати ширину забороненої зони, точно налаштовувати енергетичні рівні пасток та їхню концентрацію, а також послаблювати або, навпаки, підсилювати їхній вплив за допомогою цілеспрямованого легування для оптимізації характеристик сцинтилятора.

У світі існує досить велика кількість органічних сцинтилюючих речовин, проте практичне застосування переважно набули такі речовини як транс-стильбен (далі – стильбен, хімічна формула $C_{14}H_{12}$), *пара*-терфеніл (далі – *n*-терфеніл, $C_{18}H_{14}$) та антрацен ($C_{14}H_{10}$) [28, 29].

1.4. Структура та оптичні характеристики *n*-терфенілу

Одним із найбільш стабільних і радіаційно-стійких детекторів на основі органічних монокристалів є монокристали *n*-терфеніла, активовані 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном (або скорочено ДФБ) [30].

Протягом тривалого часу монокристали *n*-терфенілу відомі як матеріал для детекторів іонізуючого випромінювання. Це один із найбільш стабільних і радіаційно-стійких органічних кристалів. Водночас світловий вихід *n*-терфенілу становить приблизно 30% від світлового виходу антрацену, що є причиною його рідкісного використання в сцинтиляційній техніці [28]. Додавання 0,1% від загальної маси 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну (гостьові

молекули) у *n*-терфеніл (хост-молекули) у розплавленому стані підвищує світловий вихід монокристалічного сцинтилятора до 130% відносно антраценових [31]. Леговані монокристалічні сцинтилятори (наприклад *n*-терфеніл із додаванням 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну) є кристалічними розчинами заміщення. Монокристалічні органічні сцинтилятори набули широкої популярності завдяки своїм високим сцинтиляційним здібностям [32, 33].

У табл. 1.1 наведено довжини хвиль максимумів радіолюмінесценції λ_{max} органічних монокристалів та їх абсолютний світловий вихід.

Таблиця 1.1 – Значення λ_{max} та абсолютні світлові виходи органічних монокристалів

Сцинтиляційний матеріал	λ_{max} , нм [34]	Абсолютний світловий вихід, фотонів/МеВ [35]
Стильбен	400	14 700
<i>n</i> -Терфеніл	396	17 000
<i>n</i> -Терфеніл + 0,1мас.% 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну	430	24 900
Антрацен	458	29 000

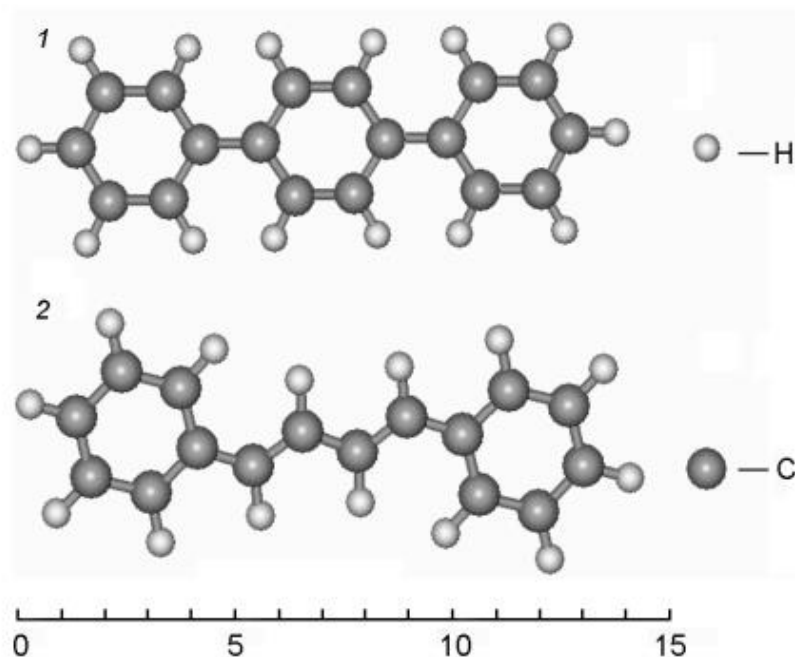


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення молекул *n*-трифенілу та 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну; відстані вказані в нанометрах (нм). [30]

n-Терфеніл є органічним матеріалом з відносно високою температурою плавлення. Він також слабо розчиняється у більшості органічних розчинників при кімнатній температурі.

1.5 Методи вирощування монокристалів

Сфера росту кристалів має три основні галузі [36]:

- 1) Теоретичні дослідження – зародження, динаміка росту та обчислення, тощо.
- 2) Зростання об'ємних, тонкоплівкових і волокнистих кристалів – елементи, неорганічні, органічні та біологічні матеріали.
- 3) Характеристика кристалів – склад, дефекти та фізичні/хімічні властивості.

Існує багато методів вирощування кристалів, які загалом поділяють на три основні групи: ріст з розплаву [36], ріст з розчину [37] та ріст з парової фази [38].

1.5.1. Метод Чохральського

За свідченням сучасних дослідників, Ян Чохральський, який працював в Берліні в лабораторії матеріалознавства компанії Allegmenete Electricitats-Gesellschaft, відкрив свій метод в 1916 році, коли впустив ручку в тигель з розплавленим оловом. Витягнувши ручку з тигля, він виявив, що вслід за пером тягнеться нитка застиглому олова, а нитка, що утворюється має монокристалічну структуру. Відома стаття Яна Чохральського [39] стосується вимірювання швидкості кристалізації металів (Sn, Pb, Zn). Вона написана німецькою мовою та має назву «Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle» («Новий метод вимірювання швидкості кристалізації металів»). Його фундаментальна праця з дослідження металевих монокристалів і швидкостей їх росту була подана до журналу *Zeitschrift für physikalische Chemie* у серпні 1916 року, але опублікована лише через два роки [39].

Ця стаття була рідкісним прикладом точності та конкретності у викладі наукових досягнень. Усього на трьох сторінках автор представив свої нові відкриття: опис методу витягування металевих монокристалів, дослідження їх швидкості росту, а також вплив йонних домішок, що сприяють зародженню кристалів. Метод був випробуваний на трьох металах: Sn, Pb і Zn.

З того часу цей метод став найважливішою технологією для виробництва об'ємних монокристалів, особливо напівпровідникових та оптичних кристалів для електронної та оптичної промисловості.

Принцип техніки Чохральського представлено схематично на рисунку 1.4.

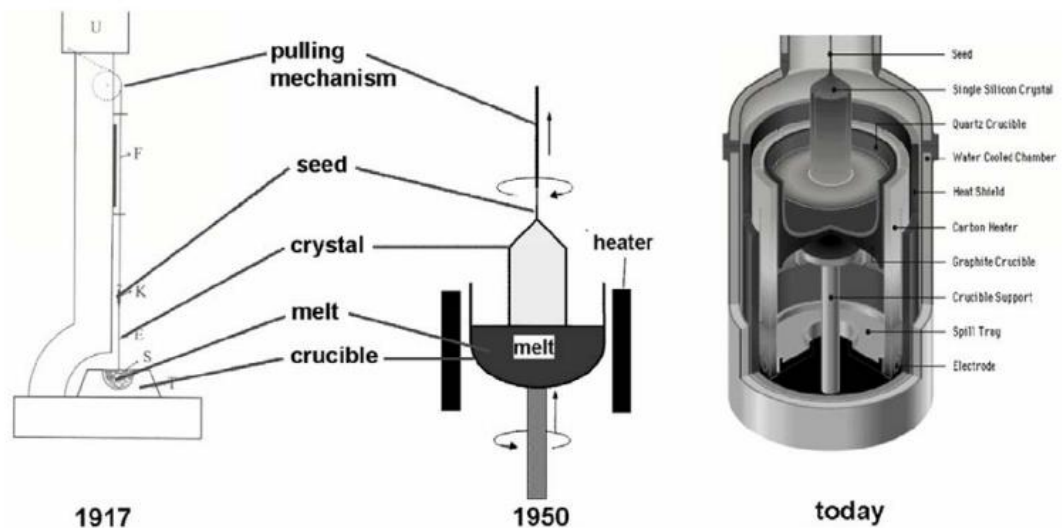


Рисунок 1.4 – Принцип техніки Чохральського (Cz): за Яном Чохральським, 1917р. [39] (ліворуч), Тілом і Літглом, 1950 р. [40] (посередині) і сьогодні (справа).

У методі Чохральського температура розплаву залишається постійною. Затравка, опущена в розплав, змочується розплавом і підіймається над його поверхнею з прилиплим до неї розплавом зі швидкістю 1-40 мм/год, що не перевищує лінійну швидкість кристалізації і розплав кристалізується на межі контакту із затравкою, утворюючи нову частину кристала. Діаметр кристала контролюється шляхом регулювання потужності нагрівання (грубе налаштування), швидкості витягування (точне налаштування) та швидкості обертання кристала.

Перевагою даного методу є відсутність прямого контакту між кристалом та стінками тигля, тому він зручний для вирощування монокристалів речовин, які мають великий стрибок об'єму при затвердінні, тому що кристал зростає не в розплаві, а над ним.

Хоча опис методу вирощування за Чохральським звучить досить просто, його практичне застосування вимагає величезної кількості складних технічних деталей і спеціальних знань для отримання великих монокристалів з високою досконалістю та однорідністю, необхідних для промислових застосувань. Насправді успішне використання методу Чохральського

передбачає врахування широкого спектру фізико-хімічних взаємозв'язків і проблем, починаючи з фундаментальних аспектів, таких як фазові діаграми, кінетика на межі поділу, тепло- та масоперенесення, а також комп'ютерне моделювання та стратегії оптимізації процесу [41].

Як висновок даного методу можна скласти переваги та недоліки.

Переваги:

- Ріст з вільної поверхні,
- Вирощування великих орієнтованих монокристалів
- Зручний контроль хімічного складу
- Контроль атмосфери

Недоліки:

- Високий тиск парів матеріалів
- Інкапсуляція рідкої фази
- Можливе забруднення розплаву тиглем
- Відсутність відтворюваності форми кристала

1.5.2. Метод Бріджмена-Стокбаргера

В обох методах Бріджмена і Стокбаргера полікристалічний матеріал нагрівається вище точки плавлення в гарячій зоні печі. Кристали можуть вирощуватися як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках. Різниця між методами полягає в їхніх трохі різних системах охолодження. Метод Стокбаргера дозволяє краще контролювати температуру на межі розплав/кристал. Насправді метод Стокбаргера є модифікацією методу Бріджмена [42]. Рисунок 5 ілюструє динамічне вертикальне вирощування монокристала.

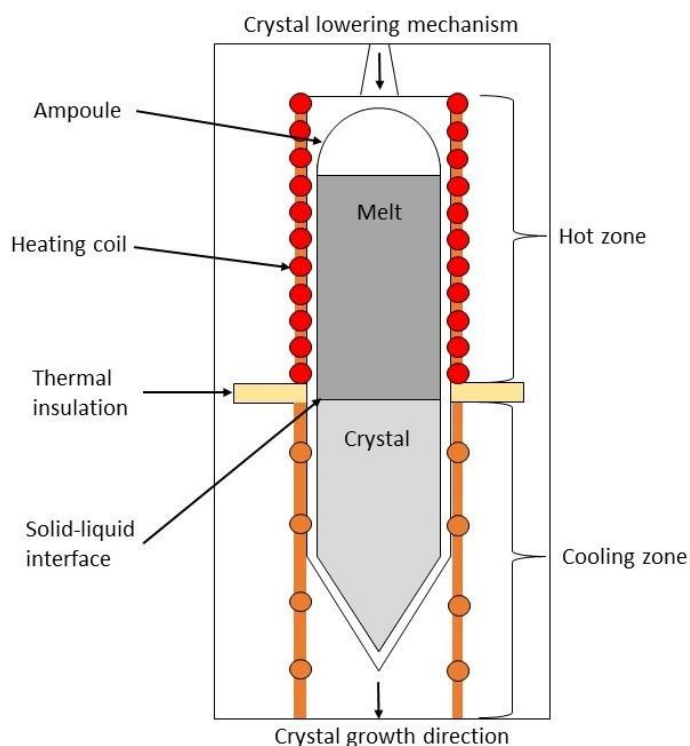


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення процесу Бріджмена-Стокбаргера. (Рисунок: Heidi Vehviläinen).

Метод Бріджмена-Стокбаргера (також називається метод спрямованої кристалізації) передбачає переміщення тигля з розплавом у трубчасту електричну піч (іноді піч піднімається, а пробірка залишається нерухливою). Переміщення тигля або печі відбувається за допомогою електромотора/годинникового механізму.

Процесія методу: тигель, що має конічне дно (якщо кристалізація йде без затравки), розплавом розміщують у центральну частину печі, спіраль якої намотана нерівномірно так, що в середині печі область є з більшою температурою, ніж внизу або вгорі. По мірі переміщення тигля з однієї зони в іншу у вершині конуса виникають декілька кристалів-затравок. Але, незважаючи на кількість кристалів-затравок, розвивається тільки один зародок, вісь росту якого паралельна утворюючій тигля. Ріст інших зародків пригнічується, тому виростає тільки один кристал. Використання затравки дозволяє вирощувати кристал необхідної орієнтації [43]. Метод Бріджмена-

Стокбаргера часто використовується для вирощування великих монокристалів.

Як висновок можна скласти переваги та недоліки методу Бріджмена-Стокбаргера:

Переваги:

- Проста техніка
- Контроль тиску пари
- Контейнери можна відкачувати та запаювати
- Контроль форми та розміру кристала
- Стабілізація термічних градієнтів.

Недоліки:

- Обмеження росту кристала стінками ампули
- Складність підготовки ампул та затравки
- Виникнення внутрішніх напружень

1.5.3. Метод вирощування монокристалу з розчину

Кристалізація з розчину є важливою стратегією для вирощування монокристалів полімерів [44, 45]

Завдяки дослідженням, заснованим на теоретичних міркуваннях та практичних експериментах, у дослідженні [46] було доведено можливість отримання монокристалів за допомогою методу динамічної рідкої фази. Дане дослідження стосувалось теми, що тверді частинки зазнають сил опору в рідині, тобто дозволяє їм залишатись у зваженому стані. Запропонований метод успішно долає обмеження традиційних статичних методів росту в розчині.

На відміну від кристалізації з розплаву, яка відбувається внаслідок переохолодження, кристалізація з розчину зумовлена процесом пересичення. Водночас умови зародження кристалів у розчині також залежать від фазового розподілу. Молекулярне моделювання розчинної системи показує, що після фазового розділення швидкість зародження кристалів прискорюється, а сама

кристалізація відбувається за вищих температур. Келлер отримав полімерні монокристали, вирощені з розчину, у 1957 та 1958 роках [47]. Досліджено, що тип монокристала залежить не лише від температури розчину під час кристалізації, а й від початкової температури розчину перед його охолодженням [48]. У 1970 році Патель дослідив ріст монокристалів із розчину. Ізотермічна кристалізація полімерів у розчині проводилася на підкладці шляхом випаровування розчинника в газовому середовищі того ж розчинника. Було отримано монокристали поліетилену, поліпропілену (PP), іPB-1, поліакрилонітрилу (PAN) та триацетату целюлози (TCA).

Змінюючи температуру розчину та концентрацію цих полімерів, дослідники встановили, що на різних стадіях росту кристалів проявляються різні особливості їхнього росту [49].

З головних недоліків це неможливість вирощування монокристалів великих розмірів.

1.6. Методи очистки сировини

1.6.1. Перекристалізація

Перекристалізація – це метод, який є найзручніший для твердих сполук за кімнатної температури. Перша частина експерименту передбачає проведення тестів на розчинність для відомих сполук. Пізніше такі тести на розчинність будуть використовуватися для підбору відповідного розчинника для перекристалізації невідомої сполуки.

Зазвичай сполука демонструє одну з трьох загальних поведінок розчинності:

- сполука має високу розчинність як у гарячому, так і в холодному розчиннику (зелений);
- сполука має низьку розчинність як у гарячому, так і в холодному розчиннику (фіолетовий);
- сполука має високу розчинність у гарячому розчиннику та низьку розчинність у холодному розчиннику (червоний).

Розчинники, що демонструють першу або другу поведінку, не підходять для перекристалізації сполуки. Розчинник, що проявляє третю поведінку – тобто високу розчинність за високих температур, обмежену розчинність за кімнатної температури та низьку розчинність (або нерозчинність) за знижених температур – є придатним для використання як розчинник для перекристалізації [50]. Спочатку проводять тести на розчинність, щоб обрати відповідний розчинник (висока розчинність у гарячому розчиннику, низька – у холодному). Далі домішки видаляють таким чином: сполуку разом з розчинними домішками розчиняють у мінімальній кількості розчинника при температурі близькій до точки кипіння або на межі кипіння. Потім розчин охолоджується повільно. У процесі охолодження розчинність сполуки (та розчинних домішок) зменшується, розчин починає кристалізуватись. Утворення кристалів – це складний процес, який зазвичай виключає сторонні молекули, утворюються лише кристали бажаної сполуки. Остаточне промивання мінімальною кількістю крижаного розчинника, а потім його видалення очищує поверхню кристалів від залишкових розчинних домішок. Після випаровування розчинника має залишитись чистий кристал. На практиці під час перекристалізації використовується один і той самий розчинник на всіх етапах, а домішки видаляються поступово, одна за одною. Важливо зазначити, що при будь-якій перекристалізації частина бажаного продукту втрачається, тому вихід завжди буде меншим за 100%. Це відбувається через те, що навіть за нижчих температур сполука має певну розчинність у розчиннику для перекристалізації і, таким чином, частково втрачається разом із розчинником і розчинними домішками.

Шість основних етапів перекристалізації:

1. Провести тести на розчинність для визначення відповідного розчинника.
2. Приготування насиченого гарячого розчину.
3. «Гаряче» фільтрування.
4. Охолодження розчину

5. Збирання кристалів шляхом фільтрування.
6. Промивання кристалів мінімальною кількістю крижаного розчинника.
7. Висушування.

Успіх кристалізації в значній мірі залежить від правильного вибору розчинника. При виборі розчинника необхідно враховувати хімічні та фізичні властивості самої речовини, домішок та розчинника. Розчинник, що використовують для перекристалізації повинен задовольняти таким вимогам:

- основна речовина має погано розчинятися в розчиннику на холоді і добре – при нагріванні (мати «позитивний хід» розчинності);
- забруднювальні домішки повинні або добре розчинятися на холоді, або погано при нагріванні (порівняно з речовиною, що очищують);
- розчинник повинен бути хімічно інертним (не повинен вступати в хімічну реакцію з речовиною, що розчиняється);
- мати низьку в'язкість для швидкого утворення добре оформлених кристалів;
- легко видалятися з поверхні кристалів під час промивання;
- мати температуру кипіння на (10-15) °С нижчу ніж очікувана температура плавлення речовини, що перекристалізують, що дозволяє запобігти виділенню речовини у вигляді масла.

1.6.2. Метод зонної плавки

Метод зонної плавки є ефективним методом очищення сировини, який широко використовується у виробництві напівпровідників. Нещодавно його почали застосовувати для очищення промислового фосфору [34]. Це процес, що поєднує плавлення, затвердіння та дифузію розчиненої речовини.

Основний апарат, що використовується для зонного плавлення, складається з нагрівача, який може повільно переміщуватися вздовж твердого зразка для його очищення. На початку процесу нагрівач нагріває вузьку область зразка до температури плавлення, формуючи зону плавлення. Розплавляється лише конкретна область, нагріта нагрівачем.

У міру руху нагрівача вздовж злитка (або злиток відносно нагрівача) зона плавлення також переміщується разом із ним. Після проходження нагрівача зона плавлення охолоджується і твердне. Під час цього процесу домішки відокремлюються від твердої фази та накопичуються в рідкій фазі, рухаючись разом із нагрівачем. Цей механізм проілюстрований на Рисунку 1.6.

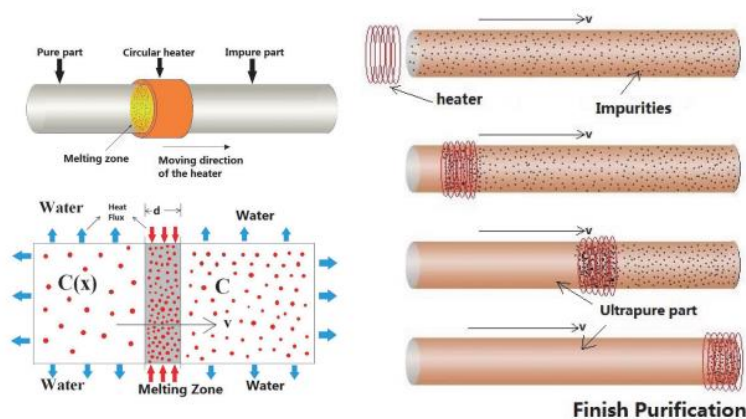


Рисунок 1.6 – Схематичне відтворення методу зонної плавки. Нагрівач використовується для нагрівання лівої частини злитка. Коли ця частина розплавляється і формується зона плавлення, нагрівач починає рухатися вправо. У міру руху нагрівача ліва межа зони плавлення починає охолоджуватися і затвердівати, утворюючи нову зону плавлення. Візуально зона плавлення також переміщується вправо, слідуючи за нагрівачем. У процесі руху нагрівача до правого кінця домішки накопичуються в зоні плавлення, завдяки чому ліва частина злитка стає відносно чистою. Коли нагрівач досягає правого кінця, зона плавлення відсікається, і залишкова частина злитка стає ультрочищеною [35].

Спочатку метод застосовувався для очищення германію, але в принципі його можна використовувати для будь-якої системи розчинник-розчинена речовина, в якій існує значна різниця концентрацій між твердою та рідкою фазами в стані рівноваги.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Очистка сировини та вирощування активованих монокристалів *n*-терфенілу

Для вирощування монокристалів застосовується попередньо очищена сировина. Очищення *n*-терфенілу проводилося методом зонної плавки (Рисунок 2.1).

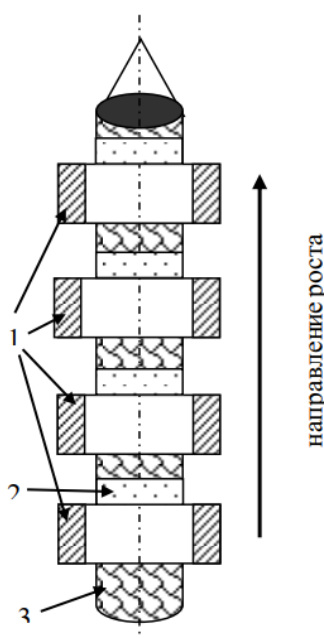


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення установки для зонної плавки. Введені наступні позначення: 1-нагрівник, 2-розплавлена зона, 3 – закристалізована речовина.

Установка для вирощування монокристалів *n*-терфенілу та *n*-терфенілу активованого 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном (ДФБ) складається з кристалізаційних печей. Налаштування установки полягає в підборі напруги на печі, за якої зона кристалізації знаходиться на 10 мм вище нижнього витка верхньої обмотки. Для цього по осі ростової печі встановлюється термопара

так, щоб її гарячий злут знаходився на 10 мм вище нижнього витка верхньої обмотки. Вмикається нагрів верхньої обмотки печі й встановлюється температура 220-230°C. Термопара опускається у нижню частину печі до середини нижньої обмотки, й встановлюється температура 110-120°C.

Ампула для вирощування виготовляється зі скла «Пирекс» і складається з завантажувальної трубки, циліндричної частини, конусної частини, пересипу і зародкової трубки. Зародок випилюється з монокристалу *n*-терфенілу так, щоб площа злотованості була орієнтована паралельно торцям зародку. Зародок повинен щільно прилягати до стінок зародкової трубки й до пересипу. Заповнення ампули проводять очищеною сировиною *n*-терфенілу після зонної плавки. У конічну частину ростової ампули засипають невелику кількість порошковидного *n*-терфенілу, щоб попередити розтріскування зародка під час заповнення.

Очищений матеріал поміщався в спеціальну ростову ампулу із попередньо встановленою затравкою. Для вирощування активованих монокристалів *n*-терфенілу до сировини в ростову ампулу додавали 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 та 0,7 мас.% ДФБ. Потім після заповнення ампула вакуумувалася, заповнювалася осушеним аргоном і запаювалася завантажувальна трубка і робиться на її кінці гачок, після чого поміщалася у вертикальну трубчасту печі з двома роздільними нагрівачами.

Після цього вмикається ростова піч і встановлюється необхідне значення напруг верхньої та нижньої печі. Перед установленням ампули в піч сировина в ампулі розтоплюється. Розтоплення проводять в печі оплавлення. Температура печі повинна бути не менше 250-300°C. Після розігріву печі до необхідної температури в неї опускають ампулу так, щоб циліндрична частина ампули знаходилася в зоні розігріву. Після розтоплення 70% *n*-терфенілу ампулу швидко виймають з печі оплавлення й обережно підвішують на ніхромовому дроті діаметром 0,3-0,4 мм в печі так, щоб зародок знаходився на 10 мм нижче першого витка верхньої обмотки.

Вирощування монокристалів проводилося методом Бріджмена-Стокбаргера (Рисунок 2.2). Після підтоплення зародку ампула опускається зі швидкістю 1,5-3 мм/год. Ріст монокристалу проходить у точці кристалізації при температурі 220-230°C за рахунок температурного градієнту і рівномірного опускання ампули. Тривалість росту – 6-8 днів.

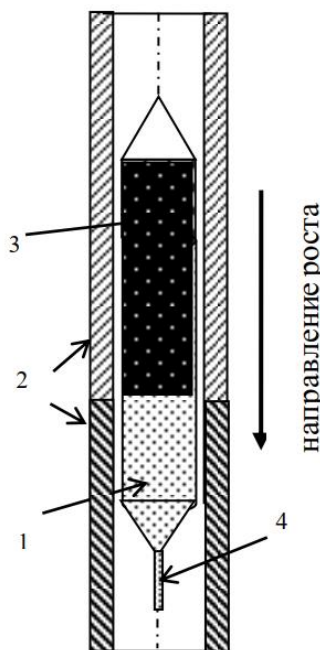


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення установки для вирощування монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера. Введені такі позначення: 1 монокристал, 2 нагрівач, 3 – розплавлена речовина; 4 – затравка.

Відпал кристалів проводять автоматично за допомоги температурного регулятора потужності ТРМ 151, знижуючи температуру верху печі на 0,2 °C/год, і низу – 0,1 °C/год. Час відпалу – 10-12 діб.

Після закінчення процесу ампула розбивалася, витягувався монокристалічний злиток, який потім за допомогою ниткової пили ниткою, що змочується в розчиннику, розрізався на монокристали необхідного розміру (див. рисунок 2.3).

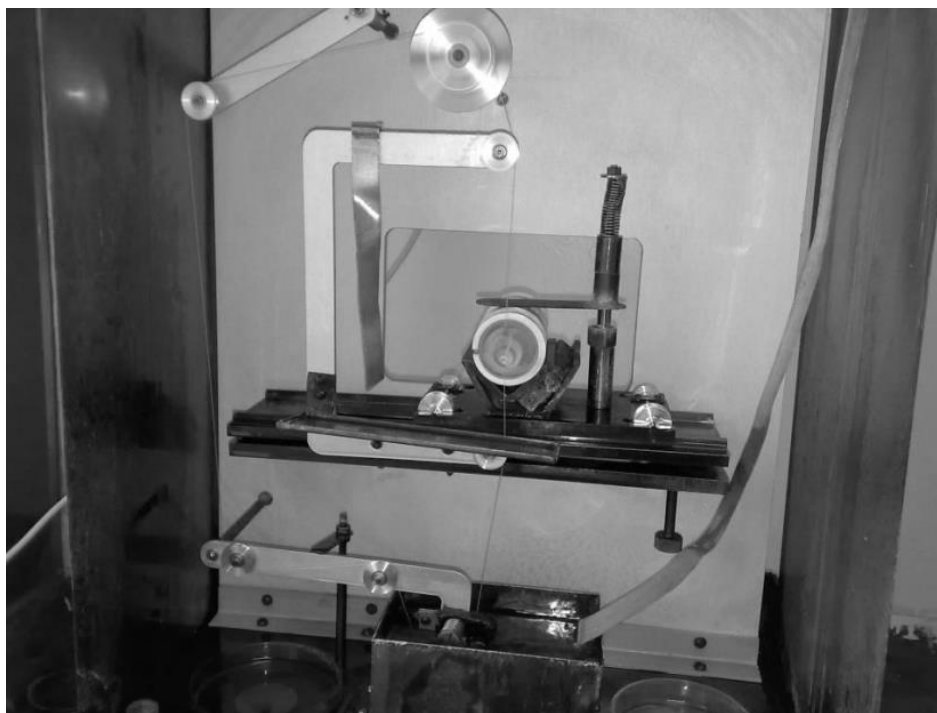


Рисунок 2.3 – Ниткова пила для різання органічних монокристалів

Для різання застосовувалася багаторядна бавовняна нитка (№30 або №40) з'єднана механічним вузлом в одному з рядів нитки. Таке з'єднання забезпечувало мінімальне потовщення у місці з'єднання нитки і тому хорошу без защемлення прохідність нитки в місці розрізу. Після того як фрагмент вирощеного монокристалічного зливка необхідної товщини було вирізано, на шліфувальному верстаті «СД-2» проводилося його подальше доведення. За допомогою крупнозернистого шліфувального порошку фракцією 240 GRIT, отриманого на основі карбіду кремнію монокристал сточувався до потрібного розміру, а потім полірувався дрібнозернистим шліфувальним порошком фракцією 600 GRIT.

2.2. Метод газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС)

Концентрацію 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у зразку монокристалів *n*-терфенілу визначали наступним чином [51]. Аналіз проводили на приладі Varian 1200 L GC-MS у режимі GC-MS з EI при 70 eV, оснащеному капілярною колонкою Optima-5 з 5% поліфенілсилоксану та 95% полідиметилсилоксану як стаціонарною фазою. Нагрівання здійснювали наступним чином: 1 хв витримка при 100⁰С, потім нагрівання до 300⁰С зі

швидкістю нагрівання 20⁰/хв. Антрацен використовували як внутрішній стандарт; об'єм зонда для ін'єкції становив 1 мкл при температурі 300⁰С. Для кількісного аналізу використовували середнє значення трьох незалежних визначень.

2.3. Методика вимірювання спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції органічних сцинтиляторів

Для вимірювання спектрально-люмінесцентних характеристик, використовувався спектрофлуориметр Lumina (ThermoScientific, США), який дозволяв вимірювати стаціонарні спектри люмінесценції та збудження люмінесценції (рис. 2.4).

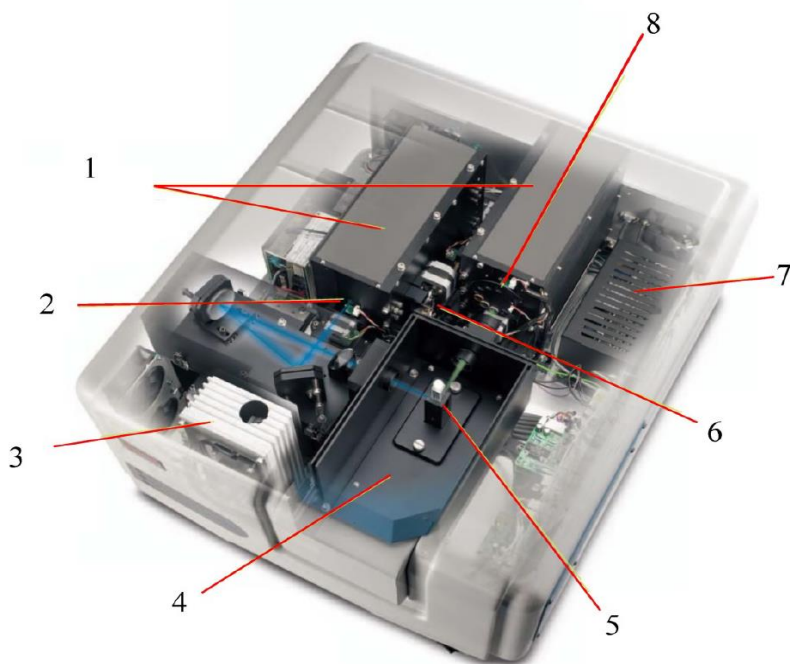


Рисунок 2.4 – Загальний вигляд спектрофлуориметра Lumina: 1 – монохроматор із високою роздільною здатністю, 2 – щілини з шириною, яку можна змінювати, 3 – ксенонова лампа, 4 – тримач зразка, 5 – горизонтальна геометрія променя, 6 – швидкий привід сканування, 7 – чутливий детектор, 8 – фільтри, які перемикаються.

Спектрофлуориметр Lumina має діапазон вимірювання 190–900 нм завдяки чутливому фотоелектронному помножувачі ФЕП R-928 (Hamamatsu, Японія) і двом монохроматорам із високою роздільною здатністю. Lumina використовує монохроматори з фокусною відстанню 20 см. Увігнуті решітки оптимізовані для отримання максимального пропускання світла. Значення ширини щілини 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 і 20 нм забезпечують найбільш повну відповідність аналітичній задачі. Ксенонова лампа забезпечує виключно стабільний світловий потік у всьому спектральному діапазоні. При цьому виключаються викиди та шуми, які генеруються імпульсними лампами. Горизонтальна форма променя забезпечує оптимальні умови збудження люмінесценції; Швидкість сканування спектра для Lumina становить 6000 нм/хв, а швидкість установки монохроматорів – 20000 нм/хв, що прискорює вимірювання та мінімізує час експозиції. Високоєфективний ФЕП забезпечує відмінну чутливість в діапазоні 190–900 нм. Фільтри забезпечують високу якість спектру шляхом відсікання лінії збудження та розсіювання.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Дослідження концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в об'ємі кристалу *n*-терфенілу

Були вирощенні монокристали *n*-терфенілу активовані різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієн. Після вирощування монокристалів, кожну кристалічну булю обережно виймали з ампули і розпилювали на сім парних сегментів. Схема випилювання наведена на Рисунку 3.1.

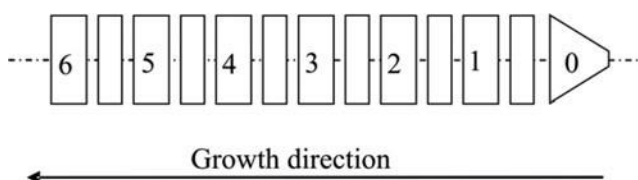


Рисунок 3.1 – Схема розпилю з прийнятими в подальшому номерами зразків.

Для встановлення концентрації 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в об'ємі кристалічної булі *n*-терфенілу нарізані зразки були віддані на аналіз методом газової хромато-мас-спектрометрії. Результати наведені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Вміст 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у зразках кристалів *n*-терфенілу активованих ДФБ

Номер зразка						
C_0	1	2	3	4	5	6
0,05	0,0094 ±0,0005	0,0087 ±0,0006	0,0107 ±0,0011	0,0161 ±0,0003	0,0219 ±0,0017	0,0764 ±0,0054
0,1	0,0169 ±0,0017	0,0184 ±0,0015	0,0178 ±0,0007	0,0332 ±0,0041	0,0517 ±0,0047	0,0232 ±0,0065
0,3	0,0544 ±0,0005	0,0685 ±0,0022	0,0859 ±0,0053	0,1581 ±0,0143	0,2608 ±0,0132	0,7979 ±0,0105
0,5	0,1204 ±0,0062	0,125 ±0,0017	0,1791 ±0,0174	0,2399 ±0,0125	0,3877 ±0,0253	1,8418 ±0,0596

0,7	0,1832	0,2091	0,2352	0,3165	0,5768	2,7281
	±0,0083	±0,0082	±0,0188	±0,021	±0,0439	±0,1522

В таблиці 3.1 значення концентрації C_0 відповідає мас.% ДФБ який додавався в ростову ампулу перед вирощуванням відносно маси сировини *n*-терфенілу, номер зразка відповідає номеру наведеному на схемі Рисунку 11.

Як видно з таблиці 3.1 спостерігається тенденція до збільшення концентрації ДФБ зі збільшенням порядкового номеру зразка. Це пов'язано з тим, що активатор (ДФБ) під час росту кристалу є домішкою відносно основного матеріалу (*n*-терфеніл). Отже в цьому випадку, під час формування кристалу при переході з розплаву до твердого стану, активатор частково буде захоплюватися в кристалічну структуру, проте в основному буде відтіснятися від фронту кристалізації. Тобто це буде призводити до того що на початковій стадії вирощування концентрація активатора в булі буде низькою. При подальшому формуванні кристалу, концентрація ДФБ в розплаві ДФБ за рахунок витіснення збільшується, тим самим збільшується його кількість, яка буде захоплюватись кристалом. Таким чином спостерігається збільшення концентрації активатора ДФБ в вирощеній булі монокристалу *n*-терфенілу в «кінці» кристалу.

3.2. Дослідження люмінесценції вирощених монокристалів в залежності від концентрації ДФБ в монокристалі *n*-терфенілу

Визначивши концентрацію 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну в монокристалічних зразках *n*-терфенілу було проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції серії цих зразків. Результати досліджень представлені на Рисунках 3.2-3.6. Для можливості порівняння спектрів люмінесценції різних зразків вирізаних з різних монокристалічних буль ці спектри було нормовано на максимум люмінесценції кожного зі зразків. В такому випадку стає можливим порівняння форми спектру люмінесценції та встановлення співвідношення піків люмінесценції зразків з різною концентрацією добавки.

Для порівняння на кожний з наведених нижче рисунків було додано спектр люмінесценції неактивованого (чистого) монокристалу *n*-терфенілу.

На Рисунку 3.2 наведено нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів *n*-терфенілу для вирощування монокристала з початковою концентрацією активатора ДФБ $C_0 = 0,05$ мас.% при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{зб\ddot{u}д} = 280$ нм. Номери 1-6 відповідають номерам зразків з таблиці 3.1 для концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу *n*-терфенілу.

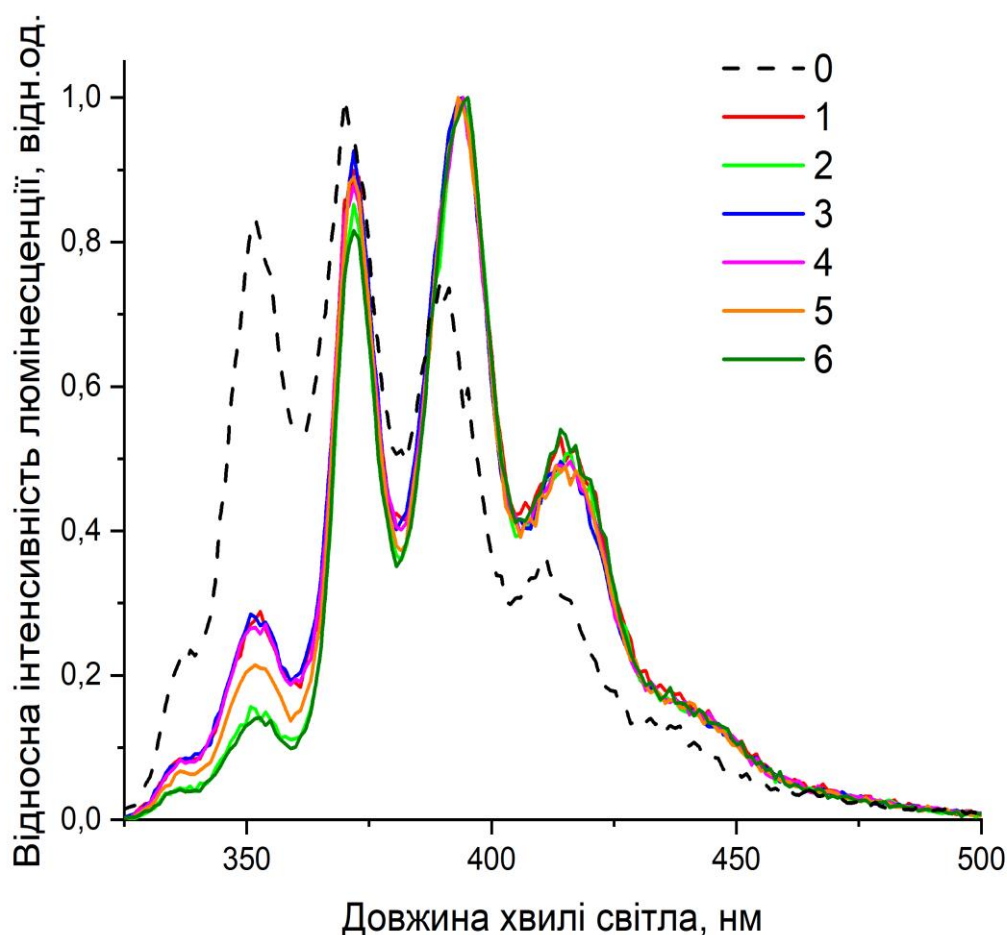


Рисунок 3.2 – Нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів *n*-терфенілу при введенні концентрації ДФБ $C_0 = 0,05$ мас.%. Довжина хвилі збудження $\lambda_{зб\ddot{u}д} = 280$ нм. Наведені номери 1–6 відповідають номеру зразка з

таблиці 3.1 для даної концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

На Рисунку 3.3 наведено нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу для вирощування монокристала з початковою концентрацією активатора ДФБ $C_0 = 0,1$ мас.% при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{зб\ddot{u}д} = 280$ нм. Номери 1-6 відповідають номерам зразків з таблиці 3.1 для концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

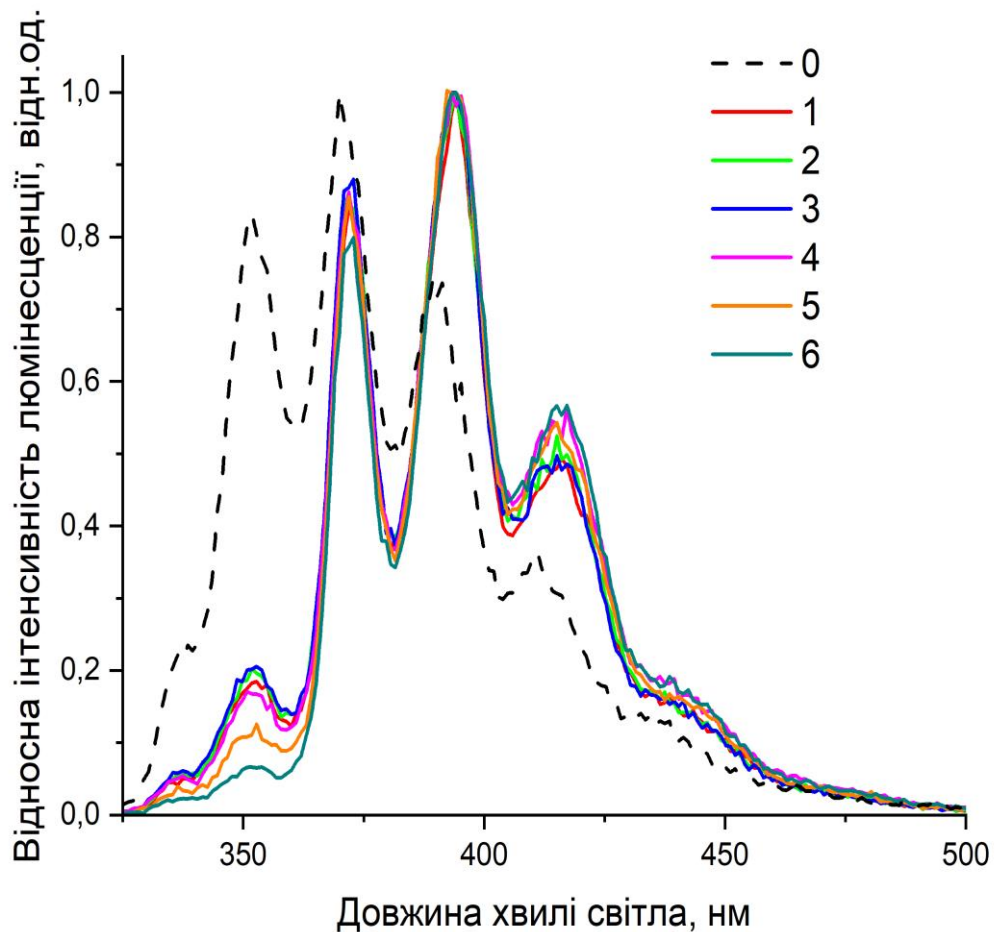


Рисунок 3.3 – Нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу при введенні концентрації ДФБ $C_0 = 0,1$ мас.%. Довжина хвилі збудження $\lambda_{зб\ddot{u}д} = 280$ нм. Наведені номери 1–6 відповідають номеру зразка з

таблиці 3.1 для даної концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

На Рисунку 3.4 наведено нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу для вирощування монокристала з початковою концентрацією активатора ДФБ $C_0 = 0,3$ мас.% при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Номери 1-6 відповідають номерам зразків з таблиці 3.1 для концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

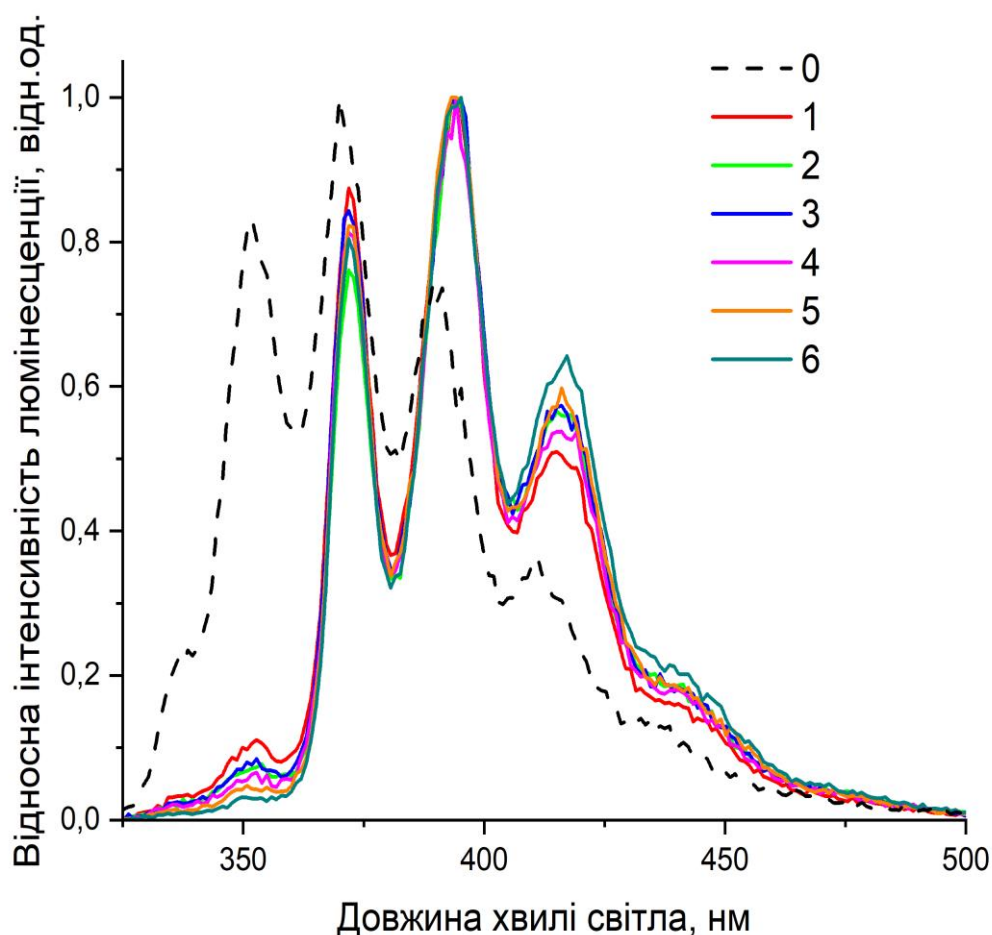


Рисунок 3.4 – Нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу при введенні концентрації ДФБ $C_0 = 0,3$ мас.%. Довжина хвилі збудження $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Наведені номери 1–6 відповідають номеру зразка з

таблиці 3.1 для даної концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

На Рисунку 3.5 наведено нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу для вирощування монокристала з початковою концентрацією активатора ДФБ $C_0 = 0,5$ мас.% при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Номери 1-6 відповідають номерам зразків з таблиці 3.1 для концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

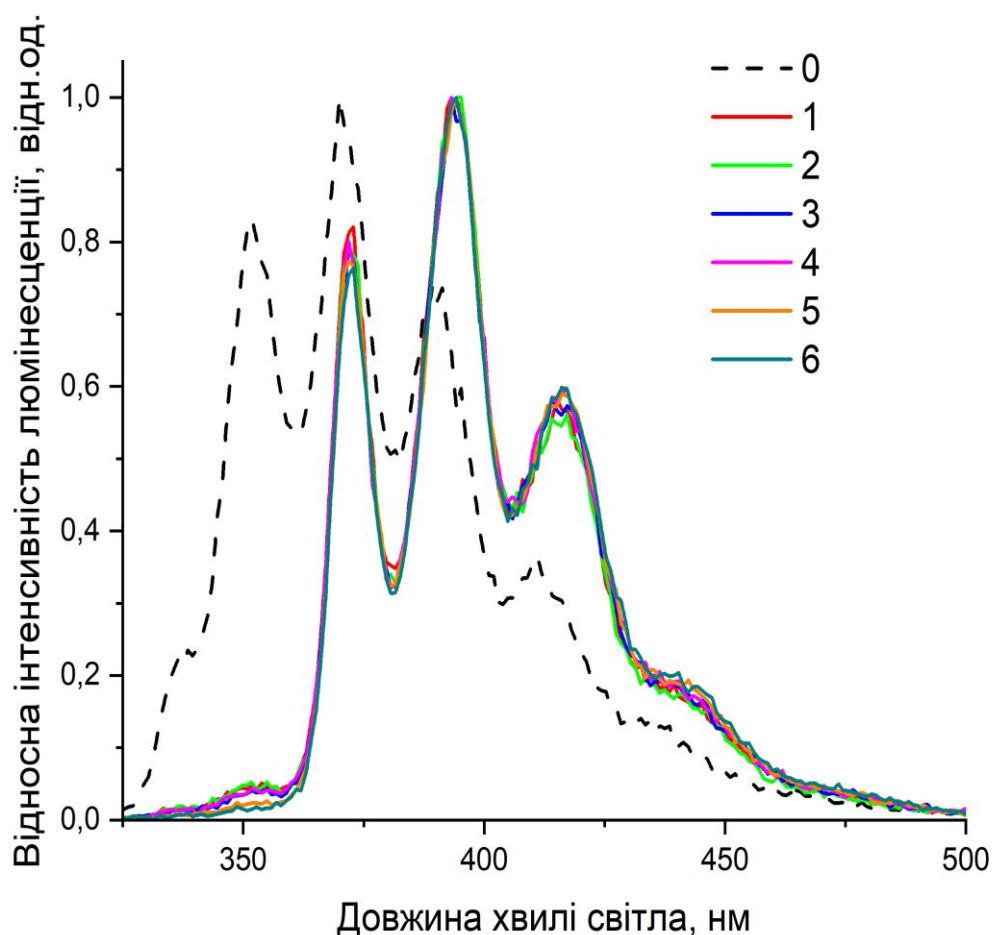


Рисунок 3.5 – Нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу при введенні концентрації ДФБ $C_0 = 0,5$ мас.%. Довжина хвилі збудження $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Наведені номери 1–6 відповідають номеру зразка з

таблиці 3.1 для даної концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

На Рисунку 3.6 наведено нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу для вирощування монокристала з початковою концентрацією активатора ДФБ $C_0 = 0,7$ мас.% при збудженні довжиною хвилі $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Номери 1-6 відповідають номерам зразків з таблиці 3.1 для концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу n -терфенілу.

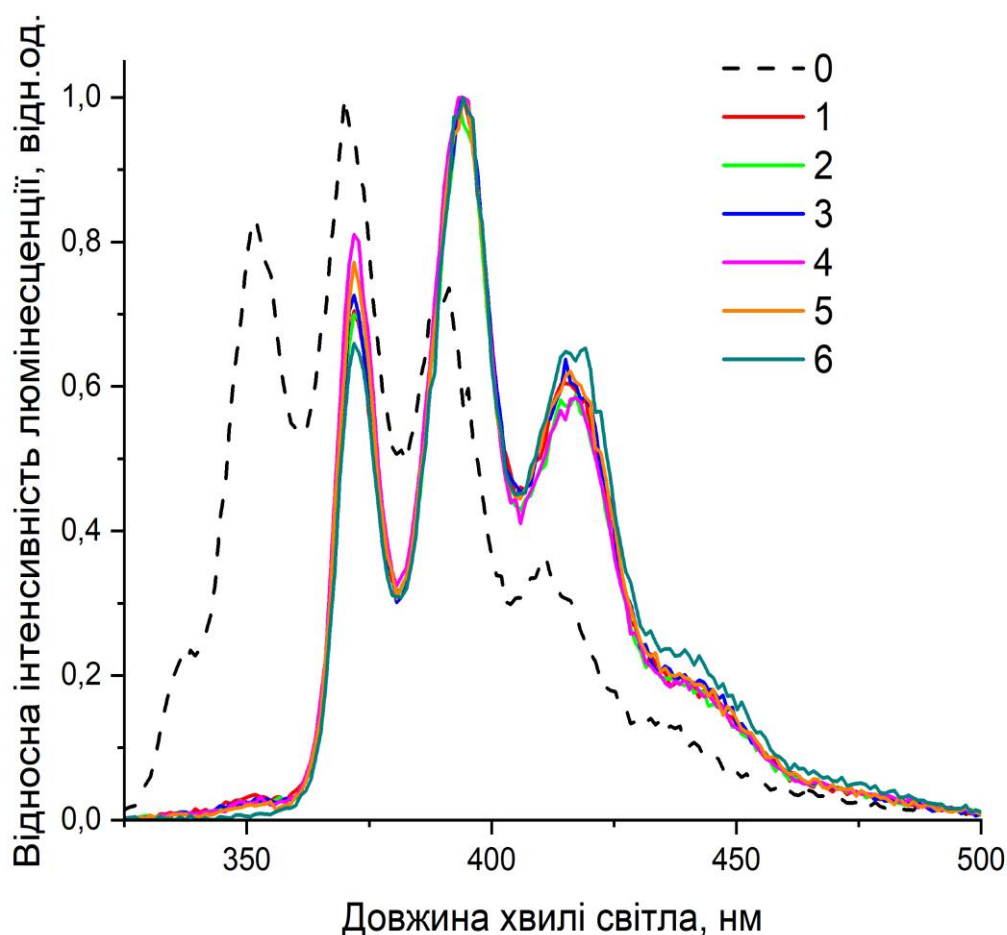


Рисунок 3.6 – Нормовані спектри люмінесценції вирощених кристалів n -терфенілу при введенні концентрації ДФБ $C_0 = 0,7$ мас.%. Довжина хвилі збудження $\lambda_{зб\ddot{y}д} = 280$ нм. Наведені номери 1–6 відповідають номеру зразка з

таблиці 3.1 для даної концентрації C_0 , номер 0 відповідає неактивованому кристалу *n*-терфенілу.

На Рисунках 3.2-3.6 представлено характерний спектр люмінесценції чистого кристалу *n*-терфенілу з основними інтенсивними піками люмінесценції в області 350, 370 та 390 нм з максимумом в 370 нм, а також менш інтенсивними додатковими піками в області 335, 410 та 440 нм. Як видно з Рисунків 3.2-3.6 при додаванні активатора (ДФБ) до *n*-терфенілу спостерігається зміщення спектрів люмінесценції в більш довгохвильову область.

При вирощуванні монокристалу *n*-терфенілу активованого 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном основними інтенсивними піками люмінесценції стають області 370, 395 та 415 нм з максимумом в 395 нм, а також менш інтенсивними додатковими піками в області 350 та 440 нм. Це відбувається за рахунок того, що спектр поглинання ДФБ співпадає зі спектром люмінесценції *n*-терфенілу, тобто ДФБ поглинає випромінювання від *n*-терфенілу з подальшим перевипромінюванням у власному спектрі.

Зі збільшенням концентрації ДФБ в монокристалі максимум люмінесценції не змінює свого положення, однак при цьому спостерігається зменшення вкладу інтенсивності люмінесценції в короткохвильовій області (менше 395 нм) зі збільшенням вкладу інтенсивності люмінесценції в довгохвильовій області (більше 395 нм).

ВИСНОВКИ

Вирощено монокристали *n*-терфенілу активовані різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієном.

Визначено концентрації активатора вздовж вирощеної монокристалічної булі, та показано розподіл добавки при додаванні різної концентрації активатора. Показано, що на початку формування монокристалу спостерігається незначне входження добавки активатора, а зі збільшенням концентрації в розплаві ближче до хвоста кристалу входження активатора збільшується. Це пов'язано з тим, що активатор (ДФБ) під час росту кристалу є домішкою відносно основного матеріалу (*n*-терфеніл).

Дослідження спектрів люмінесценції показало, що зі збільшенням концентрації активатора 1,4-дифеніл-1,3-бутадієна в монокристалі *n*-терфенілу спостерігається зміщення спектру люмінесценції в довгохвильову область. Максимум люмінесценції не змінює свого положення, однак при цьому спостерігається зменшення вкладу інтенсивності люмінесценції в короткохвильовій області (менше 395 нм) зі збільшенням вкладу інтенсивності люмінесценції в довгохвильовій області (більше 395 нм).

Результати дослідження люмінесценції монокристалів *n*-терфенілу активованих різною концентрацією 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну дають можливість визначити та обрати необхідну концентрацію активатора під час вирощування цих монокристалів для можливості варіювання спектральними характеристиками. Як приклад, це може бути необхідним для кращої узгодженості між сцинтилятором та квантовою ефективністю реєстрації фотоелектронними помножувачами, тощо.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] – W. Sun, Z. Zhou, G. Pratz, X. Chen, and H. Chen, “Nanoscintillator-mediated X-ray induced photodynamic therapy for deep-seated tumors: from concept to biomedical applications,” *Theranostics*, 2020 vol. 10, no. 3, pp. 1296–1318.

[2] – L. He, X. Yu, and W. Li, “Recent progress and trends in X-ray-induced photodynamic therapy with low radiation doses,” *ACS Nano*, 2022, vol. 16, no. 12, pp. 19691–19721.

[3] – X. Wang, et al., “Organic phosphorescent nanoscintillator for low-dose X-ray-induced photodynamic therapy,” *Nat. Commun.* 2022, vol. 13, p. 5091.

[4] – A. L. Farnworth and S. L. Bugby, “Intraoperative gamma cameras: a review of development in the last decade and future outlook,” *J. Imaging Sci. Technol.* 2023, vol. 9, no. 5.

[5] – D. F. Oliveira, R. S. Santos, A. S. Machado, A. S. Silva, M. J. Anjos, and R. T. Lopes, “Characterization of scale deposition in oil pipelines through X-Ray Microfluorescence and X-Ray microtomography,” *Appl. Radiat. Isot.* 2019, vol. 151, pp. 247–255.

[6] – Ł. Skarżyński and J. Tejchman, “Experimental investigations of fracture process in concrete by means of X-ray micro-computed tomography”, *Strain*, 2016 vol. 52, pp. 26–45.

[7] – B. Mattson, *Imagine the Universe!*. 2021.

[8] – Toward “super-scintillation” with nanomaterials and nanophotonics, Hamish Carr Delgado, Parivash Moradifar, Garry Chinn et al. 2024

[9] – P. Lecog, “Scintillation detectors for charged particles and photons”, in *Particle Physics Reference Library*, 2020, pp. 45-89

[10] – М. З. Галунов, В. П. Семимноженко, “Радіюлюмінесценція органічних конденсованих середовищ. Теорія та застосування”, *Наукова Думка*, Київ, 2015

[11] – J. B. Birks, “The Theory and Practice of Scintillation Counting, London, 1967

[12] – І. Ф. Хроманюк, “Механізм формування імпульсу затриманої радіолюмінесценції в органічних скінтіляторах та їх здатність до роздільної реєстрації іонізуючих випромінювань за формою скінтіляційного імпульсу”, 2023 р

[13] – E. Montbarbon, Z. Zhang, A. Graboski, “The role of the secondary fluorophore in ternary plastic scintillators aiming at discriminating fast neutrons from gamma-rays, Journal of Luminescence, 2019, pp. 213, 67-74”

[14] – N. Ostapenko, M. Ilchenko, M., Ostapenko, “Photoluminescence of a new polycrystalline scintillator based on stilbene” Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2018 pp. 671, 104-112.

[15] – I. F. Khromiuk, N.L. Karavaeva, A.V. Krech, Ya.I. Polupan, O.A. Tarasenko, & N.Z. Galunov, “Heterostructured organic scintillators with a high pulse-shape discrimination capability for radioecology problems”, Problems of Atomic Science and Technology, 2021 pp. 133, 56-60.

[16] – Environmental Protection Agency (EPA), "National Primary Drinking Water Regulations" / Final Rules – 40 CFR, Part 9, 2000, pp. 141- 142.

[17] – The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. Publication 103. / Annals of the ICRP. – 2007. – Vol. 37. – P. 1 – 332.

[18] – World Health Organization (WHO), “Guidelines for Drinking Water Quality,” / 3rd Edition, 2008.– Vol. 1.

[19] – N. Q. Mien “Determination of the Annual Beta Dose by Measuring Beta Activity Using the Liquid Scintillation Technique”, Journal of Science, Mathematics, Physics 2008, Vol. 24, No. 1., pp. 36-41.

[20] – Hamzah. Z. “Discriminator Setting and Cocktail Preparation for Analysis of Alpha and Beta Emitters in Aqueous Solution Using Liquid Scintillation Counter”, The Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2011, Vol. 15, No. 1. pp. 27-36.

[21] – Kh. M. Abdel Raouf, “Study of CR-39 SSNDs Irradiated with Different Types of Radiation by FTIR Spectroscopy and α -Range Determination”. American Journal of Environmental Protection, 2013. Vol. 2. pp.53-57.

[22] – N. Z. Galunov, B.V. Grinyov, N.L. Karavaeva, “Combined composite scintillation detector for separate measurements of fast and thermal neutrons”, The IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 31 October – 6 November, 2010.: book of abstracts. – Knoxville, Tennessee (USA), 2010. N63-1. P.218.

[23] – N. L. Karavaeva, N.Z. Galunov, E.V. Martynenko, A.V. Kosinova, “Combined composite scintillation detector for separate measurements of fast and thermal neutrons” Functional Materials, 2010, Vol. 17, №. 4, pp. 549 – 553.

[24] – K. Era, S. Shionoya, Y. Wasfflzawa, and H. Ohmatsu, “Mechanism of broad-band luminescences in ZnS phosphors—II. Characteristics of pair emission type luminescences,” J. Phys. Chem. Solids, vol. 29, no. 10, pp. 1843–1857, 1968.

[25] – S. K. Sharma, H. Nosrati, and T. Kavetsky, Harnessing Materials for X-Ray Based Cancer Therapy and Imaging, New York City, Springer Nature, 2022.

[26] – Development of New Scintillators for Medical Applications, “Development of new scintillators for medical applications,” Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, vol. 809, pp. 130–139, 2016.

[27] – Masanori Koshimizu, G. Bertrand, Matthieu Hamel, “X-ray detection capability of bismuth-loaded plastic scintillators”, 2015.

[28] – J.B.Birks, The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press, London (1967).

[29] – Krainov, I.P., Galunov, N.Z. & Budakovsky, S.V. (1989). The influence of controlled electron seeking addition agents of the melt on stilbene single crystal structure and radioluminescence properties. Crystal Research and Technology, 24, 193–197.

[30] - С.В.Будаковський, М.З.Галунов, І.В.Лазарєв, В.В.Ващенко, О.В.Ващенко, Г.С.Власенко, В.Л.Волков, “Особливості розподілу 1,4-дифеніл-1,3-бутадієну у кристалічній ґратці п-терфенілу”

[31] – N.Z.Galunov, V.P.Seminozhenko, *The Theory and Application of the Radioluminescence of Organic Condensed Media*, Naukova Dumka, Kiev (1997)

[32] – Galunov, N.Z., Tarasenko, O.A. & Tarasov, V.A. (2013). Radioluminescence energy yield of organic solid scintillators excited by ionizing radiations with different specific energy loss. *Journal of Applied Spectroscopy*, 80, 550–555.

[33] – Galunov, N.Z., Tarasenko, O.A. & Tarasov, V.A. (2013). Determination of the light yield of organic scintillators. *Functional Materials*, 20, 304–309.

[34] – Z. Zhang et al, *Separation Purification Tech.*, 98 (2012), pp. 249–254

[35] – Zhen Zhang, Xiao-Ping Wang, and Yongli Mi, “Phase-field modeling and simulation of the zone melting purification process” 2014, Vol. 74, No. 4, pp. 1115–1135,

[36] – R. S. Feigelson, “Crystal growth History: Theory and melt growth processes”, *J. Cryst. Growth* 2022

[37] – Zaitseva N., Carman L., Klapper H., “Growth mechanisms of large, faceted crystals grown from solutions, *J. Cryst. Growth* 2022

[38] – Sciacca B., Mann S.A., Tichelaar F.D., Zandbergen H.W., Van Huis M.A., Garnett E.C. “Solution-Phase Epitaxial Growth of Quasi-Monocrystalline Cuprous Oxide on Metal Nanowires, *Nano Lett*, 2014

[39] – J. Czochralski, *Z. Phys. Chemie* 92, 219 (1918).

[40] – G. K. Teal and J. B. Little, *Phys. Rev.* 78, 647 (1950).

[41] – G. Miller, “Review: The Czochralski Method - where we are 90 years after Jan Czochralski’s invention”, 2007.

[42] – A. F. May, J. Yan, M. McGuire, A practical guide for crystal growth of van der Waals layered materials, *Journal of Applied Physics*, 2020

[43] – “Bridgman and Stockbarger methods”, Created by Heidi Vehviläinen, last modified by Antti Karttunen on Mar 30, 2021

[44] – Bennett, R. Crystallization from solution. In Perry’s Chemical Engineer’s Handbook, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1984; pp. 25–40

[45] – Myerson, A. Handbook of Industrial Crystallization; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2002

[46] - Xu Wang, Yongmin Zhou, “Research on Single Crystal Preparation via Dynamic Liquid Phase Method”, 2023

[47] – Keller, A. Polymer crystals. Rep. Prog. Phys. 1968

[48] – Holland, V.F.; Miller, R.L. Isotactic Polybutene-1 Single Crystals: Morphology. J. Appl. Phys. 1964

[49] – Patel, G.; Patel, R. Single crystals of high polymers by film formation. J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys. 1970

[50] -
<https://people.chem.umass.edu/mcdaniel/chem269/experiments/recrystallization/Recrystallization.pdf>

[51] Budakovsky, S. V., et al. (2011). Functional Materials, 18, 466.