

УДК 666.3:536.413:539.26

Структурные, оптические и люминесцентные свойства сцинтилляционной оптической керамики ZnO:Ga

© 2018 г. **Е. И. ГОРОХОВА***, канд. техн. наук; **С. Б. ЕРОНЬКО***; **Е. А. ОРЕЩЕНКО***; **А. В. САНДУЛЕНКО***, канд. физ.-мат. наук; **П. А. РОДНЫЙ****, доктор физ.-мат. наук; **К. А. ЧЕРНЕНКО****, *** канд. физ.-мат. наук; **И. Д. ВЕНЕЦЕВ****, аспирант; **А. М. КУЛЬКОВ******; **Ф. МУКТЕРАВЕЛА*******, PhD.; **Р. ВОУТАШКОВ*******, PhD.

*Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

***MAX IV Laboratory, Lund University, P.O. Box 118, SE-22100 Lund, Sweden

****Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

*****Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia

*****GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, Darmstadt, Germany

E-mail: E.Gorokhova@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.08.2018

DOI:10.17586/1023-5086-2018-85-11-90-100

Исследованы характеристики керамик составов ZnO и ZnO:Ga, изготовленных методом одноосного горячего прессования. Коротковолновая граница прозрачности керамик из оксида цинка расположена в области длины волны 370 нм, положение длинноволновой границы определяется концентрацией свободных носителей заряда и находится в интервале от 5 до 9 мкм. Полное пропускание таких керамик в видимой и ближней инфракрасной областях спектра составляет около 70% при толщине образца 0,5 мм. Спектр люминесценции представлен широкой полосой излучения с максимумом на длине волны 580 нм, имеющей дефектную природу. Введение галлия в структуру оксида цинка в количестве 0,03–0,1 масс % ингибирует рост зерен и приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда до $3,44 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В керамике состава ZnO:Ga с увеличением концентрации галлия в диапазоне 0,05–0,1 масс % подавляется дефектная полоса люминесценции и формируется характерная экситонная люминесценция с максимумом, соответствующим 389 нм, и постоянной времени затухания 1,1 нс.

Ключевые слова: легированный галлием оксид цинка, одноосное горячее прессование, экситонная люминесценция, сцинтилляционная керамика.

Коды OCIS: 160.2540, 160.4760

Оксид цинка ZnO — один из интереснейших по своим характеристикам многофункциональный материал, который в течение нескольких десятилетий широко используется в самых различных областях [1]. Он является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре, которому в нелегированной форме присущ *n*-тип проводимости. Экситоны в ZnO обладают большой энергией связи 60 мэВ, что приводит к их высокой температурной стабильности (до 350 К).

В различных формах ZnO регистрируются две полосы излучения: коротковолновая вблизи края

поглощения кристалла, так называемая краевая люминесценция (КрЛ), имеющая экситонную природу, и широкая полоса длинноволновой люминесценции (ДЛ), имеющая дефектное происхождение. Максимум ДЛ обычно находится в области 510–600 нм. Постоянная спада (затухания) КрЛ составляет около 1 нс, характерное время свечения ДЛ — в диапазоне от единиц до нескольких сотен микросекунд [2]. Введение в ZnO легирующих примесей — Ga, In или Al, приводит к созданию донорных центров, что увеличивает интенсивность экситонной люминесценции и уменьшает интенсивность дефектной. Введение

трехвалентных примесей не только уменьшает интенсивность дефектной люминесценции, но и сокращает время ее затухания. Проводились исследования влияния Ga на характеристики порошков [3], пленок [2, 4], монокристаллов [5] и керамик [6–8] ZnO. Керамика ZnO:Ga представляет особый интерес для ее использования в сцинтилляционных детекторах, так как обладает коротким временем затухания экситонной люминесценции (меньше одной наносекунды), высокой радиационной стойкостью и является сравнительно недорогим материалом. В виде пленок сцинтиллятор ZnO:Ga используется как эффективный детектор α -частиц в дейтерий/третиевых нейтронных генераторах [4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения керамики использовались коммерческие порошки ZnO производства России (ТУ-6-09-2175-77) марки «осч» (99,5%, ОСЧ 14-2, п. 4) и компании “Sigma-Aldrich”, USA (99,999%, Bath 3 MKBC3549).

Легирующая примесь галлия вводилась в виде его оксида (*Alfa Aesar*, USA, торговая марка *Puratron*®, 99,999%) путем механического смешивания с ZnO. Концентрация галлия варьировалась в диапазоне от 0,03 до 0,1 масс %. Керамические образцы изготавливались в форме дисков и после механической обработки имели диаметр 24 и толщину 0,45–0,5 мм. Данные о составе образцов представлены в табл. 1.

Рентгеноструктурные исследования керамики проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с медным анодом и никелевым фильтром. Интерпретация результатов велась на основании данных картотеки JCPDS, номер карточки 36-1451. Параметры кристаллической решетки определялись на основе системы кристаллографических плоскостей (105) и (300) с большими углами отражения 2θ (104,12 и 110,52°). Оценка преимуще-

ственной ориентировки зерен в керамических образцах проводилась с использованием текстурного коэффициента, рассчитанного по формуле [9]

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\left(\frac{1}{N}\right) \left[\sum_N I(hkl)/I_0(hkl) \right]}, \quad (1)$$

где $T_c(hkl)$ — текстурный коэффициент плоскости (hkl), I — измеренная интенсивность соответствующего пика, I_0 — стандартная интенсивность по JCPDS и N — число дифракционных пиков. Из этого равенства следует, что $T_c > 1$, когда соответствующая плоскость (hkl) имеет преимущественную ориентацию, и $T_c < 1$ у случайно ориентированных зерен.

Изучение морфологического состава порошков и оценка размера частиц осуществлялись с помощью электронных микроскопов SEM *Zeiss EVO 50 XVP* и ТЕМ *TecnaiGF20*. Для исследования микроструктуры керамических образцов использовался оптический микроскоп ПОЛАМ Р-312. Полное пропускание измерялось с помощью спектрофотометра *Lambda 1050* фирмы *Perkin-Elmer*, снабженного приставкой с интегрирующей сферой, спектральные коэффициенты пропускания и отражения в инфракрасной (ИК) области измерялись с помощью фурье-спектрометра ФСМ. Измерение спектров люминесценции осуществлялось при непрерывном рентгеновском возбуждении (напряжение на аноде рентгеновской трубки составляло 40 кВ) в проходящем и отраженном свете. Спектры рентгенолюминесценции образцов регистрировались при использовании монохроматора МДР-3 с решетками плотностью штрихов 1200 или 600 мм^{-1} . В качестве приемника излучения применялся широкополосный фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) R928 с предусилителем компании *Hamamatsu* с последующей оцифровкой сигнала 16-битовым аналого-цифровым преобразователем компании *National Instruments*. Полученные спектры корректировались с учетом пропускания монохроматора и спектральной чувствительности ФЭУ. Для измерения кривых затухания люминесценции использовались две оригинальные экспериментальные установки: измерение затухания дефектной полосы люминесценции нелегированных керамик в диапазоне от сотен наносекунд до единиц миллисекунд проводилось с помощью рентгеновского источника, позволяющего получать импульсы длительностью от 100 до 2000 нс, подробно описанного в работе [10]; измерение затухания экситонной полосы люминесценции легированных галлием керамик в диапазоне от единиц до сотен наносекунд проводилось с помощью источника рентгеновского излучения с длительностью импульса менее 1 нс, описанного в работе [11].

Таблица 1. Концентрация введенной в образцы легирующей примеси Ga

№ образца	Концентрация Ga, масс %	Производитель порошка ZnO
1a	0	Россия, ТУ-6-09-2175-77
2a	0,03	Россия, ТУ-6-09-2175-77
3a	0,05	Россия, ТУ-6-09-2175-77
4a	0,075	Россия, ТУ-6-09-2175-77
5a	0,1	Россия, ТУ-6-09-2175-77
1б	0	USA, <i>Sigma-Aldrich</i>
3б	0,05	USA, <i>Sigma-Aldrich</i>
4б	0,075	USA, <i>Sigma-Aldrich</i>
5б	0,1	USA, <i>Sigma-Aldrich</i>

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате рентгеноструктурного анализа было установлено наличие одной гексагональной фазы ZnO во всех керамических образцах.

На рис. 1а, б представлены зависимости параметров решетки керамических образцов, изготовленных из порошков ZnO по ТУ-6-09-2175-77 и фирмы “Sigma-Aldrich”, от концентрации легирующей примеси. Как видно из рисунка, значение параметра a практически не зависит от количества Ga и колеблется в пределах от 3,2519 до 3,2527 Å. Присутствие легирующей примеси в решетке ZnO прослеживается в характере изменения значения параметра c . Введение галлия в количестве от 0,03 до 0,075 масс % приводит к снижению его значения. При этом наиболее существенное уменьшение параметра от 5,2071 до 5,2032 Å наблюдается при минимальной концентрации Ga — 0,03 масс % (рис. 1а). С ростом концентрации от 0,075 до 0,1 масс % просматривается тенденция к увеличению параметра c , но только до значения, сопоставимого с параметром нелегированной керамики ZnO.

Неоднозначный (немонотонный) характер зависимости параметра c объясняется, возможно,

встраиванием Ga в различные узлы кристаллической решетки ZnO. Галлий может занимать регулярные позиции структуры вюртцита, замещая ионы цинка с тетраэдрической координацией, или внедряться в октаэдрические междоузлия. Об этом, в частности, упоминается в работах, посвященных исследованиям пленок ZnO:Ga [12, 13].

Так как галлию в оксиде Ga₂O₃, в виде которого вводилась легирующая примесь, присуща октаэдрическая координация, такое его расположение при определенных условиях может являться даже более предпочтительным. Поскольку эффективные ионные радиусы Ga³⁺ как при тетраэдрической координации (0,47 Å), так и при октаэдрической (0,62 Å) меньше таковых у Zn²⁺ (0,62 и 0,74 Å соответственно [14]), параметр c должен уменьшаться, что и наблюдается.

Результаты исследования влияния концентрации активатора на текстурный коэффициент (T_c) керамических образцов приведены на рис. 1в, г. Всем этим образцам характерна преимущественная ориентировка зерен по плоскостям призмы (100) и (110) и слабая текстурированность по плоскости ромбоэдра (101). Присутствие галлия

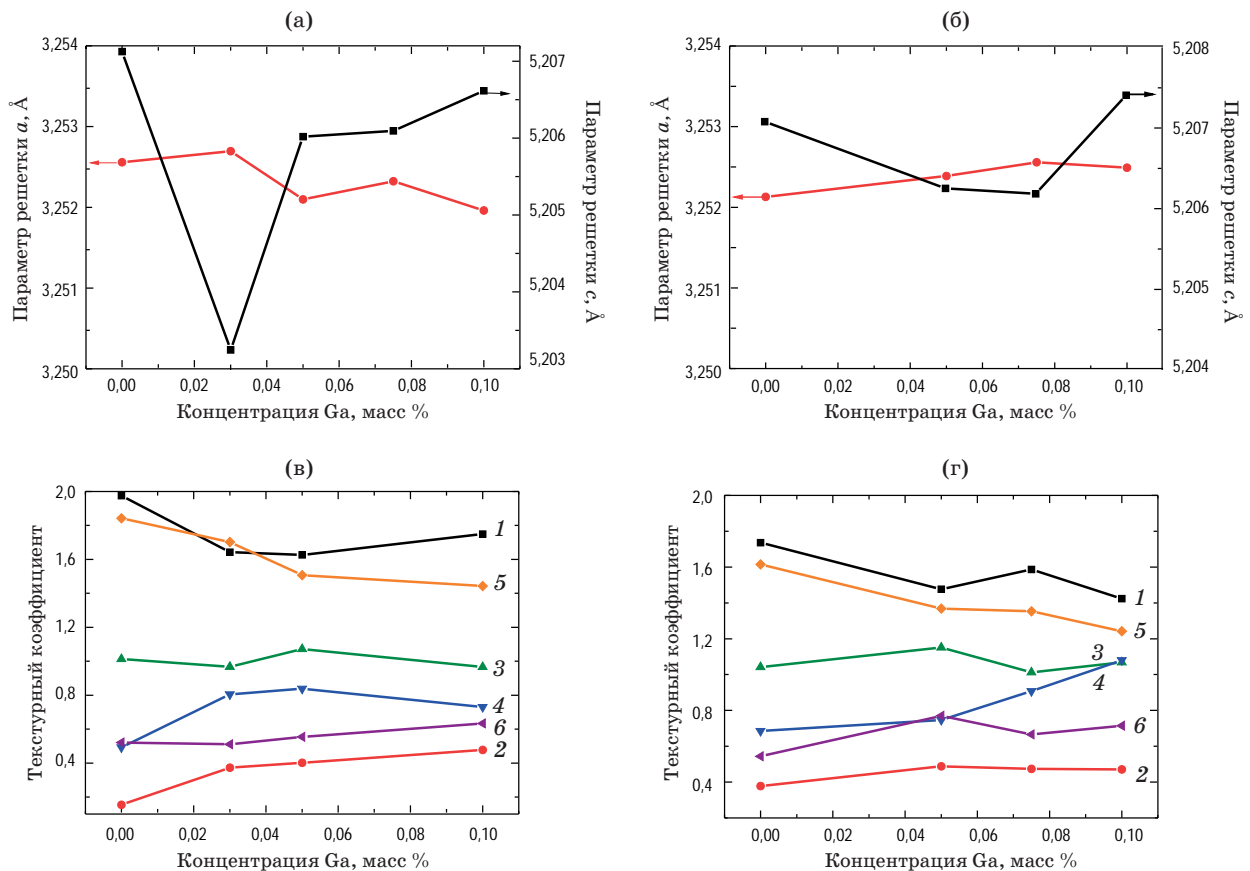


Рис. 1. Влияние примеси Ga на параметры решетки (а, б) и текстурный коэффициент (в, г) керамик, изготовленных из порошков ZnO по ТУ-6-09-2175-77 (а, в) и Sigma-Aldrich (б, г). На графиках (в, г) кривые соответствуют следующим плоскостям: 1 — (100), 2 — (002), 3 — (101), 4 — (102), 5 — (110), 6 — (103).

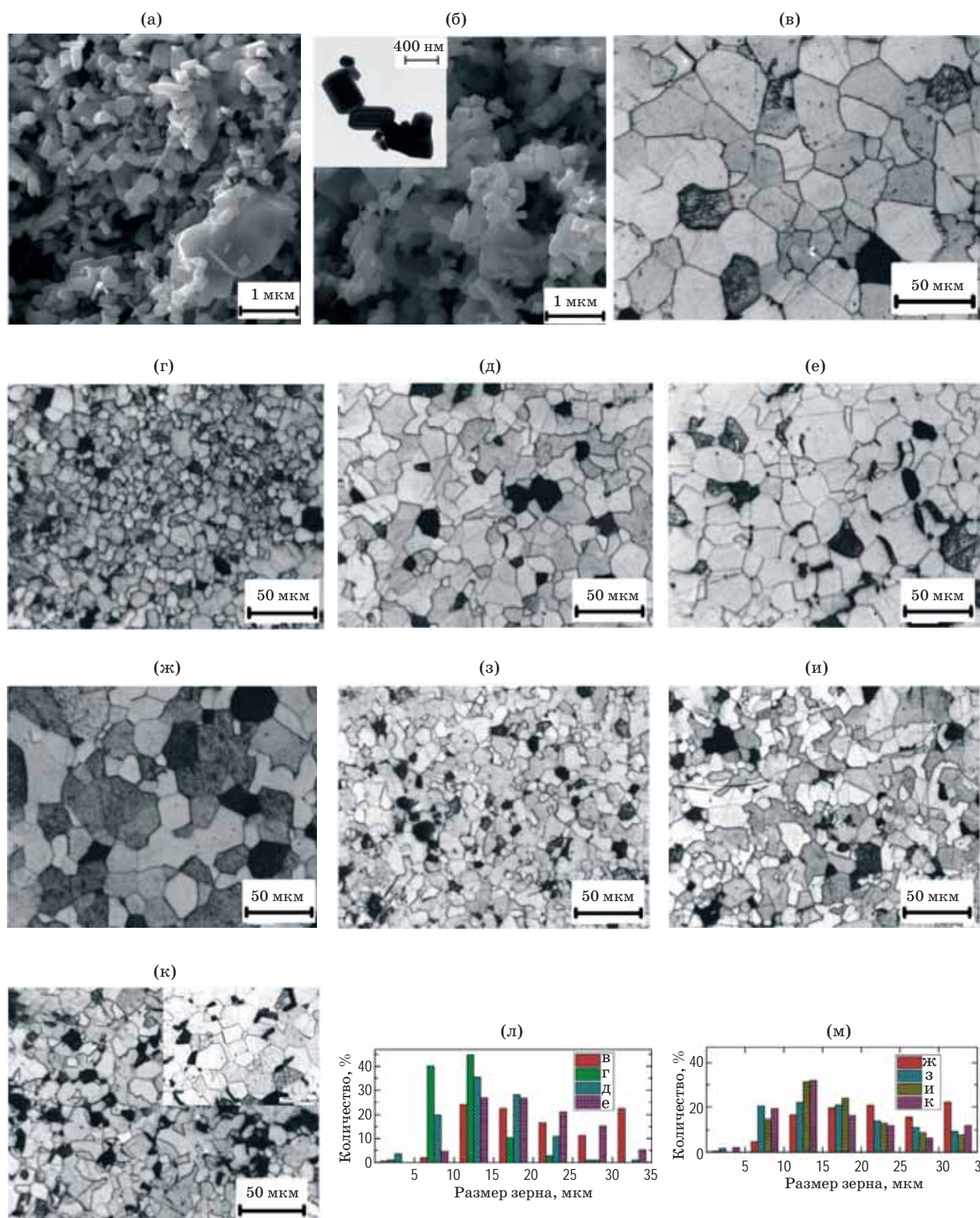


Рис. 2. Микрофотографии исходных порошков ZnO по ТУ-6-09-2175-77 (а) и *Sigma-Aldrich* (б), изготовленных на их основе керамических образцов ZnO (в — образец 1а, г — 2а, д — 3а, е — 5а, табл. 1) и ZnO:Ga (ж — образец 1б, з — 3б, и — 4б, к — 5б, табл. 1), распределение по размерам зерен образцов ZnO (л) и ZnO:Ga (м).

в структуре ZnO по мере увеличения его концентрации приводит к постепенному уменьшению T_c (100) и T_c (110) и практически не влияет на значение T_c плоскости ромбоэдра (101), но появляется определенная тенденция к преимущественной ориентировке зерен по плоскости ромбоэдра (102) в керамике, изготовленной из порошка фирмы “Sigma-Aldrich”.

На рис. 2 представлены изображения, полученные с помощью электронных микроскопов, исходных порошков и микроструктуры керамических образцов, изготовленных из порошков ZnO по ТУ-6-09-2175-77 отечественного производства (рис. 2а) и производства компании “Sigma-Aldrich” (рис. 2б), а также гистограммы, отображающие распределение зерен по размеру в этих образцах.

Морфологический состав отечественного порошка ZnO (ТУ-6-09-2175-77) представлен игольчатыми и удлинёнными разновидностями наностержневых зерен размером (50–70)×150 нм, 45×500 нм. Преимущественный габитус этих зерен — гексагонально-призматический. Кроме того, присутствуют крупные зерна, часто с огранкой, размером от 200×750 нм до 1 мкм и различные агломерационные образования.

В порошке ZnO Sigma-Aldrich также присутствуют кристаллические зерна размером 50×100, 100×200 и 100×500 нм. Однако, в отличие от отечественного порошка (ТУ-6-09-2175-77), этот порошок, наряду с наностержневыми зёрнами, содержит уплотнённые таблитчатые зёрна, имеющие тетрагонально-призматический габитус. Кроме того, в порошке присутствуют агрегаты в виде цепей и колец из мелких частиц. Таким образом, можно констатировать, что оба исходных порошка в значительной степени агломерированы.

Микроструктура обеих нелегированных керамик подобна и представлена зёрнами, имеющими форму, близкую к изометричной, с размерами в диапазоне от 10 до 35 мкм, что значительно превышает размер частиц исходного порошка вследствие интенсивного протекания рекристаллизационных процессов.

Присутствие легирующей примеси галлия изменяет характер микроструктуры керамики ZnO хотя и не столь радикально, как это наблюдается при легировании индием [15]. Происходит укрупнение и изменение морфологии зерен. В наибольшей мере уменьшение размера зерна проявляется при введении в состав исходного порошка минимального в выбранном диапазоне количества галлия. Микроструктуру этой керамики (табл. 1, образец 2а) составляют зёрна, размер которых лежит в интервале от 5 до 15 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации галлия приводит к появлению, наряду с мелкими зёрнами, более крупных с размером до 20–25 мкм, количество которых увеличивается в образцах, изготовленных из порошка

по ТУ-6-09-2175-77. При концентрации галлия от 0,075 до 0,1 масс % (образцы 4б и 5б, табл. 1) в керамических образцах, изготовленных из порошка Sigma-Aldrich, появляются зёрна неопределённой формы без четкой огранки с извилистыми границами. Тем не менее, в образце 5б (табл. 1) также наблюдаются и зёрна другой формы (вставка на рис. 2б), более изометричной, подобной той, которая характерна для керамики с аналогичной концентрацией галлия (табл. 1, 5а).

Полученные данные показывают комплексный характер влияния примеси галлия на процессы рекристаллизации, протекающие в ZnO в условиях одноосного горячего прессования, а также выявляют определённый вклад особенностей свойств исходных порошков в микроструктуру керамик. Интерпретация полученных результатов требует дальнейшего более углублённого исследования, тем не менее, можно сделать некоторые предположения.

Происходящие изменения могут быть обусловлены тем, что, как известно, малые концентрации примесей в большинстве случаев повышают температуру начала рекристаллизации [16]. Они тормозят рекристаллизацию вследствие их упругого и, возможно, химического взаимодействия с дислокациями и границами зерен. Установлено, что наиболее резко это проявляется в случае введения малорастворимых добавок с другим типом решетки и с большой разницей размеров ионов матрицы и ионов примеси. При этом эффективность торможения снижается, когда радиус иона примеси меньше радиуса иона матрицы. В нашем случае растворимость Ga в ZnO по разным оценкам составляет 0,5–1,0 ат %, что присуще объемным структурам при их твердофазовом синтезе [17]. В отличие от гексагональной структуры ZnO оксид вводимой примеси галлия (Ga_2O_3) имеет моноклинную структуру и, наконец, ионный радиус Ga^{3+} меньше, чем Zn^{2+} .

Данные по нанокристаллическим порошкам и пленкам ZnO:Ga, полученным разными методами, также показывают существенное влияние примеси галлия на микроструктуру ZnO. В большинстве случаев наблюдается уменьшение размера кристаллитов с ростом концентрации легирующей добавки [17].

Характерные фотографии керамик ZnO и ZnO:Ga, изготовленных из порошков по ТУ-6-09-2175-77 и Sigma-Aldrich, представлены на рис. 3. Образцы нелегированной керамики ZnO окрашены в светло-желтый цвет. При введении галлия в исходный порошок керамика приобретает голубую окраску, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации. В этом ряду только у образца, содержащего 0,03 масс % галлия (табл. 1, 2а), наблюдается зеленоватый оттенок. На некоторых фотографиях заметны неоднородности



Рис. 3. Характерные фотографии образцов ZnO и ZnO:Ga, изготовленных из порошков по ТУ-6-09-2175-77 (1а, 2а, 3а, 5а) и *Sigma-Aldrich* (1б, 3б, 4б, 5б). Номера фотографий соответствуют номерам образцов, приведенных в табл. 1.

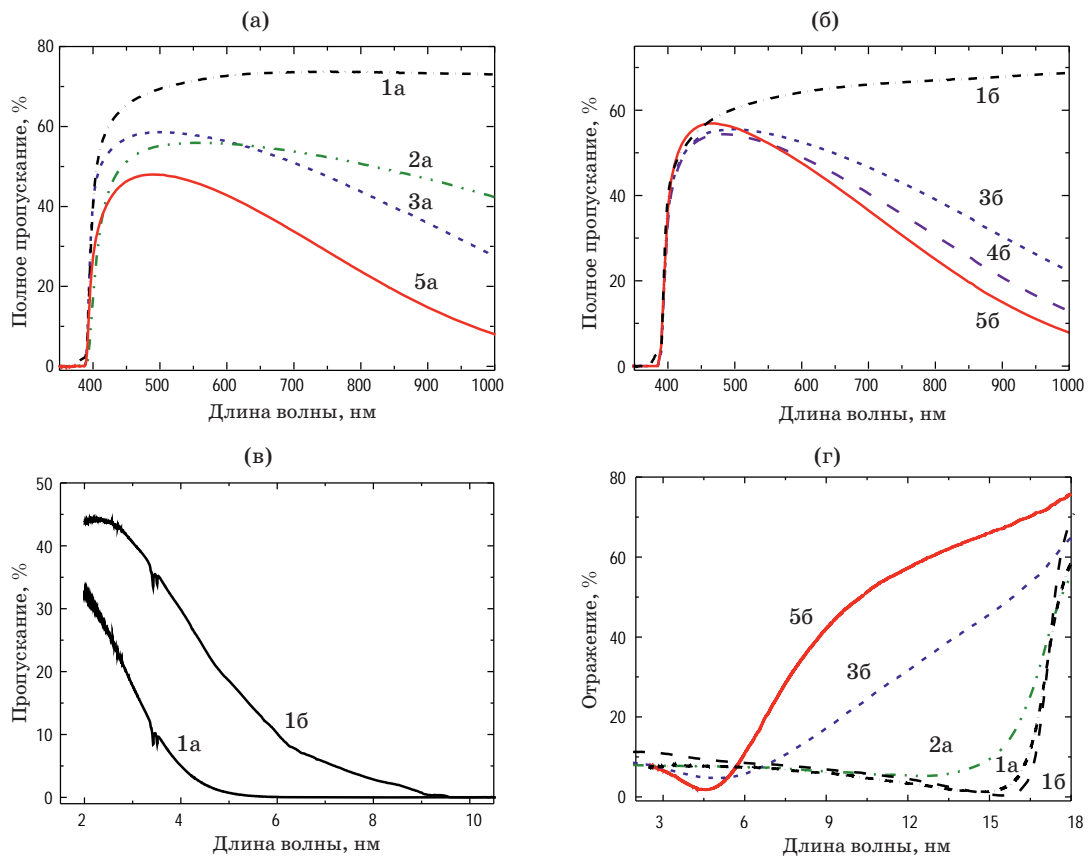


Рис. 4. Спектры полного пропускания керамических образцов, изготовленных из порошков по ТУ-6-09-2175-77 и *Sigma-Aldrich* (а, б), спектры пропускания (в) и отражения (г) в среднем ИК диапазоне керамик ZnO и ZnO:Ga. Обозначения кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

образцов, что является следствием агломерации исходных порошков.

На рис. 4 представлены спектры полного пропускания (от ближнего ультрафиолета до ближней ИК области) керамических образцов, изготовленных из порошков (ТУ-6-09-2175-77) марки «осч» и *Sigma-Aldrich* (рис. 4а, б), спектры пропускания и отражения в среднем ИК диапазоне керамик ZnO и ZnO:Ga (рис. 4в, г). Коротковолновая граница прозрачности нелегированных керамик (образцы 1а, 1б, табл. 1) находится в области 370 нм, а коэффициент полного пропускания в видимой и ближней ИК областях спектра составляет порядка 65–70% (рис. 4а, б). Для поликристаллического гексагонального материала с преимущественной ориентировкой зерен по плоскостям призмы это достаточно высокий уровень, приближающийся к прозрачности монокристаллического ZnO [18]. Некоторые отличия в характере кривых пропускания образцов 1а и 1б (табл. 1) наблюдаются в ближней ИК области: коэффициент полного пропускания керамики ZnO (табл. 1, 1б), изготовленной из порошка *Sigma-Aldrich*, непрерывно увеличивается в рассматриваемом диапазоне в отличие от керамики ZnO (табл. 1, 1а), изготовленной из порошка по ТУ-6-09-2175-77, у которой наблюдается постепенное снижение прозрачности в области далее 870 нм. Более существенны различия в прозрачности этих керамик в средней ИК области спектра, как это видно из рис. 4в. Керамика 1б имеет больший коэффициент пропускания, а длинноволновая граница пропускания расположена в области 9 мкм, в отличие от керамики 1а, соответствующая граница которой находится в области 5 мкм. Это может являться следствием более высокого содержания свободных носителей заряда в керамике 1а по сравнению с керамикой 1б. Исследования ИК пропускания и отражения, проведенные на монокристаллах ZnO, показывают, что в области спектра 3–10 мкм наблюдается характерное поглощение свободными носителями, которое в диапазоне 9–35 мкм переходит в собственное решеточное поглощение [19]. Для выяснения причины появления в обеих нелегированных керамиках полос поглощения на 3,43 и 3,51 мкм требуются дополнительные исследования. Тем не менее, можно предположить, основываясь на данных исследования [20], что эти пики связаны с колебаниями С-Н. Авторами работы [20] отмечается, что в спектрах монокристаллов, пленок и наночастиц ZnO, измеренных при температуре 6 К часто наблюдаются

подобные полосы, которые связаны с асимметричным продольным колебанием С-Н (CH_2).

Легирование галлием ZnO приводит к смещению коротковолновой границы пропускания в длинноволновую область и к изменению формы кривой пропускания в соответствии с изменяющейся концентрацией Ga (рис. 4а, б). Так, если граница прозрачности керамики, в состав которой вводилось 0,03 масс % Ga (табл. 1, 2а), располагается в области 377 нм, то у образцов, содержащих 0,05–0,1 масс %, она находится в интервале 385–390 нм. В спектрах всех легированных керамик присутствуют максимумы, положение которых смещается от 565 до 485 или 465 нм с ростом концентрации галлия от 0,03 до 0,1 масс %. Поскольку образец с минимальным содержанием Ga (табл. 1, 2а) непрозрачен для излучения с длиной волны 2 мкм, как это было установлено экспериментально, следует считать, что длинноволновая граница всех легированных керамик находится в области от 1 до 2 мкм.

Наблюдаемое поглощение керамик ZnO:Ga в видимой и ИК областях спектра — поглощение свободными носителями заряда, обусловленное наличием мелких доноров, создаваемых примесью галлия.

На основании данных, полученных при исследовании спектров отражения керамик ZnO и ZnO:Ga в среднем ИК диапазоне (рис. 4г), была определена концентрация свободных носителей. Расчет осуществлялся согласно формуле [5, 21]

$$n = \frac{(7,24 \times 10^{20})}{\lambda_{\min}^2} \quad (2)$$

где λ_{\min} — длина волны минимума в ИК спектре отражения, выраженная в микрометрах, n — концентрация свободных носителей (см^{-3}).

Результаты расчета представлены в табл. 2. Концентрация свободных носителей в керамике ZnO, изготовленной из порошка (ТУ-6-09-2175-77), несколько выше, чем в керамике из порошка *Sigma-Aldrich*. В легированных керамиках наблюдается увеличение концентрации свободных носителей с ростом содержания галлия, достигая практически на порядок большего значения, по сравнению с нелегированными керамиками.

Спектры люминесценции керамик, измеренные в проходящем свете, представлены на рис. 5(а–г). На вставке рис. 5г приведены спектры люминесценции керамик ZnO:Ga, изготовленных из порошка

Таблица 2. Длина волны минимума спектра отражения и концентрация свободных носителей

№образца	1а	1б	2а	3б	5б
λ_{\min} , мкм	14,9	15,6	12,6	5	4,58
n , см^{-3}	$3,26 \times 10^{18}$	$2,975 \times 10^{18}$	$4,56 \times 10^{18}$	$2,896 \times 10^{19}$	$3,44 \times 10^{19}$

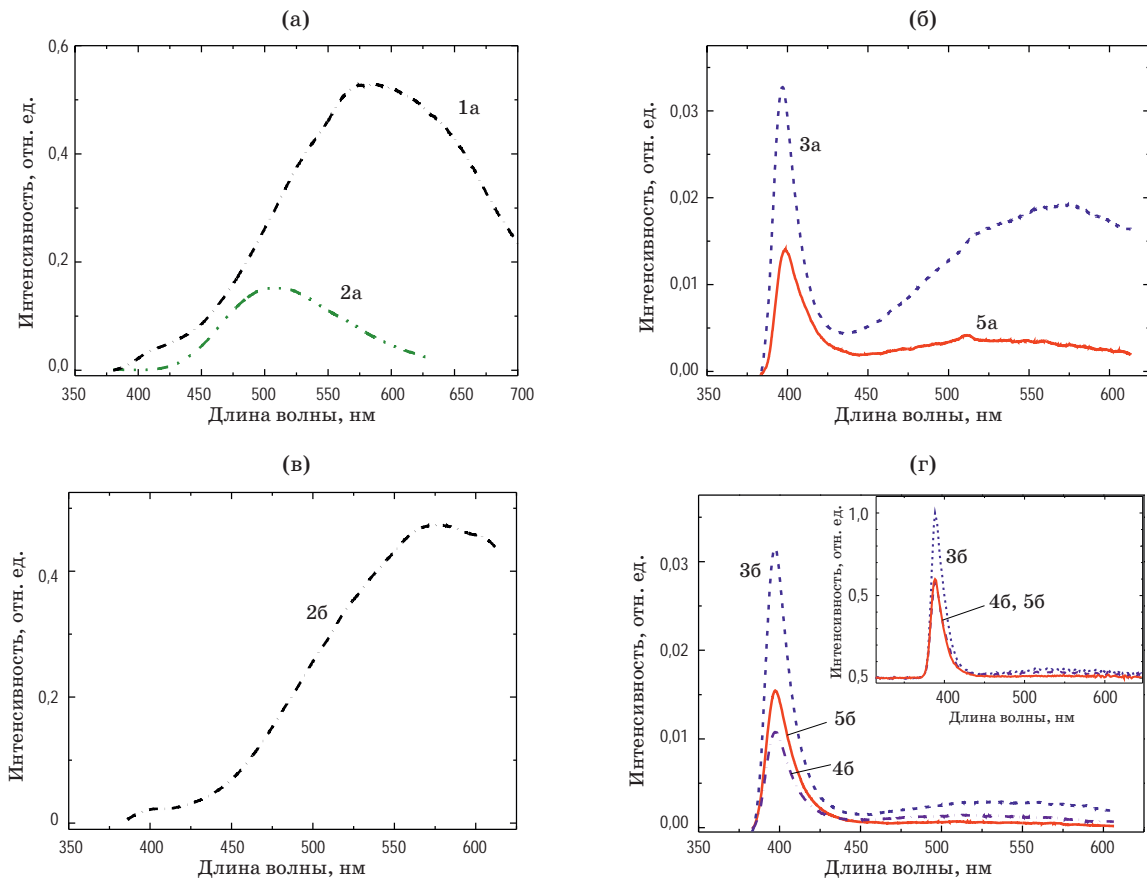


Рис. 5. Спектры рентгенолюминесценции, измеренные в проходящем свете, керамик ZnO и ZnO:Ga, изготовленных из порошков по ТУ-6-09-2175-77 (а, б) и *Sigma-Aldrich* (в, г). Вставка на рис. 5г — спектры рентгенолюминесценции образцов ZnO:Ga, измеренные в отраженном свете. Обозначение кривых соответствует номеру образца в табл. 1.

фирмы «*Sigma-Aldrich*», измеренные в отраженном свете. Нелегированные керамики 1а и 1б (табл. 1) излучают в желто-оранжевой области спектра и характеризуются широкой полосой с максимумом в области 580 нм.

Излучение в зелено-красной области спектра обычно связывают с внутренними дефектами. В различных формах ZnO обычно наблюдаются несколько полос люминесценции: полоса с максимумом, соответствующим 500 нм, характерна образцам, полученным в восстановительных условиях, в то время как для образцов, полученных в окислительных условиях, характерна люминесценция с максимумом, соответствующим 600 нм, [22, 23]. Некоторые авторы высказывают предположение, что за полосы люминесценции с максимумами, соответствующими 500 и 600 нм, ответственны вакансии кислорода и цинка соответственно [22, 23]. В других работах предполагается, что происхождение обеих полос люминесценции связано с модификациями кислородных вакансий: их различным зарядовым состоянием ($V_O^{x/\bullet}$ и $V_O^{\bullet/\bullet\bullet}$) [24] или расположению в объеме или в приповерхностном слое ZnO [25].

Экситонная люминесценция в керамиках ZnO подавлена из-за перекрытия спектра излучения экситонной люминесценции и спектров возбуждения дефектной полосы люминесценции, что приводит к перепоглощению экситонной люминесценции и эффективному переносу энергии от экситонов к центрам дефектной люминесценции.

Введение в ZnO примеси галлия в количестве 0,03 масс % (табл. 1, 2а) приводит к уширению полосы ДЛ, смещению максимума в зеленую область (к 510 нм) и снижению интенсивности люминесценции почти в 3,5 раза по сравнению с нелегированной керамикой 1а (табл. 1, рис. 5а). Характерной для ZnO:Ga экситонной полосы в спектре керамики 2а (табл. 1) не наблюдается.

Экситонная полоса с максимумом в области 398 нм появляется в керамиках 3а и 3б (табл. 1), в состав которых вводилось 0,05 масс % Ga (рис. 5б, г). Дальнейшее увеличение концентрации галлия приводит к снижению интенсивности экситонного пика, а также дефектной полосы. Следует отметить, что у легированных керамик, изготовленных из отечественного порошка (ТУ-6-09-2175-77),

более высока интенсивность дефектной полосы, в отличие от образцов, полученных из порошка *Sigma-Aldrich*, где она практически подавлена. Спектры керамик ZnO:Ga, измеренные в отраженном свете (вставка на рис. 5г), отличаются от спектров, измеренных в проходящем свете, прежде всего положением максимума экситонной полосы, который находится в области 389 нм. Видимое смещение максимума КрЛ на 10 нм в длинноволновую область при измерении в проходящем свете обусловлено собственным поглощением этого излучения. Подобный эффект отмечался в работе [21]. Большей прозрачностью в области излучения керамики 5б (табл. 1) по сравнению с образцом 4б (табл. 1) объясняется более высокая интенсивность его излучения при измерении в проходящем свете.

Совокупность полученных данных образца 2а (содержащего 0,03 масс % Ga, табл. 1) по параметру решетки «с» (рис. 1а), размеру зерна (рис. 2а), относительно низкой концентрации свободных носителей заряда и спектральному составу излучения по сравнению с другими легированными керамиками делает реалистичным предположение о возможности нахождения Ga в этом случае в междоузельной позиции, являясь, по словам авторов работы [26], неактивной донорной примесью.

Кривые затухания рентгенолюминесценции, характерные для нелегированных керамик, представлены на рис. 6. На этом рисунке кривые 1 и 2 получены при использовании импульсов возбуждения прямоугольной формы длительностью 100 и 1700 нс соответственно. Кривые затухания люминесценции имеют сложный многокомпонентный характер. Их форма может быть приближенно аппроксимирована тройным экспоненциальным спадом

$$I = I_1 \exp(-t / \tau_1) + I_2 \exp(-t / \tau_2) + I_3 \exp(-t / \tau_3), \quad (3)$$

где τ_i — время затухания.

Результаты аппроксимации приведены в табл. 3.

Причина наблюдаемой сложной формы кривых затухания объясняется двумя факторами. Первый из них обусловлен тем, что спектры исследованных керамик без легирующих примесей состоят из нескольких перекрывающихся полос дефектной люминесценции. При этом полоса люминесценции с максимумом около 500 нм имеет

более быстрое затухание люминесценции, чем полоса с максимумом, соответствующим 600 нм [27]. Вторым фактором является вклад носителей заряда термически делокализующихся с мелких ловушек. Как видно из рис. 6 и табл. 3, увеличение длительности возбуждающего импульса приводит к увеличению постоянного затухания кинетики люминесценции, что характерно для процессов излучения, в которых активное участие принимают ловушки заряда. Наличие нескольких видов ловушек заряда с различными параметрами и их взаимодействие между собой значительно усложняет задачу математического описания процесса и приводит к многокомпонентным кривым затухания люминесценции.

Легированные галлием керамики, в которых дефектная люминесценция подавлена, обладают кинетикой затухания с постоянными времени 1,1 и 10 нс (вставка на рис. 6). Время затухания 1,1 нс соответствует типичным временам жизни экситонов в ZnO, измеренным при фотовозбуждении [1]. Компонента с постоянной затухания 10 нс, вероятно, является следствием не полностью потушенной дефектной люминесценции.

Для увеличения эффективности экситонной люминесценции и подавления дефектной полосы излучения в порошках, пленках и наночастицах [3,

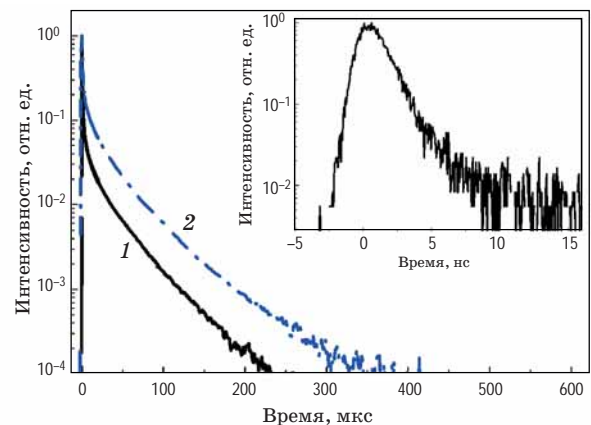


Рис. 6. Кривые затухания рентгенолюминесценции при возбуждении импульсами длительностью 100 (1), 1700 нс (2) керамики ZnO (образец 1б, табл. 1). На вставке кинетика затухания люминесценции керамики ZnO:Ga (образец 5б, табл. 1).

Таблица 3. Параметры аппроксимации кривых затухания люминесценции керамики ZnO тройным экспоненциальным спадом

t_{puls} , нс	τ_1 , мкс	LY_1	τ_2 , мкс	LY_2	I_3	τ_3 , мкс	LY_3
1700	0,93	0,17	20	0,42	0,035	55	0,41
100	0,54	0,27	10	0,27	0,02	42	0,46

Примечание. t_{puls} — длительность импульса возбуждения, LY_i — нормированный световой выход компоненты со временем затухания τ_i , $LY_i = (I_i \tau_i) / (I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 + I_3 \tau_3)$.

28, 29] применяется отжиг в аргон-водородной атмосфере. Как правило, используется смесь, содержащая 5% H_2 . Считается, что водород играет двоякую роль: удаляет избыток кислорода и уменьшает количество вакансий цинка, формируя мелкий акцептор H'_{Zn} . Предлагаемый в литературе механизм увеличения интенсивности краевой люминесценции при аргон-водородной термообработке заключается в рекомбинации электронов, локализованных на донорном уровне Ga^{3+} , с дырками, захватываемыми мелким акцептором H'_{Zn} [3].

Наши эксперименты по термообработке керамик ZnO:Ga в атмосфере, содержащей 5% водорода, при температуре 600 °C в течение 120 мин позволили достичь увеличения интенсивности экситонной люминесценции в среднем в три раза. Однако этот эффект наблюдался в слое толщиной порядка 100 мкм [30]. Наши последние эксперименты по варьированию параметров отжига показывают возможность более существенного увеличения интенсивности экситонной люминесценции. Необходимо отметить, что, несмотря на увеличение интенсивности свечения, термообработка в аргон-водородной газовой смеси не влияет на кинетику люминесценции как легированных, так и нелегированных керамик.

Образцы керамик ZnO:Ga были испытаны с использованием тяжелых ионных пучков в GSI (Научно-исследовательский центр по изучению тяжелых ионов им. Гельмгольца, Германия) [31]. Как показали исследования, их временные характеристики приближаются к таковым пласти-

кового сцинтиллятора BC-400, а радиационная стойкость более чем на порядок выше последнего и сравнима с кремниевыми и алмазными детекторами. Таким образом, керамики ZnO:Ga могут стать эффективной заменой используемых пластиковых сцинтилляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе горячего прессования керамик ZnO и ZnO:Ga формируется преимущественная ориентировка зерен по плоскостям призмы, при которой достигается относительно высокая прозрачность в видимой области спектра образцов ZnO.

Введение Ga в количестве от 0,03 до 0,1 масс % в структуру ZnO приводит к уменьшению размера зерна.

Установлено влияние разных исходных порошков на концентрацию свободных носителей в керамике ZnO и ее длинноволновую границу прозрачности, а также на интенсивность полосы ДЛ в керамике ZnO:Ga.

Максимальная интенсивность экситонной люминесценции в керамике ZnO:Ga наблюдается при концентрации Ga 0,05 масс %.

Установлена перспективность применения сцинтилляционной керамики ZnO:Ga, обладающей временем затухания экситонной люминесценции порядка 1,1 нс и высокой радиационной стойкостью, для регистрации тяжелых ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-52-76002.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Orgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshnikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoc H.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. Art. № 041301.
2. *Makino T., Segawa Y., Yoshida S., Tsukazaki A., Ohtomo A., and Kawasaki M.* Gallium concentration dependence of room-temperature near-band-edge luminescence in *n*-type ZnO:Ga // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 759–761.
3. *Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E., Weber M.J.* Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2009. A 601. P. 358–363.
4. *Cooper J.C., Koltick D.S., Mihalzo J.T., and Neal J.S.* Evaluation of ZnO(Ga) coatings as alpha particle transducers within a neutron generator // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2003. V. 505. P. 498–501.
5. *Neal J.S., Giles N.C., Yang X., Wall R.A., Ucer K.B., Williams R.T., Wisniewski D.J., Boatner L.A., Rengarajan V., and Nemeth B.* Evaluation of melt-grown, ZnO single crystals for use as alpha-particle detectors // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2008. V. 55. P. 1397–1403.
6. *Gorokhova E.I., Anan'eva G.V., Demidenko V.A., Rodnyi P.A., Khodyuk I.V., Bourret-Courchesne E.D.* Optical, luminescence, and scintillation properties of ZnO and ZnO:Ga ceramics // *J. Opt. Technol.* 2008. V. 75. P. 741–746.
7. *Neal J.S., DeVito D.M., Armstrong B.L., Hong M., Kesani B., Yang X., Giles N.C., Howe J.Y., Ramey J.O., Wisniewski D.J., Wisniewska M., Munir Z.A., and Boatner L.A.* Investigation of ZnO-based polycrystalline ceramic scintillators for use as α -particle detectors // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2009. V. 56. P. 892–898.
8. *Chernenko K.A., Gorokhova E.I., Eron'ko S.B., Sandulenko A.V., Venevtsev I.D., Wieczorek H., and Rodnyi P.A.* Structural, optical and luminescent properties of ZnO:Ga and ZnO:In ceramics // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018. V. 65. № 8. P. 2196–2202. DOI: 10.1109/TNS.2018.2810331
9. *Márquez J.A.R., Rodríguez C.M.B., Herrera C.M., Rosas E.R., Angel O.Z., Pozos O.T.* Effect of surface morphology of ZnO electrodeposited on photocatalytic oxidation of methylene blue dye. Part I: Analytical study // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. V. 6. P. 4059–4069.

10. Черненко К.А., Мухрин С.Б., Wiczorek H., Ronda C.R., Родный П.А. Источник прямоугольных рентгеновских импульсов для исследования сцинтилляторов // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 20. С. 1–7.
11. Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., and Sidorenko A.V. Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. № 6. P. 2340–2343.
12. Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Botev A.N., Burova L.I. MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO // Superlattices Microstruct. 2005. V. 38. P. 272–282.
13. Chen S., Carraro G., Barreca D., Sapelkin A., Chen W., Huang X., Cheng Q., Zhang F., and Binions R. Aerosol assisted chemical vapour deposition of Ga doped ZnO films for energy efficient glazing: Effects of doping concentration on the film growth behaviour and opto-electronic properties // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 13039–13049.
14. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751–767.
15. Горохова Е.И., Еронько С.Б., Кульков А.М., Орещенко Е.А., Симонова К.Л., Черненко К.А., Венецьев И.Д., Родный П.А., Лотт К.П., Wiczorek H. Разработка и исследование сцинтилляционной оптической керамики ZnO:In // Оптический журнал. 2015. Т. 82. № 12. С. 78–85.
16. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.
17. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов // Диссерт. уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 2015. 180 с.
18. Kortunova E.V., Nikolaeva N.G., Chvanski P.P., Maltsev V.V., Volkova E.A., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., and Kuech T.F. Hydrothermal synthesis of improved ZnO crystals for epitaxial growth of GaN thin films // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 2336–2341.
19. Кузьмина И.П., Никитенко В.П. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. 167 с.
20. Saadatkhia P., Ariyawansa G., Leedy K.D., Look D.C., Boatner L.A., and Selim F.A. Fourier transform infrared spectroscopy measurements of multiphonon and free-carrier absorption in ZnO // J. Electronic Materials. 2016. V. 45. № 12. P. 6329–6336.
21. Xiaocheng Y. Electrical and optical properties of zinc oxide for scintillator applications // Dissert. degree D.Ph. in Physics. Morgantown, USA: West Virginia University, 2008. 168 p.
22. Borseth T.M., Svensson B.G., and Kuznetsov A.Yu. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Nov. Art. № 262112.
23. Ton-That C., Weston L., and Phillips M.R. Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Sept. Art. № 115205.
24. Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 759–762.
25. Tay Y.Y., Tan T.T., Boey F., Liang M.H., Ye J., Zhao Y., Norby T., Li S. Correlation between the characteristic green emissions and specific defects of ZnO // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 2373–2379.
26. Khranovskyy V., Grossner U., Lazorenko V., Lashkarev G., Svensson B.G., Yakimova R. Conductivity increase of ZnO:Ga films by rapid thermal annealing // Superlattices Microstruct. 2007. V. 42. P. 379–386.
27. Chernenko K.A., Klimova O.G., Gorokhova E.I., Klimov G.G., Semench A.V., Rodnyi P.A. The effect of annealing on spectra and decay time of X-ray luminescence of zinc oxide powders // IOP Conf. Series: Mater. Sci. and Eng. 2013. V. 49. P. 012028.
28. Li Q., Liu X., Gu M., Huang S., Zhang J., Ni C., Hu Y., Wu Q., Zhao S. X-ray excited luminescence of Ga- and In-doped ZnO microrods by annealing treatment // Superlattices and Microstructures. 2016. V. 98. P. 351–358.
29. Li Q., Liu X., Gu M., Li F., Zhang J., Wu Q., Huang S., Liu S. Large enhancement of X-ray excited luminescence in Ga-doped ZnO-nanorod arrays by hydrogen annealing // Appl. Surface Sci. 2018. V. 433. P. 815–820.
30. Rodnyi P., Chernenko K., Klimova O., Galkin V., Makeenko A., Gorokhova E., Buettner D., Keur W., Wiczorek H. Influence of annealing on the scintillation properties of zinc oxide powders and ceramics // Rad. Meas. 2016. V. 90. P. 136–139.
31. Boutachov P., Reiter A., Walasek-Hohne B., Gorokhova E., Rodnyi P. Radiation hardness investigation of ZnO(Ga) and ZnO(In) with heavy ion beams // Abstract SCINT 2017 — 14th Int. Conf. Scintillating Materials and Their Applications.