

СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ZnO-КЕРАМИК

© 2011 г. Е. И. Горохова*, канд. техн. наук; П. А. Родный**, доктор физ.-мат. наук; К. А. Черненко**, Г. В. Ананьева*; С. Б. Еронько*; Е. А. Орешенка*; И. В. Ходюк**; Е. П. Локшин***, доктор. техн. наук; Г. Б. Куншина***, канд. техн. наук; О. Г. Громов***, канд. техн. наук; К. П. Лотт****

* Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНИЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

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

*** Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

**** Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

E-mail: E.Gorokhova@rambler.ru

Проведены комплексные исследования взаимосвязи свойств исходных порошков и характеристик сцинтилляционных оптических ZnO-керамик, получаемых по методу одноосного горячего прессования. Выявленна зависимость параметров решетки, текстуры и прозрачности керамических образцов от типа порошка. Исследовано влияние свойств порошков и условий отжига керамик на их спектры излучения. Интенсивность рентгенолюминесценции сцинтилляционных оптических ZnO-керамик с максимумом длины волны излучения 517 нм составляет порядка 50% от таковой для CsI:Tl и сопоставима с GOS:Pr,Ce-керамикой при среднем времени высвечивания 1,0–1,6 мкс. Коэффициент полного пропускания керамических образцов толщиной 1,0 мм составляет порядка 45% на длине волны 517 нм.

Ключевые слова: окись цинка, одноосное горячее прессование, сцинтилляционная оптическая керамика.

Коды OCIS: 160.2540, 160.4760

Поступила в редакцию 28.04.2011

Введение

Оксид цинка – один из интереснейших полифункциональных материалов, вызывающий в последние годы повышенное внимание со стороны научного сообщества. Высокий интерес связан с широким применением ZnO в электронных и фотонных приборах и устройствах, включая УФ светодиоды и фотодетекторы, лазеры синей и УФ областей, наноструктуры многочисленных форм и назначений [1, 2]. Количество публикаций, посвященных ZnO, составляет свыше 2000 в год, что является свидетельством невероятной популярности этого материала. Востребованность ZnO определяется уникальным сочетанием свойств, что дает ему преимущества по ряду параметров в сравнении с другими материалами [3]. ZnO является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при 300 К и боль-

шой энергией связи экситона (около 60 мэВ), что делает экситон стабильным при комнатной температуре. Различные устройства, в которых используется ZnO, могут работать при высоких значениях фонового излучения, например в космосе, так как этот материал характеризуется высокой радиационной стойкостью.

Порошкообразные катодолюминофоры на основе оксида цинка давно и широко используются, а порошкообразный ZnO:Ga имеет самую высокую добротность (отношение светового выход/время спада) среди всех известных сцинтилляторов [4]. Хотя, строго говоря, порошкообразные люминофоры не являются сцинтилляторами, поскольку сцинтиллятор – это объемный прозрачный в области собственного излучения люминофор, имеющий достаточные размеры для поглощения ионизирующего, в том числе и гамма-излучения.

Несмотря на очевидные успехи в области синтеза качественных ZnO-монокристаллов [5, 6], создание сцинтилляторов на основе этого материала с требуемым для практического использования комплексом параметров проблематично [7]. Перспективной альтернативой сцинтилляционному монокристаллу является его поликристаллический аналог – сцинтилляционная оптическая керамика. Работы в области создания таких материалов на основе различных соединений интенсивно осуществляются в последние десятилетия. Однако в публикациях, относящихся к получению сцинтилляционной керамики на основе оксида цинка, как правило, отсутствует информация о прозрачности [8, 9], что связано с недостаточно высокой плотностью получаемого материала, а также с проблемами, обусловленными анизотропностью ZnO.

В наших первых публикациях, посвященных этому материалу, наряду с прочими сцинтилляционными характеристиками, представлены данные о возможности получения методом одноосного горячего прессования прозрачной в видимой области спектра ZnO-керамики [10, 11]. Метод одноосного горячего прессования, при котором процесс получения сцинтилляционного оптического поликристаллического материала осуществляется при относительно невысоких температурах ($0,5\text{--}0,7 T_{\text{пл}}\text{K}$), предопределяет повышенные требования к качеству исходного порошка: фазовому составу, морфологии и дисперсному составу частиц. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния параметров исходных порошков на свойства нелегированных ZnO-керамических образцов.

Методика эксперимента

В работе использовались коммерческие ZnO-порошки высокой чистоты, отечественные и фирмы Alfa Aesar (USA, торговая марка Puratronic®), а также порошок, синтезированный методом осаждения-пиролиза (прекурсор – оксалат цинка) в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН [12].

ZnO-керамика изготавливается по методу одноосного горячего прессования в высокотемпературной вакуумной печи. Образцы в виде дисков диаметром 24 мм после механической обработки имели толщину от 0,4 до 1,5 мм.

Морфология и средний размер зерна порошков изучались на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50VP и SEM LEO-420. Исследования микроструктуры керамических образцов осуществлялись с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-312, для чего поверхность керамики предварительно подвергалась травлению соляной кислотой.

Параметры решетки, фазовый состав и степень текстурированности керамики определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с медным анодом и никелевым фильтром с регистрацией значений интенсивности пиков рентгеновских отражений на ленте самописца. Интерпретация результатов велась на основании данных картотеки JCPDS [13].

Для определения параметров кристаллической ячейки была выбрана система кристаллографических плоскостей (105) и (300) с большими углами отражения 2θ ($104,12^\circ$ и $110,52^\circ$). Расчет текстурного фактора проводился по шести однозначно идентифицированным линиям отражения от плоскостей (100), (002), (101), (102), (110), (103) путем сопоставления интенсивностей этих линий от исследуемого образца со стандартными данными для этого материала, взятыми из картотеки.

Полный спектральный коэффициент пропускания образцов определяли на спектрофотометре Hitachi-330, снабженным интегральной сферой диаметром 60 мм. Измерение спектров люминесценции керамик проводилось при непрерывном рентгеновском (40 кВ, 20 мА) возбуждении. Регистрирующая часть содержала монохроматор МДР-2 и фотоприемник ФЭУ-106. Все измеренные спектральные кривые были откорректированы с учетом чувствительности ФЭУ и неравномерности энергетической характеристики монохроматора для различных длин волн. Кинетика люминесценции измерялась с использованием экспериментальной установки, описанной ранее [14]. Для возбуждения образцов использовался источник рентгеновского излучения с длительностью импульса менее 1 нс, работающий при напряжении 30 кВ и максимальной амплитуде тока до 500 мА.

Кинетика затухания изучалась на установке, где для возбуждения использовалась трубка с анодным напряжением 45 кВ, а сигнал рентгенолюминесценции (РЛ) регистрировался ФЭУ с охлаждаемым катодом. Длительность рентгеновского импульса, формируемая меха-

ническим затвором, составляла 2 с. При этом длительность фронтов рентгеновского импульса составляла менее 0,5 мс. При облучении на просвет с использованием фиксированной диафрагмы диаметром 8 мм эта же установка позволяет производить оценку световыххода путем сравнения интенсивности РЛ исследуемого образца и эталона.

Результаты и обсуждение

Данные, представленные в таблице и на рис. 1, показывают большое разнообразие исследованных порошков не только по “чистоте”, но и в части их дисперсного и морфологического состава. Причем изменение дисперсного состава имеет место даже в пределах одной и той же марки порошка при исследовании различных партий.

Морфологический состав коммерческих порошков представлен, главным образом, удлиненными столбчатыми, уплощенно-удлиненными, а также игольчатыми разновидностями зерен. Преимущественный габитус уд-

линенных столбчатых зерен гексагонально-призматический. Для уплощенно-удлиненных зерен более характерен тетрагонально-призматический габитус. Изометрическая форма аномально крупных зерен без четко выраженной огранки обнаруживается только в порошке № 5 (рис. 1). В отличие от других на изображении порошка № 3, полученном на микроскопе SEM LEO-420, четко разрешаются только агломераты первичных частиц, сгруппированные в слоистые структуры (рис. 1). По данным растровой микроскопии первичные частицы этого порошка имеют сферическую форму. Вероятно, порошок № 3 является наиболее мелкодисперсным среди исследованных, что подтверждает приведенный в таблице размер зерна (100–150 нм), рассчитанный из значения удельной поверхности $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Рентгенофазовым анализом было установлено, что все исследованные порошки, также как и керамические образцы, содержат только одну фазу – гексагональный ZnO. Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2) и для порошков, и для керамики наблюдаются

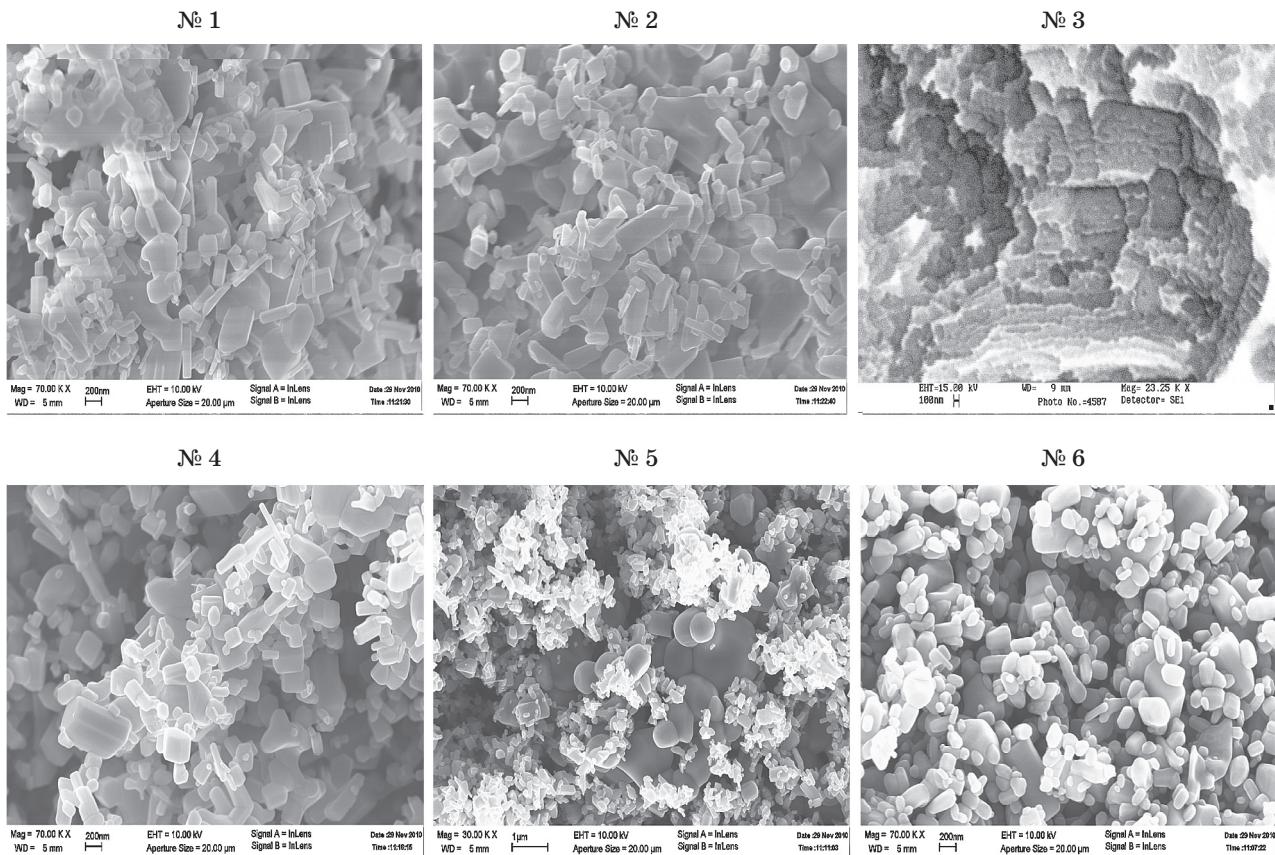


Рис. 1. Характерные микрофотографии исследованных порошков. Номер фотографии соответствует номеру в таблице. Обсуждение в тексте.

Данные исходных порошков, использованных для получения ZnO-керамик

№	Производитель	Марка, квалификация, № партии	Массовая доля основного вещества	Максимальное содержание фракций с размером частиц, нм	Минимальное содержание фракций с размером частиц, нм
1	Россия	ОСЧ 14-2 (ТУ 6-09-2175-77), п. 4	не менее 99,5%	45×500; 70×150–180×400	200×740
2	Россия	ОСЧ 14-2 (ТУ 6-09-2175-77), п. 10	не менее 99,5%	70×150; 130×(230–330)	200×740
3	ИХТРЕМС, Россия	п. 5а	не менее 99,5%	100–150*	
4	Alfa Aesar, USA	Puratronic, Stock № 12855, Lot 23475	99,9995%	80×300–300×650	45×600
5	Alfa Aesar, USA	Puratronic, Stock № 12855, Lot 23993	99,9995%	≤100; 80×300–110×550	470–1400
6	Alfa Aesar, USA	Puratronic, Stock № 11137, Lot 23993	99,999%	60×150–80×250	250×650

* Размер частиц рассчитывался из данных по удельной поверхности, которая составляла $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Примечание: номера порошков и изготовленных из них керамических образцов при упоминании в тексте соответствуют порядковому номеру в таблице.

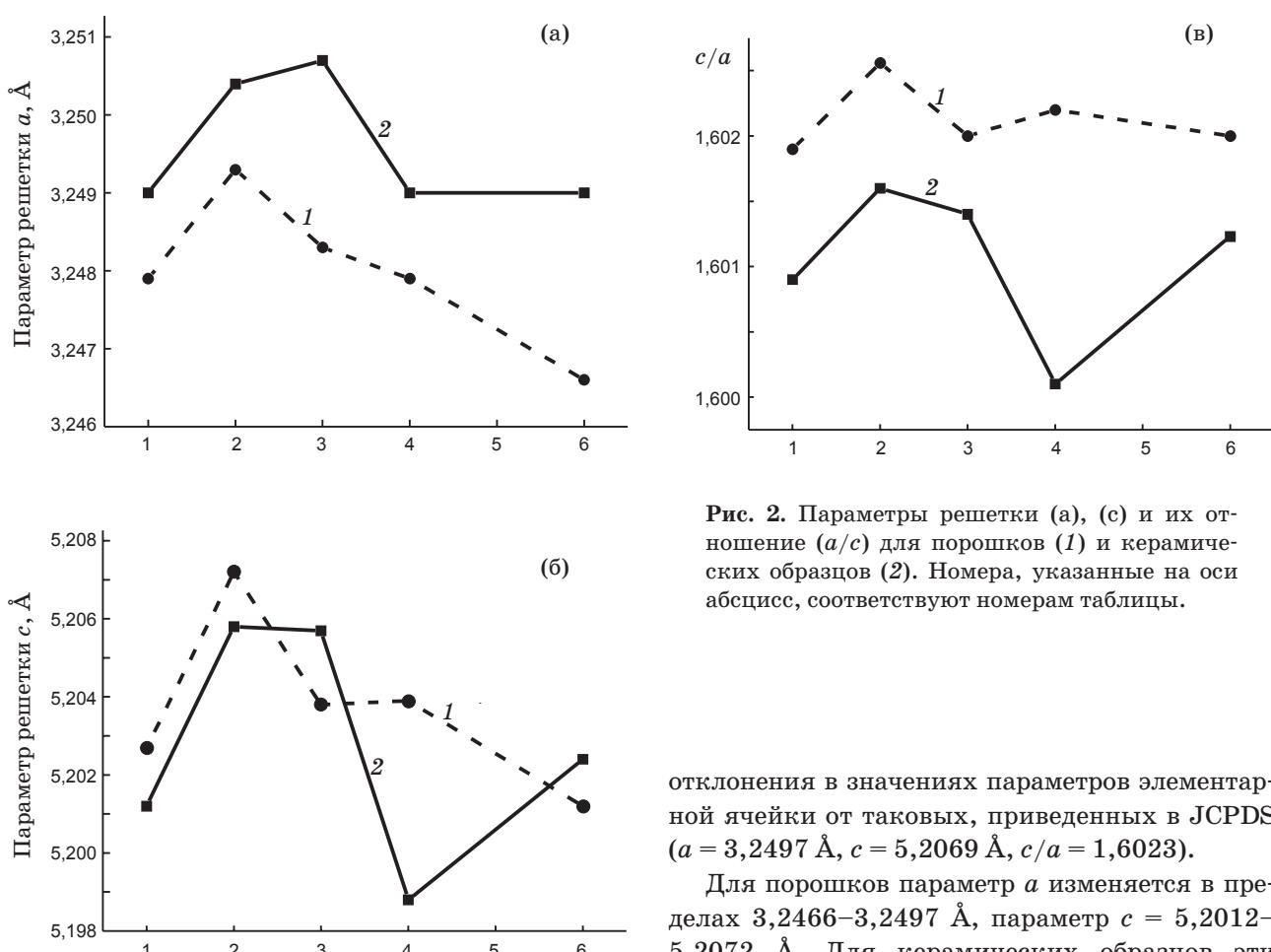


Рис. 2. Параметры решетки (а), (с) и их отношение (а/с) для порошков (1) и керамических образцов (2). Номера, указанные на оси абсцисс, соответствуют номерам таблицы.

отклонения в значениях параметров элементарной ячейки от таковых, приведенных в JCPDS ($a = 3,2497 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$, $c/a = 1,6023$).

Для порошков параметр a изменяется в пределах $3,2466$ – $3,2497 \text{ \AA}$, параметр $c = 5,2012$ – $5,2072 \text{ \AA}$. Для керамических образцов эти

колебания находятся в пределах: $a = 3,2490\text{--}3,2507 \text{ \AA}$, $c = 5,1988\text{--}5,2058 \text{ \AA}$. При этом для порошков соотношение c/a варьируется в области значений 1,6019–1,6025, а для керамики в пределах 1,600–1,6016.

При исследовании монокристаллов ZnO, как правило, возникают подобные отклонения параметров решетки от значения $c/a = 1,633$, характерного для идеального гексагонального кристалла, имеющего вюрцитовую структуру. В обзоре [2] приводится следующий диапазон значений постоянных решетки для ZnO: $a = 3,2475\text{--}3,2501 \text{ \AA}$, $c = 5,2042\text{--}5,2075 \text{ \AA}$, $c/a = 1,593\text{--}1,6035$. Параметры решетки полупроводников, включая ZnO, зависят от многих факторов: примесных и собственных дефектов (точечных, пространственных), деформации и температуры. При этом доминирующим фактором, отвечающим за расширение решетки, как отмечается в [3], являются свободные заряды.

Сравнительный анализ значений параметров решетки исходных порошков и изготовленных из них керамических образцов показывает, что формирование керамики в процессе высокотемпературной деформации порошкообразного ZnO сопровождается не очень значительным, но вполне определенным структурным изменением. Происходит небольшое увеличение параметра a у керамики, причем тем большее, чем мельче исходный порошок (рис. 2а). Что касается изменений в направлении, параллельном оси c , то здесь еще четче просматривается влияние размера частиц исходного порошка на структуру керамики (рис. 2б). При использовании более мелкодисперсного порошка значение параметра c у керамики увеличивается (образцы 3 и 6). Для образцов, изготовленных из более крупнозернистых порошков, наблюдается уменьшение параметра c . Тем не менее, общий характер изменения соотношения c/a свидетельствует о том, что процесс одноосного горячего прессования приводит к сжатию решетки ZnO-керамики в направлении, параллельном оси c , независимо от использованного исходного порошка (рис. 2в).

Существенная роль типа исходного порошка была установлена при исследовании текстуры керамики. Наличие текстуры обнаруживается у всех образцов, за исключением керамики № 3, изготовленной из материала ИХТРЕМС (см. таблицу), где она практически отсутствует. Так, у образца № 2 наблюдается преимущественная ориентировка зерен по кристалло-

графическим плоскостям призмы (100) и (110) и значение общей текстуры составляет 0,38. Для керамики № 3 общая текстура не превышает значения 0,06 и в структуре проявляется незначительная преимущественная ориентировка зерен по плоскости призмы (100) и ромбоэдра (102). Вероятно, размер частиц исходных порошков является определяющим фактором в формировании текстуры керамики.

На рис. 3а и 3б представлены типичные фотографии микроструктур для керамических образцов № 1, 2, 4, 6 (а) и № 3 (б). Изометрическая форма зерен характерна для всех керамики. Отличия микроструктур наблюдаются в размере зерен, что обусловлено различным дисперсным составом исходных порошков. Так, для образцов № 1, 2, 4 и 6 размер зерен варьируется в пределах 5–30 мкм, а у керамики № 3 он составляет 3–10 мкм. Тем не менее, увеличение размера зерна керамических образцов на один-два порядка по сравнению с таковым исходных порошков свидетельствует об интенсивном протекании рекристаллизационных процессов при горячем прессовании ZnO.

Исследованные ZnO-керамики обладают высокой плотностью, более 0,99 относительно рентгеноструктурной, и определенным уровнем прозрачности. Разница в коэффициенте полного пропускания образцов в видимой области спектра составляет около 10% и она связана со свойствами исходных порошков. К снижению уровня прозрачности керамики № 5 в сравнении с образцом № 4, отличающимся только номером партии исходного порошка, приводит значительная неоднородность зернового состава порошка № 5. Наиболее высокая прозрачность наблюдается у керамики № 1–4, полное пропускание которых на длинах волн $\lambda = 516\text{--}520 \text{ нм}$ составляет 45% при толщине образца 1 мм. На рис. 3в представлены кривые пропускания для керамик № 1–3, изготовленных из отечественных порошков.

Кривые пропускания образцов 1 и 2 имеют аналогичный характер. Образцы № 1 и 2 отличаются только уровнем прозрачности, обусловленным различной толщиной. Ряд особенностей зависимости коэффициента пропускания от длины волны наблюдается для керамики № 3. Во-первых, ее коротковолновая граница смешена в длинноволновую область на 15 нм в отличие от других образцов, у которых фиксируется лишь небольшая полоса поглощения около 400 нм. Во-вторых, только у данной ке-

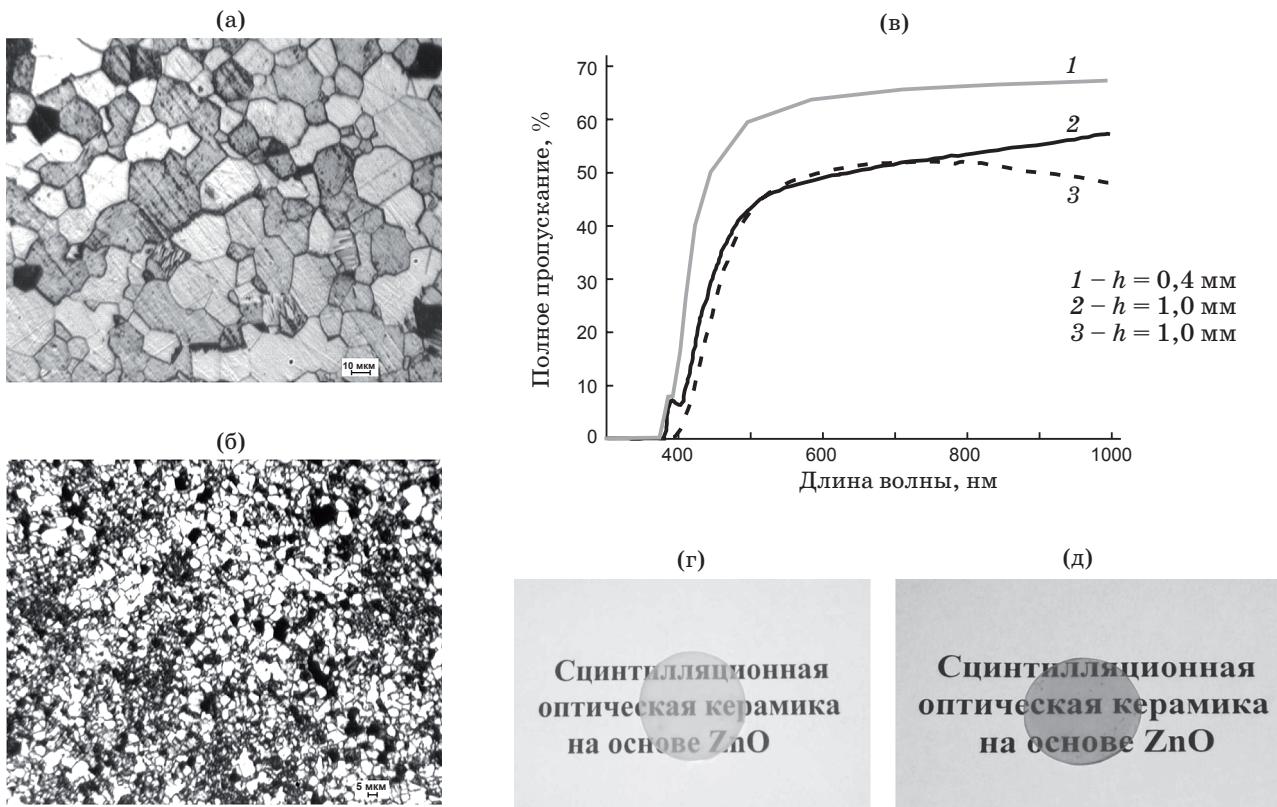


Рис. 3. Микроструктура (а, б), спектры полного пропускания (в) и фотографии (г, д) ZnO-керамических образцов № 2 (а, г) и № 3 (б, д); номера кривых на рисунке (в) соответствуют номерам таблицы.

рамики наблюдается снижение коэффициента пропускания на длинноволновом крыле, в ближней ИК-области спектра (750–1000 нм). Это может быть связано с поглощением на свободных носителях, которое четко фиксируется в ZnO по положению минимума полосы, определяемого концентрацией носителей, в области далее 2 мкм [7]. Можно предполагать, что отличия спектров в данной области, степень и характер текстурированности обсуждаемых образцов, а также размер составляющих их зерен, факторы взаимосвязанные. Дело в том, что полярность кристаллов оксида цинка обуславливает неравенство зарядового состояния различных плоскостей (граней) ZnO. Так называемые сторона C^+ (“Zn-поверхность”) базальной плоскости (0001) и сторона C^- (“O-поверхность”) базальной плоскости (000 $\bar{1}$) имеют большое число положительных или, соответственно, отрицательных свободных связей на поверхности, а шесть призматических плоскостей (10 $\bar{1}$ 0) (M-грани) имеют нейтральный заряд. Это приводит не только к различной скорости роста граней, но и к различиям оптических, электри-

ческих и других свойств ZnO. Пластины монокристаллического ZnO, вырезанные из двух секторов одного кристалла, имеют различный коэффициент пропускания в инфракрасной области: C^+ сектор прозрачен вплоть до 10 мкм, а у образца из сектора C^- на длинноволновом хвосте наблюдается поглощение на свободных носителях [5].

На рис. 3г и д представлены фотографии керамик № 1 и № 3, соответственно. Образцы имеют характерную окраску – желтоватую (№ 1) и зеленоватую (№ 3). Образцы № 2, 4 и 6, как правило, окрашены в желтоватый цвет.

На рис. 4 представлены типичные спектры рентгенолюминесценции (РЛ) используемых исходных порошков и изготовленных из них керамических образцов. Спектр порошка № 3 не измерялся, поскольку порошок был полностью израсходован в процессе получения керамик. Спектры содержат две полосы излучения, которые, как правило, регистрируются в ZnO: коротковолновую вблизи края поглощения (краевая люминесценция) и длинноволновую (внутризонная люминесценция). Краевая лю-

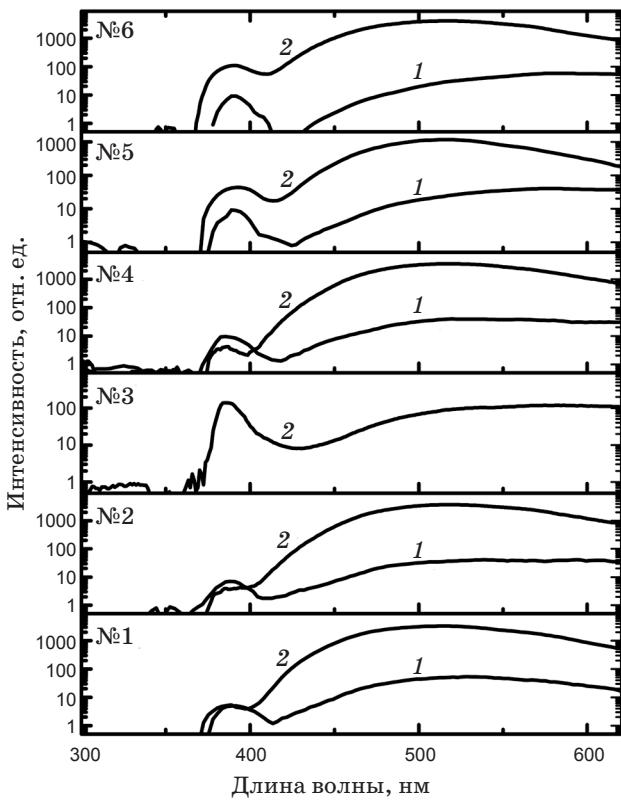


Рис. 4. Спектры рентгенолюминесценции порошков (1) и керамических образцов (2). Номера спектров соответствуют номерам таблицы.

минесценция имеет экситонную природу [15]. Внутризонную люминесценцию ZnO связывают с вакансиями цинка V_{Zn} , вакансиями кислорода V_O , межузельным (Zn_i) или антиузельным цинком (O_{Zn}) и другими центрами [3, 16–20].

Внутризонная люминесценция или длинноволновая полоса (ДВП) доминирует во всех спектрах порошков и керамик, кроме образца № 3, который мы рассмотрим отдельно. Максимум краевой люминесценции, т. е. коротковолновой полосы (КВП), находится в области 385–390 нм. Соотношение ее интенсивности для порошков и керамик различно. У порошков № 2 и 4 интенсивность КВП более высокая, чем у керамических образцов и, наоборот, она значительно выше у керамик, изготовленных из порошков № 5 и 6. Более существенные отличия наблюдаются в характере ДВП как между исходными порошками и керамиками, так и между различными порошками. Изменяется положение максимума и ширина ДВП. Неизменными остаются только значительное, почти на два порядка, увеличение интенсивности этой полосы у керамических образцов и положение ее основного максимума излучения – 517 нм. ДВП у большей части порошков уширена и неэлементарна, а положение максимумов находится в области от 525 до 580–590 нм.

Спектр люминесценции керамики № 3 отличается от вышеописанных, прежде всего соотношением интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос. Доминирует КВП с максимумом 386 нм, хотя ее интенсивность невелика и сопоставима с таковой для керамики № 6. Кроме того, максимум излучения ДВП в этом образце смещен в оранжевую область, к 580 нм, по сравнению с остальными керамическими образцами (рис. 4).

Результаты исследования влияния условий термообработки на спектральные характеристики керамических образцов приведены на рис. 5. Термообработка осуществлялась на воздухе и в вакууме при температурах 600–800 °С и длительности выдержек 30–300 минут. На рис. 5а представлены изменения спектра люминесценции для образца № 2, такой же характер зависимости наблюдался и для образцов № 1 и № 4. На рис. 5б приведены аналогичные кривые для образца № 3. Варьирование параметров процесса термообработки приводит к:

– изменению, в пределах 20%, интенсивности ДВП в образцах № 1, 2, 4 (увеличению после термообработки на воздухе при 600 °С и к снижению во всех остальных случаях);

– радикальному изменению соотношения интенсивностей КВП и ДВП образца № 3: длительная термообработка на воздухе при 700 °С приводит к значительной деградации КВП, а увеличение температуры и длительности выдержки при термообработке в вакууме вызывает уменьшение в 5 раз интенсивности КВП и возрастанию ДВП до 20 раз с проявлением ее структурированности.

Измерение интенсивности РЛ обсуждаемых образцов в геометрии “на просвет”, когда фиксировался отклик только для ДВП, показало несколько отличную от приведенной на рис. 5а зависимость для образцов № 1, 2 и 4. Интенсивность РЛ не только не уменьшалась, но и возрастила на 10–20% после термообработки (рис. 5в). Возможно данные, представленные на рис. 5а, в большей мере отражают состояние поверхности этих образцов, поскольку они получены при геометрии “на отражение”. Что касается образца № 3, то тенденция изменения интенсивности была идентична: при измерении “на просвет” наблюдалось увеличение ДВП в 5–10 раз.

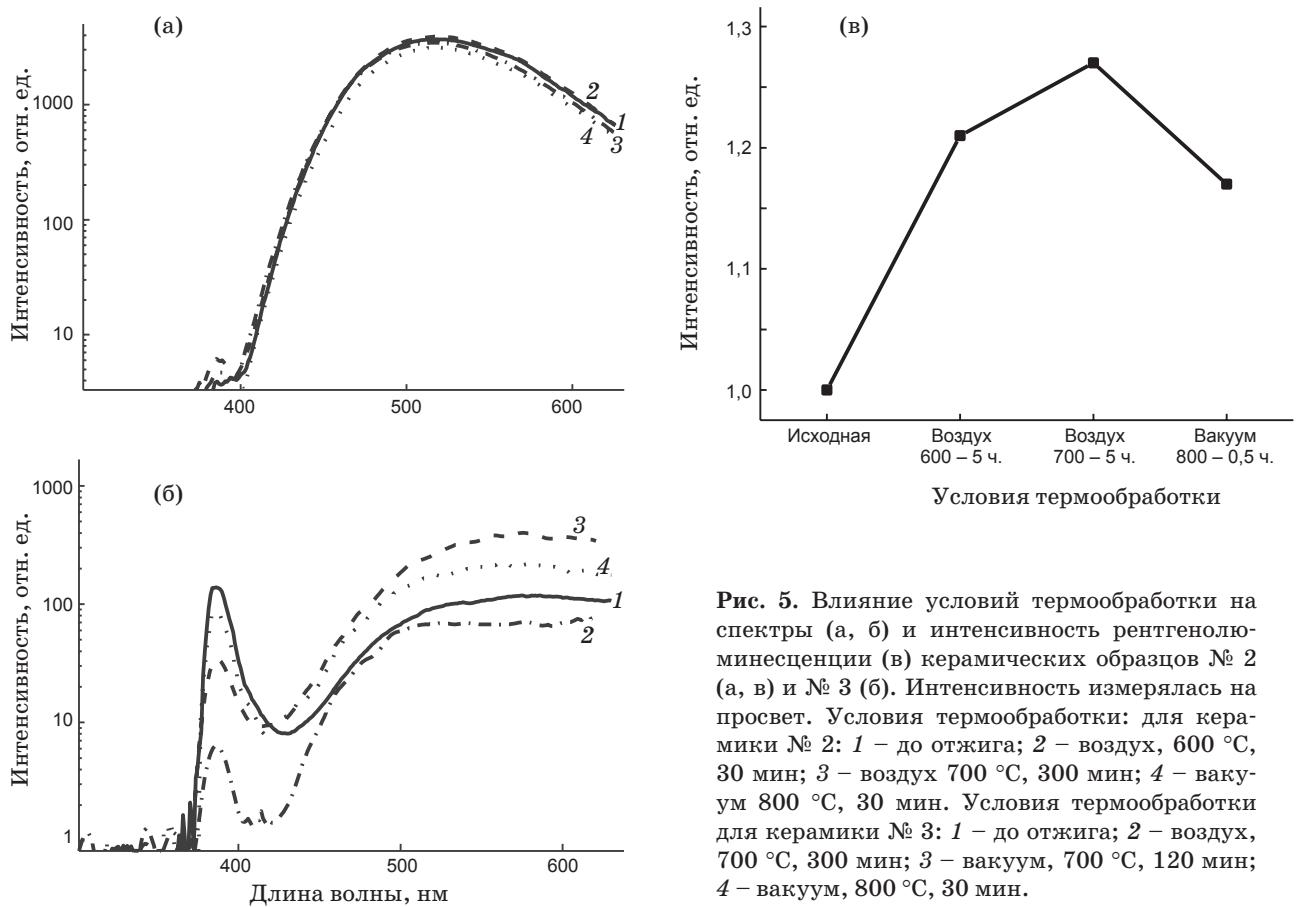


Рис. 5. Влияние условий термообработки на спектры (а, б) и интенсивность рентгенолюминесценции (в) керамических образцов № 2 (а, в) и № 3 (б). Интенсивность измерялась на просвет. Условия термообработки: для керамики № 2: 1 – до отжига; 2 – воздух, 600 °С, 30 мин; 3 – воздух 700 °С, 300 мин; 4 – вакуум 800 °С, 30 мин. Условия термообработки для керамики № 3: 1 – до отжига; 2 – воздух, 700 °С, 300 мин; 3 – вакуум, 700 °С, 120 мин; 4 – вакуум, 800 °С, 30 мин.

В целом, представленные данные показывают рост интенсивности ДВП в ZnO в результате вакуумного горячего прессования коммерческих порошков, включая порошки фирмы *Alfa Aesar*, и после вакуумной термообработки всех образцов, включая № 3.

Согласно данным работы [9], в которой сравнивались спектры фотолюминесценции ZnO-порошка фирмы *Alfa Aesar* и керамики, изготовленной по методу одноосного горячего прессования и SPS (Spark Plasma Sintering), доминирующей полосой в спектрах является также ДВП. Однако в отличие от наших данных, авторы регистрировали значительное уменьшение интенсивности этой полосы (и всего спектра в целом) у керамики по сравнению с исходным порошком. Увеличение интенсивности (при сохранении исходного соотношения ДВП/КВП) отмечалось только после термообработки керамики в газообразной среде (96% аргона и 4% водорода) при 800 °С в течение 30 минут.

Наши результаты по термообработке керамики на воздухе близки к аналогичным исследованиям на монокристаллах ZnO [17] в части отсутствия смещения исходного положения

пика ДВП (в их случае 2,17 эВ или 571 нм), после отжига при температурах 500–700 °С, когда маловероятна генерация дефектов типа V_{Zn} -центров. Авторы цитируемой работы приписывают оранжевый пик 2,17 эВ наличию в кристалле Li-центров, а зеленый пик 2,37 эВ (523 нм), появляющийся в спектре кристалла при температуре отжига ≥ 800 °С, объясняют генерацией V_{Zn} -центров.

Поскольку в наших исследованиях рост интенсивности зеленой и оранжевой полос (517 нм и 580 нм) наблюдается после вакуумной термообработки образцов в условиях дефицита кислорода можно предполагать, что он обусловлен увеличением концентрации дефектов типа V_O или Zn_i . При этом следует сослаться на работу [20], где упоминается возможность формирования при недостатке кислорода зеленой люминесценции, связанной с V_O -центрами, а оранжево-красной – либо с межузельным цинком Zn_i , либо с избытком кислорода. С другой стороны, не исключена и другая интерпретация поведения длинноволновых полос керамических образцов. Известно, что избыточное восстановление может создавать V_{Zn} ,

которые являются глубокими акцепторами и имеют низкую энергию образования в *n*-типе ZnO [21]. Относительно возможной связи оранжевой полосы с присутствием Li-центров в керамических образцах следует сказать следующее. Во-первых, в порошках, имеющих оранжевую полосу, присутствие лития не обнаружено и, во-вторых, примесь Li специально не вводилась в исходный порошок.

Детальный анализ и обсуждение природы дефектов, ответственных за те или иные центры свечения, будут подробно представлены в отдельной статье. Здесь можно только упомянуть справедливое заключение авторов [3] о том, что длинноволновые полосы, демонстрируя одинаковое положение, могут иметь различное происхождение.

В результате исследования кинетики люминесценции установлено, что керамика № 3 с преобладающей экситонной люминесценцией (КВП) имеет быстрый спад рентгенолюминесценции с постоянной, близкой к 1 нс. Кинетика люминесценции образцов с доминирующей ДВП излучения более медленная, форма спада ее интенсивности гиперболическая, а среднее время высыпчивания составляет 1,0–1,6 мкс.

На рис. 6 приведены кривые затухания для керамик с преобладающей ДВП (кривая 2, обр. № 2) и КВП (кривая 3, обр. № 3) излучения. Характер изменения интенсивности послесвечения ZnO-керамик № 1, 4, 6 аналогичен таковому для образца № 2. Для сравнения на этом же рисунке представлена типичная кривая послесвечения для GOS:Pr,Ce-керамики.

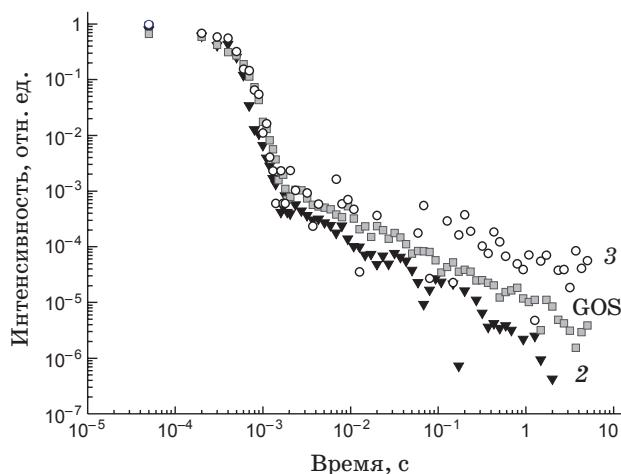


Рис. 6. Кинетика затухания сцинтилляционных оптических ZnO-керамик: № 2 (2), № 3 (3) и GOS:Pr,Ce-керамики (GOS).

керамик [22]. Как видно, интенсивность послесвечения ZnO-керамик, излучающих в зеленой области спектра (517 нм), достаточно низка и не превышает уровень, характерный для GOS-керамик. Интенсивность рентгенолюминесценции образцов № 1, 2, 4 и 6, измеренная в геометрии “на просвет”, составляет около 50% от таковой для CsI:Tl и сопоставима с интенсивностью GOS:Pr,Ce-керамики.

Кроме того, проводилось сравнение световыхода сцинтилляционных ZnO-керамик с ДВП излучения и стандартного монокристаллического $YAlO_3:Ce$ (YAP)-сцинтиллятора, световыход которого известен и составляет 15 000 фотонов/МэВ. С этой целью при рентгеновском возбуждении в идентичных условиях были измерены спектры излучения образцов одинакового размера. Интегральная интенсивность РЛ (пропорциональная площади под спектральной кривой), которая соответствует сцинтилляционному световому выходу материала, в случае ZnO-керамики составляет 25 000–28 200 фотонов/МэВ [23]. Таким образом, ZnO-керамика с максимумом длины волн излучения 517 нм обладает характеристиками, позволяющими рекомендовать ее для применения в рентгеновской томографии.

Заключение

Исследованы различные по чистоте, дисперсному и морфологическому составу порошки с характерным спектральным составом излучения. Большая часть использованных для изготовления керамик порошков не отличалась узким распределением частиц по размерам.

Установлено, что процесс одноосного горячего прессования приводит к сжатию решетки ZnO в направлении, параллельном оси *c*, независимо от типа исходного порошка.

Обнаружено влияние типа исходного порошка на формирование текстуры в керамических образцах. Показана возможность получения методом одноосного горячего прессования ZnO-керамики с высоким для анизотропного поликристалла уровнем прозрачности в видимой области спектра из порошков с изометричной и призматической формой частиц размером 100–150 нм или 70×150–180×400 нм, соответственно. Коэффициент полного пропускания керамических образцов толщиной 1,0 мм составляет около 45% на длине волны 517 нм.

Установлено влияние свойств порошков и условий отжига керамик на их спектральный

состав излучения (соотношение коротковолновой и длинноволновой полос). Рассмотренные особенности спектрального состава излучения показывают существенную роль предыстории исходного порошка, определяющей различия стехиометрического состава, биографии собственных дефектов, вызывающих соответствующую люминесценцию, а также свидетельствуют о значительном влиянии условий формирования ZnO-керамики на состояние

собственных дефектов решетки, обусловливающих различные механизмы видимой люминесценции.

Сцинтилляционные оптические ZnO-керамики с максимумом длины волны излучения 517 нм обладают высокой интенсивностью рентгенолюминесценции и низким уровнем послесвечения, сопоставимыми с таковыми для GOS:Pr,Ce-керамики. При этом среднее время высвечивания составляет 1,0–1,6 мкс.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Look David C.* Progress in ZnO Materials and Devices. *Journal of Electronic Materials.* 2006. V. 35. № 6. P. 1295–1305.
2. *Lin Wang Z.* Nanostructures of zinc oxide. Review Feature. *Materials today.* June 2004. P. 26–33.
3. *Orgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshnikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoc H.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Physics.* 2005. V. 98. P. 041301–103.
4. *Klingshirn C., Fallert J., Zhou H., Sartor J., Thiele C., Maier-Flaig F., Schneider D., Ralt H.* 65-years of ZnO research-old and very recent results // *Phys. Status Solidi.* 2010. B. 247. № 6. P. 1424–1447.
5. *Callahan M.J., Chen Q.-S.* Hydrothermal and Ammonothermal Growth of ZnO and GaN. *Springer Handbook of Crystal Growth.* 2010. Part C/19. P. 655–689.
6. *Xin-Hua L., Jia-Yue X., Min J., Xui S., Xiao-Min L.* Electrical and Optical Properties of Bulk ZnO Single Cristal Grown by Flux Bridgman Method. *Chin. Phys. Lett.* 2006. V. 23. № 12. P. 3356–3358.
7. *Neal J.S., Giles N.C., Xiaocheng Yang, Wall R.A., Ucer K.B., Williams R.T., Wisniewski D.v., Boatner L.A., Rengarajan V., Nause J., Nemeth B.* Evaluation of Melt-Grown, ZnO Single Crystals for Use as Alpha-Particle Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science.* 2008. V. 55. № 3. P. 1397–1403.
8. *Grigorjeva L., Millers D., Grabis J., Monty C., Kalinko A., Smits K., Pankratov V., Lojkowski W.* Luminescence properties of ZnO nanocrystals and ceramics. *IEEE Transaction on Nuclear Science.* 2008. V. 55. № 3. P. 1551–1555.
9. *Neal J.S., DeVito D.M., Armstrong B.L., Hong M., Kesanli B.X., Yang J.Y., Gils N.C., Howe J.Y., Ramey J.O., Wisniewski D.J., Wisnieska M., Munir Z.A., Boatner L.A.* Investigation of ZnO-based Polycrystalline Ceramic Scintillators for Use as α -Particle Detectors // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* 2009. V. 56. № 3. P. 892–898.
10. *Demidenko V.A., Gorokhova E.I., Khodyuk I.V., Khrustich O.A., Mikhrin S.B., Rodnyi P.A.* Scintillation properties of ceramics based on zink oxide // *Radiation Measur.* 2007. V. 42. P. 549–552.
11. *Горохова Е.И., Родный П.А., Ходюк И.В., Ананьев Г.В., Демиденко В.А., Bourret-Courchesne E.D.* Оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства ZnO и ZnO:Ga керамик // *Оптический журнал.* 2008. Т. 75. № 11. С. 66–72.
12. *Громов О.Г., Усманов Р.М., Куншина Г.Б., Локшин Э.П.* Получение наноразмерных порошков оксида цинка // *Известия вузов. Физика.* 2010. № 3/2. С. 67–70.
13. I.C.P.D.S - International Center for Diffraction Data. USA. 1989.
14. *Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V.* Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants // *IEEE Transactions Nuclear Science.* 2001. V. 48. P. 2340–2343.
15. *Kucheyev S.O., Williams J.S., Jagadish C., Zou J., Evans C., Nelson A.J., Hamza A.V.* Ion-beam-produced structural defects in ZnO // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 094115/1–11.
16. *Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hofmann A., Straßburg M., Dworzak M., Haboeck U., Rodina A.V.* Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO // *Phys. Status Solidi.* B. 2004. V. 241. P. 231–260.
17. *Berseth T.Moe, Swensson B.G., Kuznetsov A.Yu, Klason P., Zhao O.X., Willander M.* Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO // *Appl. Phys. Letters.* 2006. V. 89. P. 262112-1–262112-3.
18. *Lin B., Fu Z., Jia Y.* Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 943–946.

19. *Hur T.-B., Yoo D.-H., Jeen G.S., Hwang Y.-H., Kim H.-K.* The effect of Thermal Annealing of ZnO ceramics // Journal of the Korean Physical Society. 2003. V. 42. P. S1283–S1286.
20. *Tam K.H., Cheung C.K., Leung Y.H., Djurišić A.B., Ling C.C., Beling C.D., Fung S., Kwok W.M., Chan W.K., Phillips D.L., Ding L., Ge W.K.* Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method // J. Phys. Chem. B. 2006. 110 (42). P. 20865–20871.
21. *Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E., Weber M.J.* Semiconductor scintillators ZnO and PbI₂: co-doping studies // Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research. A. 2007. V. 579. P. 1–5.
22. *Горохова Е.И., Демиденко В.А., Еронько С.Б., Михрин С.Б., Родный П.А., Христич О.А.* Спектрально-кинетические характеристики Gd₂O₂S:Pr, Ce-керамик // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 2. С. 71–79.
23. *Родный П.А., Ходюк И.В., Горохова Е.И.* Интегральный, абсолютный и относительный световойход керамик на основе ZnO // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 15. С. 62–68.
-