

На правах рукописи



**ЧЕРНЕНКО Кирилл Александрович**

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ОКСИДНЫХ МАТРИЦАХ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Санкт-Петербург - 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Родный Петр Александрович**  
ФГАОУ ВО «СПбПУ», профессор кафедры  
экспериментальной физики

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
**Власенко Леонид Сергеевич**  
главный научный сотрудник лаб. Оптики  
полупроводников, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

кандидат физико-математических наук,  
доцент,  
**Григорьев Леонид Владимирович**  
доцент кафедры оптоинформационных технологий и  
материалов, Университет ИТМО

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Защита состоится «19» октября 2016 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, ауд. 118 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке и на официальном сайте ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» <http://www.spbstu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета



Ермакова Наталья Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время весьма актуальна задача создания сцинтилляционных детекторов с большой скоростью счета и высокой чувствительностью. Например, в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) увеличение скорости счета детектора позволили бы значительно улучшить качество получаемого изображения, либо сократить дозу облучения, получаемую пациентом; применение детектора с высоким временным разрешением позволило бы использовать времяпролетную регистрацию событий, что также улучшает качество изображения. Кроме того, сцинтилляционные детекторы с большой скоростью счета необходимы для дальнейших экспериментальных исследований в ядерной физике.

Несмотря на огромное число исследований, найти сцинтиллятор с относительно большим световыходом и малым временем отклика не удается. В связи с этим, перспективными для применения в качестве сцинтилляторов представляются полупроводники, имеющие относительно интенсивную полосу экситонной люминесценции, с постоянной спада около 1 нс. Наиболее известен из таких соединений оксид цинка, легированный галлием ( $\text{ZnO:Ga}$ ), который используют в виде тонких плёнок для детектирования альфа-частиц [1]. Получение объёмных монокристаллических  $\text{ZnO}$  сцинтилляторов, которые необходимы для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения, связано с большими техническими трудностями и представляет собой весьма длительный и дорогостоящий процесс [2,3]. По этой причине представляется перспективной идея получения сцинтиллятора в виде оптической керамики. Изготовление оптических керамик является более дешевым и быстрым процессом, по сравнению с процессом выращивания кристаллов большинства сцинтилляторов.

Несмотря на то, что люминофоры на основе оксида цинка известны длительное время, механизм люминесценции в этом веществе до сих пор остается предметом дискуссий. Поэтому, наряду с разработкой нового сцинтилляционного материала на основе оксида цинка, актуальной остаётся задача изучения физических процессов, отвечающих за люминесценцию  $\text{ZnO}$ . Таким образом, задача исследования физических процессов в оксиде цинка является актуальной как с физической (процессы переноса энергии к центрам люминесценции), так и с практической точки зрения (разработка оптических керамик с улучшенными сцинтилляционными характеристиками).

Другим относительно новым направлением использования сцинтилляционных материалов является их применение в качестве преобразователей синего и фиолетового излучения в излучение в зелено-красной области спектра. Такие преобразователи необходимы светодиодам

белого спектра: преобразователь поглощает часть синего или фиолетового излучения, испускаемого светодиодом, трансформируя его в зеленое или красное излучение, создавая таким образом спектр близкий к белому свету. Активированные висмутом сложные оксиды редкоземельных элементов, где висмут замещает трехвалентный катион, обладают интенсивной люминесценцией [4,5] и рассматриваются как перспективные материалы для использования в светодиодах белого света [6,7]. Для практического применения необходимо, чтобы активированный висмутом люминофор имел интенсивную люминесценцию при комнатной температуре и известное положение максимумов излучения и возбуждения.

Ион висмута относится к классу ртутеподобных ионов, оптический  $6s$  электрон в которых находится на внешней оболочке, из-за чего положение максимумов излучения и возбуждения зависит от кристаллического поля в конкретной матрице. Также, в активированных висмутом материалах, кроме активаторной люминесценции может проявляться люминесценция экситонов локализованных вблизи висмута. Рассчитать положение полос излучения и возбуждения, а также наличие или отсутствие экситонной полосы свечения в большинстве случаев невозможно. Таким образом, задача экспериментального исследования люминесцентных свойств иона висмута в новых оксидных матрицах и определения параметров люминесцентных центров весьма актуальна.

**Объектами исследования** служили оксидные соединения в различных формах: оптические керамики на основе оксида цинка ( $ZnO$ ), как без легирующих примесей, так и содержащие примеси галлия, индия и лития; порошки оксида иттрия; порошки оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ) и лития лантана тетраметафосфата ( $LiLaP_4O_{12}$ ), активированные висмутом; монокристаллы вольфрамата свинца ( $PbWO_4$ ), активированные висмутом.

**Цель работы** заключалась в исследовании люминесцентных и сцинтилляционных процессов в оксидных матрицах, что позволило бы решить следующие **задачи**:

- определить сцинтилляционные характеристики перспективного материала – оптической керамики на основе оксиде цинка
- рассмотреть физические процессы, играющие основную роль в люминесценции оксида цинка
- выбрать тип и оптимальную концентрацию легирующих примесей в керамике на основе оксида цинка, для улучшения её сцинтилляционных свойств.
- оценить возможности использования термообработки для улучшения люминесцентных свойств керамики оксида цинка

- определить типы люминесцентных центров и их характеристики в оксидных матрицах, активированных висмутом.

### **Научная новизна**

Научная новизна работы определяется полученными результатами:

- Выявлены основные отличия люминесцентных свойств керамик от свойств монокристаллов, пленок, порошков и других форм оксида цинка. Определены сцинтилляционные характеристики керамик.
- Установлено, что в керамиках оксида цинка присутствует несколько дефектных центров свечения, и их количество в изготавливаемых керамиках можно изменять с помощью термообработки исходных порошков. Определена характерная кинетика люминесценции для каждого центра свечения.
- Предложена модель люминесценции в керамиках ZnO, в которой основную роль играет перенос энергии из приповерхностного слоя в объем зерна.
- Определены оптимальные концентрации трехвалентных легирующих примесей галлия и индия, позволяющих получить максимальную интенсивность быстрой (экситонной) компоненты излучения. Показано, что введение акцепторной примеси лития приводит к уменьшению времени свечения дефектной полосы излучения.
- Определены режимы термообработки керамик в аргон-водородной атмосфере, позволяющие увеличить интенсивность быстрой сцинтилляционной компоненты.
- Установлена связь микроструктуры керамик ZnO с её оптическими свойствами, установлено влияние легирующих примесей на микроструктуру.
- В  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ , активированных висмутом, определены параметры люминесцентных центров в рамках модели релаксированных возбужденных состояний, сделан вывод о природе центров люминесценции.
- В  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , активированном висмутом, определены параметры люминесцентных центров в рамках модели релаксированных возбужденных состояний, с помощью модели релаксированных возбужденных состояний показано, что наблюдавшееся ранее низкотемпературное тушение люминесценции связано с туннельными переходами электронов из метастабильного уровня висмута на центры безызлучательной рекомбинации.
- Разработана и создана установка, позволяющая исследовать кинетику разгорания и затухания люминесценции при возбуждении прямоугольными рентгеновскими импульсами длительностью от 100 нс до 2 мкс и временем фронта 10 нс.

-

### **Практическая значимость работы**

Методом одноосного горячего прессования получены оптические ZnO керамики с высокой степенью прозрачности и улучшенными сцинтилляционными характеристиками. В настоящее время образцы керамик ZnO:Ga и ZnO:In проходят испытания в качестве сцинтилляторов для измерения параметров ионных пучков в лаборатории GSI, Beam Instrumentation Planckstraße, Darmstadt. Разработанные керамики ZnO:Ga, ZnO:Li показали удовлетворительные результаты при испытаниях чувствительности сцинтилляторов к излучению плазмы в условиях работы токамака реактора ITER [8]. Керамик ZnO:Ga и ZnO:In проходили обработку и испытание в качестве сцинтилляторов для ПЭТ на фирме Philips. Практическая значимость подтверждается также получением трех патентов

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании новых керамических сцинтилляторов на основе оксида цинка и преобразователей излучения на основе оксидных матриц для светодиодов белого света.

### **Методы исследования**

Экспериментальные исследования проводились с использованием методов оптической и рентгеновской спектроскопии, время-разрешенной спектроскопии, термостимулированной люминесценции, морфологического и рентгеноструктурного анализа.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Люминесцентные характеристики ZnO керамик определяются условиями термообработки исходных порошков: после обработки в восстановительной атмосфере роль центров люминесценции играют вакансии кислорода  $V_O$ , а в окислительной атмосфере – центры, связанные с литием, причем особенности процесса переноса энергии к центрам люминесценции ZnO керамик определяются искривлением зонной структуры в приповерхностном слое зерен.

2. Введение в керамики ZnO легирующих примесей  $Ga_2O_3$  и  $In_2O_3$  приводит к образованию донорных центров, усиливающих экситонную и ослабляющих дефектную люминесценцию. Концентрации легирующих примесей галлия и индия 0,075 и 0,130 вес.%, соответственно, обеспечивают максимальную интенсивность экситонной компоненты с постоянной времени порядка 1 нс и полностью подавляют дефектную. Повышение прозрачности керамик ZnO и появление быстрой дефектной компоненты с постоянной времени 30 нс достигается введением LiF.

3. Полосы поглощения и излучения в матрицах  $PbWO_4$ ,  $LiLaP_4O_{12}$ , обусловленные присутствием активатора  $Bi^{3+}$ , имеют экситонную природу.

4. Туннельные переходы электронов с метастабильного уровня висмута на центры безызлучательной рекомбинации ответственны за низкотемпературное тушение люминесценции в  $Y_2O_3$ , активированном висмутом.

#### **Степень достоверности**

Достоверность представленных в диссертации результатов обусловлена:

- согласием результатов, полученных с использованием взаимодополняющих методик проведения измерений
- воспроизводимостью параметров исследуемых материалов
- соответствием полученных и известных экспериментальных результатов

Достоверность результатов подтверждается апробацией результатов на международных конференциях и публикациями в реферируемых журналах.

#### **Апробация результатов работы:**

Основные положения работы и полученные результаты докладывались и обсуждались на: международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (ИСМАРТ, 14-19 ноября 2010г., г. Харьков, Украина); международной конференции «Conference on Inorganic Scintillators and their Applications» (SCINT, 12-16 сентября 2011 г., г. Гессен, Германия); международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (27-29 июня 2012 г., г. Санкт-Петербург.); международной конференции «Functional materials and Nanotechnologies» (FM&NT, 21-24 апреля 2013 г., г. Тарту, Эстония); международном объединенном симпозиуме «Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies» (RCBJSF-2014-FM&NT, 29 сентября-2 октября 2014 г., г. Рига, Латвия); международной конференции «Conference on Inorganic Scintillators and their Applications» (SCINT, 7-12 июня 2015 г., г. Беркли, США); международном симпозиуме «Progress In Electromagnetics Research Symposium» (PIERS, 6-9 Июля, 2015 г., г. Прага, Чехия); международной конференции «Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation» (20-25 сентября, 2015 г., г. Тарту, Эстония).

#### **Публикации**

Основные результаты исследований опубликованы в 12 научных работах в ведущих реферируемых российских и зарубежных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы защищены тремя патентами РФ на изобретение.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 18 таблиц, 77 рисунков и список цитируемой литературы из 170 названий. Нумерация таблиц формул и рисунков самостоятельная в пределах каждой главы.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, её научная новизна и значимость. Обоснована достоверность полученных результатов и изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен обзор основных люминесцентных и сцинтилляционных процессов, механизмов переноса энергии и характеристик различных люминесцентных центров. Проведен обзор и анализ литературных данных об исследованиях люминесценции оксида цинка и иона висмута в сложных оксидах. Изложены основные используемые теоретические модели процессов, обсуждены их недостатки.

**Во второй главе** приведено описание методов изготовления исследуемых в работе образцов и методик экспериментального исследования. Даны характеристики используемого экспериментального оборудования. Дано подробное описание устройства оригинальной экспериментальной установки, позволяющей исследовать кинетику разгорания и затухания люминесценции при возбуждении прямоугольными рентгеновскими импульсами длительностью от 100 нс до 2 мкс и временем фронта 10 нс с временным разрешением 1 нс в минимальном временном окне (1 мс).

**В третьей главе** изложены результаты экспериментального исследования оптических керамик оксида цинка, не содержащих легирующих примесей.

Показано, что используя термообработку исходных порошков в вакууме и воздухе и метод одноосного горячего прессования возможно изготовление керамик с различными типами люминесцентных центров. В спектрах фотолюминесценции ZnO керамик, изготовленных из порошка, термообработанного в вакууме и в воздухе, доминируют полосы зеленой люминесценции (**ЗЛ**) с максимумом при 2,36 эВ и красной люминесценции (**КрЛ**) с максимумом при 2,04 эВ при комнатной температуре, соответственно (рисунок 1а).

Спектр возбуждения ЗЛ состоит из плато в области межзонных переходов и полосы возбуждения в области энергий меньше ширины запрещенной зоны (рисунок 1б). Разность энергий между шириной запрещенной зоны и значением максимума полосы возбуждения ЗЛ

остаётся постоянной в широком диапазоне температур, что свидетельствует о том, что эта полоса возбуждения связана с переходами электронов на уровни ионизированных доноров. Спектр возбуждения КрЛ состоит только из полосы возбуждения с энергией меньше ширины запрещенной зоны ( $E_{\max}=3,27$  эВ при  $T=80$  К), возбуждение в области межзонных переходов в нем отсутствует.

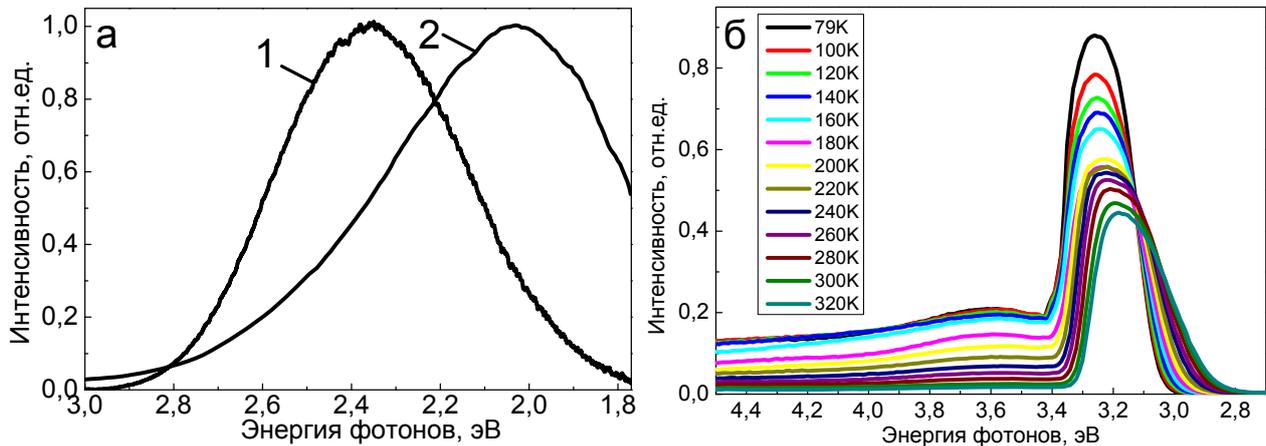


Рисунок 1 – (а) Спектры фотолюминесценции ZnO керамик, изготовленных из порошков, предварительно термообработанных: (1) в вакууме, (2) в воздухе. (б) Спектры возбуждения ЗЛ ZnO керамик, изготовленных из порошков, предварительно термообработанных в вакууме при температурах, указанных в легенде.

Кривые спада рентгенолюминесценции ZnO керамик, изготовленных из порошков с различными видами термообработки, имеют сложный характер (рисунок 2а). Для обоих типов керамик наблюдаются практически одинаковые процессы разгорания и спада люминесценции на начальном временном промежутке (вставка в рисунок 2а). Аппроксимация разгорания и спада рентгенолюминесценции дает близкие значения постоянных времени, что означает, что и разгорание и спад люминесценции определяются динамикой освобождения носителей заряда с ловушек. Керамика, полученная из порошка с термообработкой в воздухе, имеет в составе кинетики люминесценции медленную компоненту со временем порядка 50 мкс. При увеличении длительности импульса возбуждения кинетика люминесценции становится медленнее, что свидетельствует о большой вероятности повторного захвата носителей на ловушки. Большая ширина полосы КрЛ, плечо в области 2,5 эВ и совпадение кинетики ЗЛ и КрЛ в начальном временном диапазоне, позволяет сделать вывод о наличии неразрешенной полосы ЗЛ в керамиках, изготовленных из порошков, термообработанных в воздухе.

Исследование керамик ZnO, полученных из порошка, термообработанного в вакууме, методом термостимулированной люминесценции показало, что наиболее интенсивные пики

связаны с примесью лития. Также наблюдался сигнал, связанный с мелкими донорами, примесью железа и неустановленными дефектами с энергией активации 510 и 590 мэВ.

Чтобы объяснить наблюдаемые свойства ЗЛ была предложена модель переноса энергии, основную роль в которой играет искривление зонной диаграммы в приповерхностном слое зерна (рисунок 2б). Из-за искривления зонной диаграммы, вакансии кислорода находятся в нейтральном состоянии объеме зерна керамики и в дважды ионизованном состоянии на её поверхности, т.е. люминесцентные центры зеленой полосы люминесценции на поверхности отсутствуют. По этой же причине, приповерхностный слой обогащен ионизованными донорами.

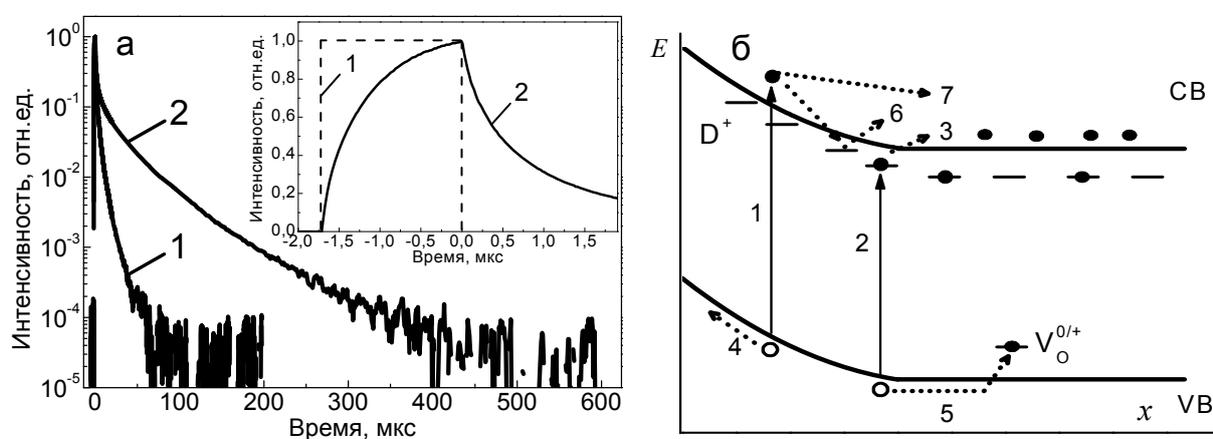


Рисунок 2 – (а) Кривые спада рентгенолюминесценции ZnO керамик, изготовленных из порошков, предварительно термообработанных: (1) в вакууме, (2) в воздухе. На вставке: (1) форма возбуждающего рентгеновского импульса, (2) кривая рентгенолюминесценции. (б) Энергетическая диаграмма модели ЗЛ.

При возбуждении квантами с энергией больше ширины запрещенной зоны, поглощение возбуждающего излучения происходит в приповерхностном слое (процесс 1 на рисунке 2б). Когда энергия возбуждающих квантов меньше ширины запрещенной зоны, излучение проникает глубже в приповерхностный слой, а его поглощение происходит с переходом электрона на уровень мелкого донора (процесс 2), а электрон-дырочная пара образуется с помощью термической ионизации донора (процесс 3). В этом случае эффективность возбуждения будет значительно выше, т.к. дырке надо преодолеть меньший потенциальный барьер для того, чтобы быть захваченной центром люминесценции (процессы 4 и 5).

Совпадение времен разгорания и спада люминесценции на начальном временном отрезке показывает, что большая часть носителей перед тем как попасть на центр свечения захватывается ловушками (т.е. процесс 6 намного вероятнее процесса 7). Увеличение среднего

времени свечения при увеличении длительности импульса возбуждения также свидетельствует о большой вероятности повторного захвата носителей заряда на ловушки.

Керамики, изготовленные из порошков, термообработанных в воздухе, обладают КрЛ. Термообработка в кислородосодержащей атмосфере приводит к уменьшению концентрации свободных носителей в порошках и пленках оксида цинка. Уменьшение концентрации свободных носителей и, соответственно, понижение уровня Ферми, приводит к изменению зарядового состояния вакансий кислорода, которые переходят в дважды ионизированное состояние  $V_O^{++}$  и не участвуют в процессе люминесценции.

В четвертой главе рассмотрено влияние донорных и акцепторных легирующих примесей на морфологию, люминесцентные и сцинтилляционные свойства керамик.

Микроструктура нелегированной керамики состоит из изометричных зерен, размер которых (30 до 50 мкм) на один-два порядка превышает размер частиц исходного порошка, что свидетельствует об интенсивном протекании рекристаллизационных процессов при горячем прессовании ZnO. Введение в состав ZnO керамики примесей индия и галлия вызывает увеличение зернистости: наиболее вероятное значения размера зерна находится в диапазоне от 10 до 20 мкм. При введении примеси индия наблюдается также появление удлиненных и неопределенной формы зерен с зубчатыми, извилистыми границами, а также присутствие двойников. В спектрах пропускания легированных индием и галлием образцов (рисунок 3) наблюдается резкое снижение коэффициента пропускания в области с энергией меньше 2,7 эВ, связанное с поглощением на свободных носителях. Значение концентрации свободных носителей, определенное по минимуму спектра инфракрасного отражения, составляло

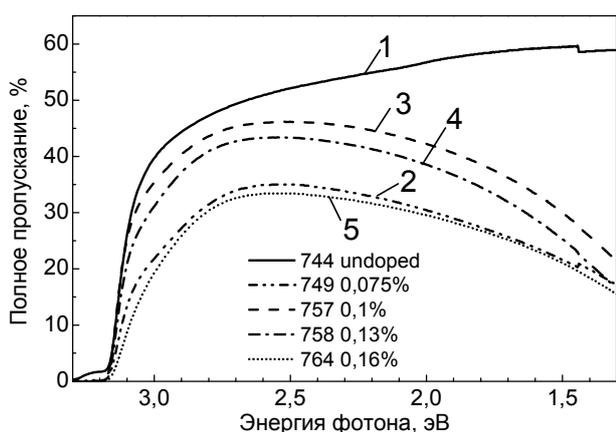


Рисунок 3 – Спектры полного пропускания керамики ZnO толщиной 0,5 мм с концентрацией примеси индия (1) 0,000; (2) 0,075; (3) 0,100; (4) 0,130; (5) 0,160 вес.%.

$3,26 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для нелегированной керамики и  $1,53 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для керамики, легированной 0,1 вес.% индия.

Введение легирующих примесей индия и галлия приводит к увеличению интенсивности экситонной и к резкому спаду интенсивности КрЛ. С увеличением концентрации легирующей примеси в составе керамики интенсивность экситонной люминесценции сначала увеличивается до максимального значения, а затем уменьшается (рисунок 4а)

Максимальная интенсивность экситонной люминесценции наблюдается при концентрациях 0,130 и 0,075 вес.% для легирующих примесей индия и галлия, соответственно.

Кривые затухания рентгенолюминесценции легированных керамик ZnO (рисунок 4б), состоят из быстрой компоненты, связанной с экситонной люминесценцией, и медленной компоненты, обусловленной КрЛ. С увеличением концентрации легирующей примеси относительная амплитуда медленной компоненты спада уменьшается в соответствии с изменением интегральной интенсивности спектров люминесценции. Для керамики, в спектре которой присутствует только экситонная люминесценция, удалось получить сверхбыстрый спад с постоянной времени порядка 1,1 нс. (вставка в рисунок 4б)

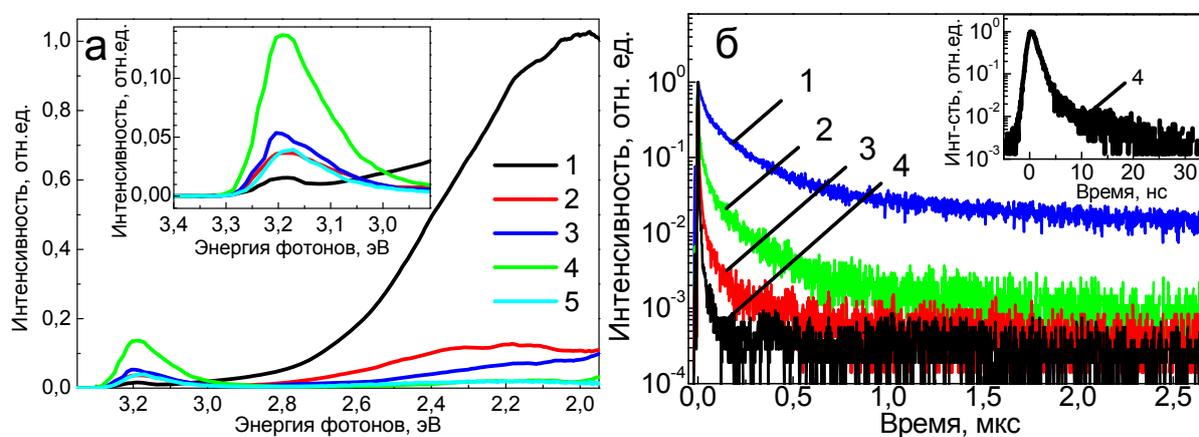


Рисунок 4 – (а) Спектры и (б) кривые спада рентгенолюминесценции: керамик ZnO с концентрацией примеси индия (1) 0,000; (2) 0,075; (3) 0,100; (4) 0,130; (5) 0,160 вес.%. На вставке: (а) увеличенный масштаб в области экситонной люминесценции; (б) увеличенный масштаб времени для керамики легированной 0,130 вес.% индия.

Термообработка керамик в аргон-водородной атмосфере приводит к термохимическому травлению поверхности, проявляется структура зерна. С помощью измерения интенсивности люминесценции при облучении различными видами возбуждающего излучения, имевшего различную глубину проникновения, было установлено, что термообработкой в аргон-водородной атмосфере можно добиться увеличения интенсивности экситонной люминесценции примерно в 3 раза в слое глубиной порядка 100 мкм.

Использование легирующей добавки LiF приводит к улучшению прозрачности керамик (рисунок 5а). В спектрах люминесценции ZnO керамик легированных литием одновременно наблюдались полосы КрЛ и ЗЛ, характерные для керамик без легирующих примесей, а в кинетике рентгенолюминесценции появлялась быстрая компонента со временем порядка 35 нс (рисунок 5б).

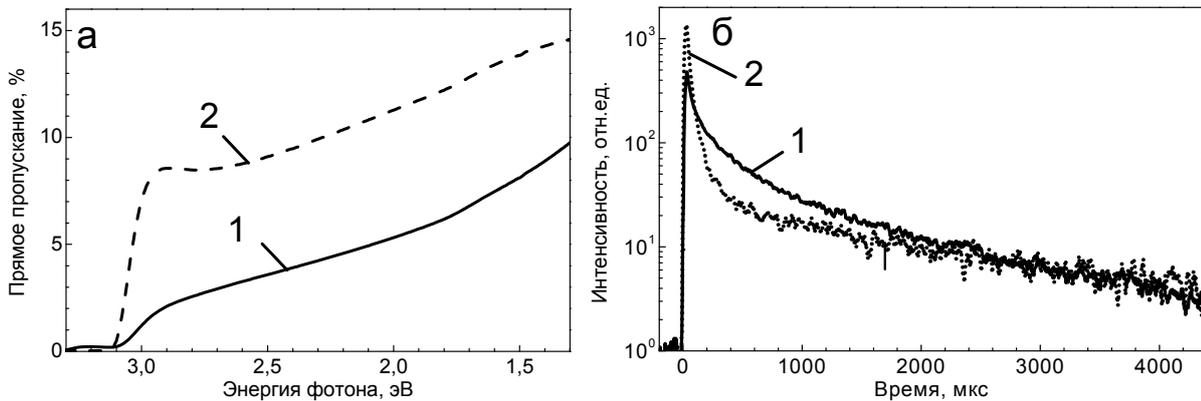


Рисунок 5 – Кривые (а) прямого пропускания и (б) спада рентгенолюминесценции керамик ZnO (1) без легирующих примесей и (2) с легирующей примесью LiF, толщиной 1 мм.

Наличие в легированной литием керамике полосы КрЛ, идентичной по характеристикам КрЛ в нелегированных керамиках, позволяет сделать вывод, что и в нелегированных керамиках КрЛ связана с примесью лития.

В пятой главе исследованы свойства люминесценции иона  $\text{Bi}^{3+}$  в матрицах  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{PbWO}_4$ . Введение висмута в рассматриваемые матрицы вызывает появление новых полос люминесценции, интенсивность которых пропорциональна концентрации активатора. С активатором висмута обычно связывают два типа люминесценции: собственно излучение релаксированных возбужденных состояний иона  $\text{Bi}^{3+}$  и излучение связанных экситонов, локализованных на висмуте. Оба этих излучения имеют специфические свойства, определяемые схожей структурой возбужденных уровней (рисунок: б): переходы с нижнего возбужденного уровня запрещены правилами отбора, поэтому кинетика спада люминесценции зависит от характерного расстояния  $D$  между уровнями 1 и 2, которое сильно отличается в зависимости от типа люминесценции.

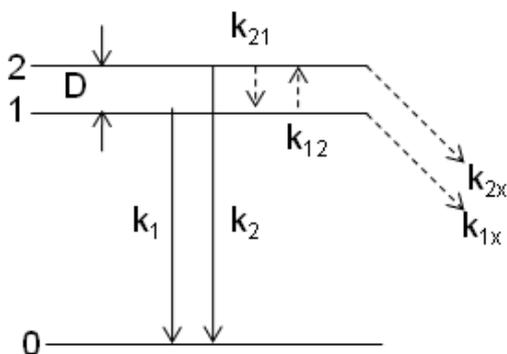


Рисунок 6 – Энергетическая диаграмма возбужденных состояний

Для обнаруженных полос люминесценции, связанных с висмутом, были получены зависимости кинетики и интенсивности люминесценции от температуры. Эти зависимости можно описать с помощью следующей математической модели релаксированных возбужденных уровней. Изменение заселенности  $N_1$  и  $N_2$  возбужденных уровней 1 и 2, соответственно, описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -k_1 N_1 - k_{12} N_1 + k_{21} N_2 - k_{1x} N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= -k_2 N_2 - k_{21} N_2 + k_{12} N_1 - k_{2x} N_2\end{aligned}\quad (1)$$

где:  $k_1, k_2$  – вероятности излучательных переходов с уровней 1 и 2,  $k_{12}, k_{21}$  – вероятности термических переходов между уровнями 1 и 2,  $k_{1(2)x}$  – вероятность безызлучательной рекомбинации электрона с уровня 1 (2), соответственно (см. рисунок 6).

Вероятность термических переходов между уровнями 1 и 2 и вероятность безызлучательных переходов может быть записана как:

$$\begin{aligned}k_{21} &= K(n+1), k_{12} = Kn \\ n &= \frac{1}{\exp(D/k_B T) - 1}, k_{1(2)x} = K_{1(2)x} \exp(-E_{1(2)x}/k_B T)\end{aligned}\quad (2)$$

где:  $K$  – вероятность термических переходов между уровнями 1 и 2 при нулевой температуре,  $n$  – фактор Бозе-Эйнштейна,  $D$  – энергетическое расстояние между уровнями 1 и 2.,  $K_{1(2)x}$  – частотный фактор,  $E_{1(2)x}$  – высота барьера.

Решение этих уравнений численным образом и подбор параметров итерационным методом позволяют получить кривые аппроксимации экспериментальных данных. Полученные параметры для различных матриц приведены в таблице, пример кривых аппроксимации приведен на рисунке 7.

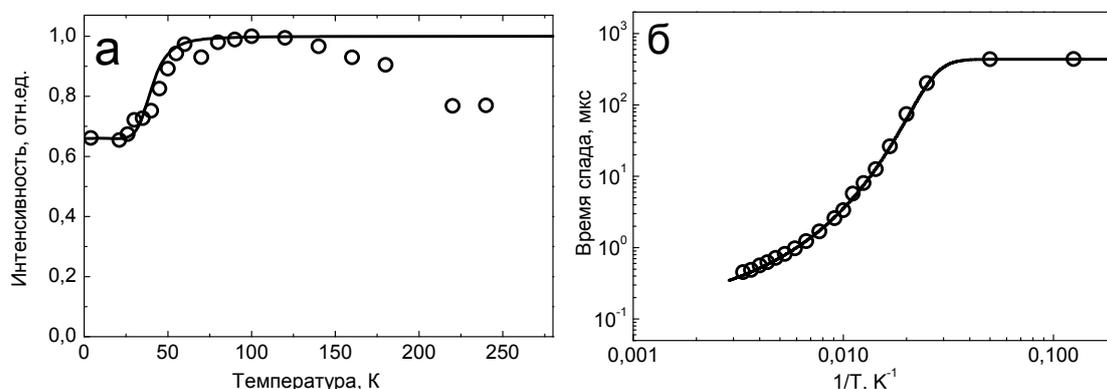


Рисунок 7 – Зависимости (а) интенсивности и (б) времени спада полосы излучения иона  $Vi^{3+}$  в симметрии  $C_2$  от температуры в  $Y_2O_3$ . Точками показаны экспериментальные данные, кривыми – результаты аппроксимации.

В  $Y_2O_3$  наблюдались две полосы люминесценции с параметрами, характерными для излучения релаксированных возбужденных состояний иона  $Vi^{3+}$  с различной симметрией. Также в  $Y_2O_3$  наблюдалось низкотемпературное тушение люминесценции (область от 4,2 до 60 К на рисунке 7а). Для рассмотрения этого явления в уравнение (1) был введен член, описывающий

вероятность безызлучательной туннельной рекомбинации и не зависящий от температуры. Его значение составляло  $2,2 \times 10^3$  и  $7,8 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$  для центров в симметрией  $S_6$  и  $C_2$ , соответственно. Параметры полос излучения в  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{PbWO}_4$  характерны для экситонной люминесценции. В  $\text{PbWO}_4$  наблюдалось две полосы экситонной люминесценции, с близкими спектральными характеристиками. Оценка с использованием модели [9] показывает, что полосы возбуждения в  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  и  $\text{PbWO}_4$  обусловлены переходами с переносом заряда между ионом висмута и ближайшим катионом металла.

*Таблица. Параметры модели релаксированных возбужденных состояний, полученные путем аппроксимации экспериментальных данных (см. уравнения 1 и 2).*

|                               | D, мэВ | $k_1, 10^4 \text{ с}^{-1}$ | $k_2, 10^5 \text{ с}^{-1}$ | K, $10^5 \text{ с}^{-1}$ | $K_{1x}, 10^7 \text{ с}^{-1}$ | $K_{2x}, 10^7 \text{ с}^{-1}$ | $E_{1x}, \text{ мэВ}$ | $E_{2x}, \text{ мэВ}$ |
|-------------------------------|--------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Y}_2\text{O}_3(S_6)$   | 39     | 0,48                       | 450                        | 900                      |                               |                               |                       |                       |
| $\text{Y}_2\text{O}_3(C_2)$   | 28     | 0,15                       | 110                        | 200                      |                               |                               |                       |                       |
| $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ | 5      | 1,82                       | 10                         | 5                        |                               |                               |                       |                       |
| $\text{PbWO}_4(1)$            | 0,45   | 0,60                       | 0,3                        | 0,02                     | 0,7                           | 2,0                           | 6,5                   | 6                     |
| $\text{PbWO}_4(2)$            | 0,40   | 0,50                       | 0,5                        | 0,3                      | 2,0                           |                               | 50                    |                       |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработан метод получения сцинтилляционных  $\text{ZnO}$  керамик на основе одноосного горячего прессования.
- Определены оптимальные концентрации трехвалентных легирующих примесей галлия и индия, позволяющих получить максимальную интенсивность быстрой (экситонной) компоненты излучения. Получены легированные керамики, обладающие только быстрой сцинтилляционной компонентой с постоянной времени порядка 1 нс.
- Показано, что введение акцепторной примеси лития приводит к уменьшению времени свечения дефектной полосы излучения и увеличению прозрачности. Определены режимы термообработки керамик в аргон-водородной атмосфере, позволяющие увеличить интенсивность люминесценции.
- В восстановительной атмосфере роль центров люминесценции в  $\text{ZnO}$  керамиках играют вакансии кислорода  $V_O$ , в окислительной атмосфере наблюдается свечение центров, связанных с литием. Предложена новая модель люминесценции в керамиках  $\text{ZnO}$ , в которой основную роль играет перенос энергии из приповерхностного слоя в объем зерна.

- Наблюдаемые зависимости температурного тушения в ZnO керамиках обусловлены безызлучательной рекомбинацией носителей в процессе переноса энергии к центрам люминесценции. Сложный характер кривых температурного тушения и температурных зависимостей кинетики люминесценции указывает на наличие нескольких независимых процессов передачи энергии.
- В  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , активированных висмутом, определены параметры люминесцентных центров в рамках модели релаксированных возбужденных состояний. Люминесценция, наблюдающаяся в этих матрицах при введении в них лития связана в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с излучением релаксированных возбужденных состояний  $\text{Bi}^{3+}$ , а в  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  – с излучением локализованных на ионе висмута экситонов. Полосы возбуждения связаны с переходом с переносом заряда между ионом висмута и ближайшим катионом металла.
- В  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , активированном висмутом, с помощью модели релаксированных возбужденных состояний показано, что наблюдавшееся ранее низкотемпературное тушение люминесценции связано с туннельными переходами электронов из метастабильного уровня висмута на центры безызлучательной рекомбинации.

#### Список публикаций по теме диссертации

1. Горохова, Е.И. Структурные, оптические и сцинтилляционные характеристики ZnO-керамик / Е.И. Горохова, П.А. Родный, **К.А. Черненко**, Г.В. Ананьева, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко, И.В. Ходюк, Е.П. Локшин, Г.Б. Куншина, О.Г. Громов, К.П. Лотт. // Оптический журнал. – 2011 – Т. 78, – № 11. – С. 85-95.
2. Rodnyi, P.A. Novel Scintillation Material—ZnO Transparent Ceramics / P.A. Rodnyi, **К.А. Chernenko**, E.I. Gorokhova, S.S. Kozlovskii, V.M. Khanin, I.V. Khodyuk // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – Vol. 59. P. 2152-2155
3. Rodnyi, P.A. Scintillating Ceramics Based on Zinc Oxide / P.A. Rodnyi, E.I. Gorokhova, **К.А. Chernenko**, I.V. Khoduk // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 38. – P. 012002
4. Родный, П.А. Влияние термообработки на зеленую рентгенолюминесценцию порошков оксида цинка. / П.А. Родный, **К.А. Черненко**, О.Г. Климова, Е.И. Горохова. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2013. – № 4-1 (182). – С. 21-30.

5. **Chernenko, K.A.** The effect of annealing on spectra and decay time of X-ray luminescence of zinc oxide powders. / **K.A. Chernenko**, O.G. Klimova, E.I. Gorokhova, G.G. Klimov, A.V. Semencha, P.A. Rodnyi. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 49. – P. 012028.
6. Babin V. Luminescence and excited state dynamics of  $\text{Bi}^{3+}$  centers in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . / V. Babin, **K. Chernenko**, L. Lipińska, E. Mihokova, M. Nikl, L.S. Schulman, T. Shalapska, A. Suchocki, S. Zazubovich, Ya. Zhydachevskii. // Journal of Luminescence. – 2015. – Vol. 167. – P. 268–277.
7. **Черненко, К.А.** Влияние процессов электронной рекомбинации на кинетику люминесценции ZnO керамик / **К. А. Черненко**, Л. Григорьева, Е. И. Горохова, П. А. Родный. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – № 3. – С. 449–454.
8. **Черненко, К.А.** Источник прямоугольных рентгеновских импульсов для исследования сцинтилляторов. / **К.А. Черненко**, С.Б. Михрин, Н. Wieczorek, С.Р. Ronda, П.А. Родный. // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – №. 20. – С. 1-7.
9. Rackauskas, S. A Novel Method for Continuous Synthesis of ZnO Tetrapods / Rackauskas, S. A O. Klimova, H. Jiang, A. Nikitenko, **K.A. Chernenko**, S.D. Shandakov, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin. // Journal of Physical Chemistry C. – 2015, – Vol. 119, – P. 16366–16373.
10. Babin V. Luminescence and excited state dynamics in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  phosphates. / V. Babin, **K. Chernenko**, P. Demchenko, E. Mihokova, M. Nikl, I. Pashuk, T. Shalapska, A. Voloshinovskii, S. Zazubovich. // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 176. – P. 324–330.
11. Rodnyi, P. Influence of annealing on the scintillation properties of zinc oxide powders and ceramics. / P. Rodnyi, **K. Chernenko**, O. Klimova, V. Galkina, A. Makeenko, E. Gorokhova, D. Buettner, W. Keur, H. Wieczorek. // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 136-139.
12. Buryi, M. Luminescence and photo-thermally stimulated defect-creation processes in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped single crystals of lead tungstate / M. Buryi, P. Bohacek, **K. Chernenko**, A. Krasnikov, V.V. Laguta, E. Mihokova, M. Nikl, S. Zazubovich. // Phys. Status Solidi B. – 2016. – Vol. 253, – P. 895–910.

#### Патенты

1. Пат. 2416110 Российская Федерация, МПК G01T 1/00. Способ получения прозрачной сцинтилляционной ZnO керамики и сцинтиллятор / Горохова Е. И. Родный П. А., Орещенко Е. А., Демиденко В.А., Еронько С.Б, **Черненко К.А.** // – № 2010109567/28; заявл. 15.03.2010; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10. – 8 с.
2. Пат. 2494997 Российская Федерация, МПК G01T 1/20. Способ получения прозрачной керамики / Родный П.А., **Черненко К.А.**, Гаин С.Д., Климова О.Г., Рачкаускас С., Насибулин А.; патентообладатель // – № 2012111310/04; заявл. 26.03.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28 – 8 с.

3. Пат. 2499281 Российская Федерация, МПК G01T 1/20. Сцинтилляционный материал на основе ZnO-керамики, способ его получения и сцинтиллятор / Горохова Е.И., Орещенко Е.А., Еронько С.Б., Демиденко В.А., Козловский С.С., Родный П.А., **Черненко К.А.**; // – № 012121373/28; заявл. 23.05.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. №32 – 11 с.

### Список цитируемой литературы

1. Cooper, J.C. Evaluation of ZnO(Ga) coatings as alpha particle transducers within a neutron generator / J.C. Cooper [et al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A. – 2003. – Vol. 505. – P. 498-501
2. Simpson, P.J. Superfast timing performance from ZnO scintillators / P.J. Simpson [et al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A. – 2003. – Vol. 505. – P. 82-84.
3. Neal, J.S. Evaluation of Melt-Grown, ZnO Single Crystals for Use as Alpha-Particle Detectors / Neal J.S. [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55. – P. 1397-1403.
4. Nikl, M. Photoluminescence of Bi<sup>3+</sup> in Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal host / M. Nikl [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17. – № 21. – P. 3367.
5. Zorenko, Yu. Luminescence of Bi<sup>3+</sup> ions in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Bi single crystalline films / Yu. Zorenko [et al.] // Radiat Meas. – 2007. – Vol. 42 – P. 882-886.
6. Chen, L. Combinatorial Approach to the Development of a Single Mass YVO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup> Phosphor with Red and Green Dual Colors for High Color Rendering White Light-Emitting Diodes / L. Chen [et al.] // J. Comb. Chemistry. – 2010. – Vol. 12. – P. 587-594.
7. Mu Z. Enhanced luminescence of Dy<sup>3+</sup> in Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> by Bi<sup>3+</sup> co-doping / Z. Mu [et al.] // J. Lumin. 2011. – Vol. 131. – P. 1687-1691.
8. Несеневич, В.Г. Сравнительный анализ чувствительности сцинтилляторов CsI(Tl), ZnO(Ga), YAG(Ce) к фоновому излучению плазмы в условиях работы токамака реактора ИТЭР / В.Г. Несеневич [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 2. – С. 115-119.
9. Boutinaud, P. Revisiting the Spectroscopy of the Bi<sup>3+</sup> Ion in Oxide Compounds / P. Boutinaud // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52. – P. 6028-6038.