

**ХОДЮК Иван Вячеславович**

**ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
ВОЗБУЖДЕНИЙ В ZnO И ДРУГИХ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ  
СЦИНТИЛЛЯТОРАХ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Родный Пётр Александрович**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Арбузов Валерий Иванович**

доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Шулаков Александр Сергеевич**

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

Защита состоится «21» декабря 2011 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.29 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу:

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. 29, II корпус, ауд. №265.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29.

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2011 г.

**Ученый секретарь**

диссертационного совета

Ермакова Н.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Объемные люминофоры, служащие для преобразования ионизирующего излучения в видимый свет, известны как *сцинтилляторы*. Детекторы на основе сцинтилляторов широко используются в медицинской и промышленной томографии, таможенном контроле, физике высоких энергий и ядерных исследованиях. В качестве неорганических сцинтилляторов в основном используют монокристаллы и керамики галогенидов и оксидов.

Во многих системах, включающих сцинтилляторы в состав детекторов ионизирующего излучения, желательны получение наносекундных и субнаносекундных времен срабатывания. Помимо времени спада сцинтилляционного импульса важным на практике параметром сцинтилляционных материалов является энергетическое разрешение. Зачастую существующие на сегодняшний день сцинтилляторы не отвечают имеющимся потребностям. Энергетическое разрешение детектора ионизирующего излучения на основе сцинтиллятора и фотодетектора определяется тремя основными параметрами: собственным разрешением сцинтилляционного материала, конверсионным разрешением и разрешением фотодетектора. Собственное разрешение сцинтиллятора определяется двумя параметрами: нелинейной зависимостью относительного световыхода от энергии падающего излучения, также известной как непропорциональность, и неомогенностью сцинтилляционного материала.

Влияние энергетического разрешения фотодетектора на полное энергетическое разрешение детектора тем меньше, чем больше световыход сцинтиллятора и чем меньше дисперсия, вносимая фотодетектором. В настоящее время исследователи вплотную подошли к максимуму световыхода для большинства известных сцинтилляторов [1]. Максимум световыхода в первую очередь определяется длиной волны излучения и шириной запрещенной зоны сцинтиллятора. В связи с этим представляется перспективным применение материалов с небольшим значением запрещенной зоны. Например, сцинтиллятор на основе  $ZnO$  может излучать до 300000 фотон/МэВ, что превосходит существующие на сегодняшний день аналоги.

Прежде чем перейти к рассмотрению новых сцинтилляционных материалов на основе оксида цинка, необходимо разобраться в процессах, протекающих в уже существующих кислородосодержащих сцинтилляторах (КС). Например, значимым фактором, определяющим энергетическое разрешение КС, является непропорциональность [2]. Поняв причины данного явления и искоренив или компенсировав его, мы сможем создать более эффективный

сцинтиллятор, способный продемонстрировать энергетическое разрешение на уровне полупроводниковых детекторов ионизирующего излучения из высокочистого германия.

В диссертации проведено исследование процессов релаксации высокоэнергетических возбуждений в КС и предложен новый перспективный сцинтиллятор на основе  $ZnO$ .

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы является изучение процессов релаксации высокоэнергетических возбуждений в следующих КС:  $YAlO_3:Ce$ ,  $Y_2SiO_5:Ce$ ,  $YPO_4:Ce$ ,  $ZnO:Zn$ ,  $ZnO$ ,  $ZnO:Ga$  и  $ZnO:Ga,N$ . Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Изучение и анализ экспериментальных и теоретических данных о механизмах релаксации высокоэнергетических возбуждений в КС. Определение ключевых параметров, оказывающих влияние на эффективность переноса энергии и люминесценцию КС.
2. Экспериментальное исследование эффекта непропорциональности световыхода существующих КС в зависимости от энергии падающего излучения. Сравнение полученных экспериментальных данных с результатами моделирования эффективности КС в зависимости от плотности ионизации и подвижности носителей заряда.
3. Определение взаимозависимости непропорциональности световыхода и энергетического разрешения монокристаллических и керамических КС.
4. Разработка экспериментальных методик и алгоритмов обработки информации, позволяющих исследовать эффект непропорциональности в области низких значений энергии возбуждения (0.1 – 10 кэВ), исключая влияния приповерхностного слоя КС.
5. Исследование оптико-абсорбционных, рентгеноструктурных и сцинтилляционных характеристик  $ZnO$ -керамик. Изучение центров и механизмов, ответственных за люминесценцию  $ZnO$ -керамик.
6. Исследование влияния наличия в составе сцинтилляционной керамики  $ZnO$  активатора ( $Ga$ ) и соактиватора ( $N$ ). Установление оптимального соотношения активатора и соактиватора в зависимости от люминесцентных и сцинтилляционных характеристик полученной керамики. Изучение процессов переноса энергии в  $ZnO:Ga$  и  $ZnO:Ga,N$ -керамиках.

### **Научная новизна**

В работе впервые показано, что причиной непропорциональности КС является безызлучательная рекомбинация электронно-дырочных пар, нелинейно зависящая от плотности

ионизации. Этот процесс, в сочетании с изменчивостью локальной плотности ионизации вдоль трека электрона, приводит к ухудшению энергетического разрешения КС. Существенное влияние на эффект непропорциональности оказывает подвижность носителей заряда электронов и дырок.

Показано, что при низкотемпературном облучении  $ZnO:Zn$ -керамики в образце создаются преимущественно дефекты с глубиной залегания 0.21 эВ. Соответственно, при увеличении температуры происходит термический заброс электрона с  $Zn_i$ -уровня в зону проводимости, а затем его рекомбинация с дыркой на  $V_O$  уровне. В кинетике рентгенолюминесценции (РЛ)  $ZnO$ -керамики регистрируется быстрая компонента с постоянной спада 13 нс и медленная компонента с постоянной спада 1.6 мкс. Относительный световыход  $ZnO$ -керамики в интервале энергий 35 – 662 кэВ изменяется в пределах 2%. Энергетическое разрешение  $ZnO$  керамики в диапазоне энергий 12 – 100 кэВ уменьшается при возрастании энергии падающего излучения в соответствии со статистикой Пуассона для фотоэлектронов. При увеличении прозрачности керамики на основе  $ZnO$  возможно достижение энергетического разрешения 7% при 662 кэВ.

Впервые показано, что центрами люминесценции, ответственными за внутризонную люминесценцию в сцинтилляционных керамиках на основе оксида цинка с избытком цинка ( $ZnO:Zn$ ), являются вакансии кислорода  $V_O$ . Возбуждение центров осуществляется через экситонные ( $D^0X$ ) состояния через донорные  $Zn_i$  центры либо рекомбинационным путем. В нелегированной керамике преобладает внутризонная люминесценция, то есть широкая полоса с максимумом при 520 нм.

В работе доказано, что при комнатной температуре в  $ZnO:Ga$  преобладает полоса краевой (экситонной) люминесценции с максимумом при 3.12 эВ, а в  $ZnO:Ga,N$  регистрируется внутризонная полоса 2.37 эВ, центрами люминесценции для которой служат вакансии цинка. С увеличением температуры максимум краевой полосы смещается в сторону меньших энергий, а ширина полосы растет. Для керамик, в отличие от кристаллов, регистрировалась линейная зависимость положения максимума краевой полосы от температуры с угловым коэффициентом  $a = 0.774$  мэВ/К. Внутризонная люминесценция возбуждается через экситонные состояния. Краевая люминесценция возникает при прямом создании экситонов и при образовании электронно-дырочных пар, имеющих энергию превышающую ширину запрещенной зоны  $ZnO$ .

### **Научная и практическая значимость работы**

Установлены процессы, приводящие к потере эффективности КС при высокой плотности ионизации на примере монокристаллических  $YAlO_3:Ce$ ,  $Y_2SiO_5:Ce$  и  $YPO_4:Ce$ . Показано, что

среди исследованных КС наиболее линейной зависимостью световыхода от энергии фотонов обладает  $YAlO_3:Ce$ . Однако, форма кривой относительного световыхода (ОСВ)  $YAlO_3:Ce$  не отличается от формы аналогичных кривых для других КС и галоидных сцинтилляторов (ГС), за исключением того, что спад начинается при более низких значениях энергии электронов.

Предложен новый метод: *спектроскопия К-края*, позволяющий определить непропорциональность ОСВ  $YAlO_3:Ce$  в диапазоне энергий 0.1-80 кэВ.

Продемонстрировано, что зависимость относительного световыхода от энергии падающего гамма излучения является прямым следствием более фундаментальной зависимости от энергии вторичных электронов.

Для получения КС с улучшенными характеристиками предложен сцинтиллятор на основе оксида цинка. Данный материал обладает коротким временем высвечивания и высоким пропорциональным световыходом. Короткое время высвечивания обусловлено механизмом люминесценции  $ZnO$  за счёт излучательной рекомбинации экситонов. Также следует отметить, что  $ZnO$  обладает высокой подвижностью носителей заряда.

Показано, что перспективным направлением получения сцинтилляторов на основе  $ZnO$  пригодных для детектирования не только нейтронов и альфа частиц, но и для регистрации гамма и рентгеновских квантов, является создание сцинтилляционной оптической керамики (ОК), что подтверждено патентом РФ на изобретение №2328755.

В процессе реализации поставленных в работе задач был разработан и запатентован (патент РФ на изобретение №2357232) временной спектрометр, позволяющий проводить измерения постоянной спада импульса РЛ в различных временных диапазонах с разрешением не хуже 100 пс.

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

1. Безызлучательная рекомбинация электронно-дырочных пар является основной причиной нелинейности относительного световыхода кислородосодержащих сцинтилляторов. Использование метода спектроскопии К-края позволяет получать данные о непропорциональности световыхода сцинтилляторов в низкоэнергетической области, хорошо согласующиеся с теоретическими расчетами. Тушение происходит в области высокой концентрации носителей заряда и зависит от их подвижности.
2. Положение широкой длинноволновой полосы люминесценции, регистрируемой в  $ZnO$ -керамиках, позволяет приписать эту полосу  $V_{Zn}$  центрам. Введение  $Ga_2O_3$  в  $ZnO$  уменьшает число вакансий цинка в образце и усиливает краевую люминесценцию. Внутризонная

люминесценция эффективно возбуждается в области создания экситонов. Это означает, что внутризонная люминесценция возникает в результате образования экситонов, которые затем излучательно аннигилируют на центрах люминесценции ( $V_{Zn}$  центрах).

3. Энергетическое разрешение  $ZnO$ -керамики в диапазоне энергий 12-100 кэВ уменьшается в соответствии со статистикой Пуассона для числа фотоэлектронов. Основным фактором, отклонения значения разрешения от данной статистики при 662 кэВ является низкая прозрачность сцинтилляционной керамики в области максимума длины волны собственного излучения.

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

Основные положения работы и полученные результаты докладывались и обсуждались на: 6<sup>th</sup> European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006), Lviv, Ukrain; всероссийской студенческой конференции Политехнический симпозиум XII; международном Фиофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных редкоземельными ионами, Иркутск; 10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2009), Jeju, Korea; международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов" (НФМ'10), г. Санкт-Петербург, международной конференции по инженерии сцинтилляционных материалов и радиационным технологиям (ИСМАРТ 2010), Харьков, Украина; международной конференции EXCON 2010 Brisbane, Australia; 11<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2011), Giessen, Germany.

**Публикации.** Основные результаты исследований опубликованы в 11 научных работах в ведущих реферируемых российских и зарубежных периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы защищены двумя патентами РФ на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, содержащих основные результаты работы, заключения и списка литературы. Объем диссертации – 160 страниц текста, включая 47 рисунков и 6 таблиц. Список литературы содержит 140 источников.

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цели, задачи и научная новизна работы. Приведена краткая аннотация диссертации.

**В первой главе** проведён обзор литературы и анализ современного состояния проблемы совершенствования КС. Рассмотрены основные этапы процесса преобразования энергии первичного  $\gamma$ -кванта или частицы в оптические фотоны. Изучена возможность увеличения быстродействия и эффективности КС за счет создания новых материалов. Рассмотрена взаимосвязь энергетического разрешения КС и эффекта, получившего в литературе название «непропорциональность». Разобраны ключевые факторы, приводящие к ухудшению энергетического разрешения. Проанализированы процессы, вызывающие частичную потерю эффективности КС при низких значениях энергии возбуждения. Рассмотрены основные экспериментальные методики, используемые для изучения эффекта непропорциональности.

Также в первой главе обобщены и систематизированы основные экспериментальные данные по оптическим и люминесцентным свойствам монокристаллов, тонких плёнок, порошков, керамик и нанокристаллов  $ZnO$ . Рассмотрены и исследованы механизмы возникновения двух основных полос излучения: коротковолновой вблизи края фундаментального поглощения и широкой длинноволновой полосы, максимум которой обычно лежит в зеленой области спектра. Установлена связь между двумя полосами люминесценции и детально изучена возможность управления характеристиками  $ZnO$  за счёт изменения положения максимума коротковолновой полосы. Обсуждены перспективы применения оксида цинка в качестве КС.

Перспективность материала на основе оксида цинка вызвана несколькими основными обстоятельствами. Время жизни экситона в  $ZnO$  составляет порядка сотен пс. Данный факт делает крайне привлекательным создание сцинтилляционных материалов с короткой постоянной спада люминесценции на основе оксида цинка. Помимо времени спада сцинтилляционного импульса важным на практике параметром сцинтилляционных материалов является энергетическое разрешение. Существующие сцинтилляционные детекторы имеют худшее энергетическое разрешение по сравнению с полупроводниковыми детекторами. Однако, например, в медицинской томографии или физике высоких энергий, использование полупроводниковых детекторов в настоящее время невозможно, вследствие чего, в основном, используются сцинтилляторы. Следовательно, разработка новых сцинтилляционных материалов с улучшенными характеристиками представляет собой актуальную и важную задачу.

Разрешение детектора ионизирующего излучения на основе сцинтиллятора тем меньше, чем больше световой выход сцинтиллятора и чем меньше дисперсия, вносимая фотодетектором. В настоящее время исследователи вплотную подошли к максимуму световых выходов для большинства известных сцинтилляторов [1]. Максимум световых выходов в первую очередь определяется длиной



волны излучения и шириной запрещенной зоны сцинтиллятора  $E_g$  и, согласно [3], определяется соотношением:

$$\frac{N_\phi \langle hv \rangle}{E_\gamma} = Y \frac{hv_{\max}}{E_g} SQ, \quad (1)$$

где  $N_\phi \langle hv \rangle$  – число сцинтилляционных фотонов с усредненной энергией излучения,  $E_\gamma$  – энергия первичного излучения,  $Y = \frac{E_g}{E_{ch}} = \frac{1}{\beta}$  – эффективность процесса ионизации (для большинства сцинтилляторов  $\beta$  лежит в диапазоне от 1.5 до 3.5),  $hv_{\max}$  – энергия сцинтилляционных фотонов в максимуме пика люминесценции,  $S$  – эффективность переноса энергии от матрицы сцинтиллятора к центрам люминесценции и  $Q$  – квантовая эффективность процесса люминесценции.

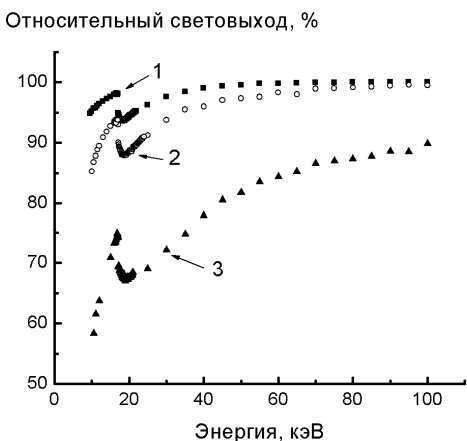
Сцинтиллятор на основе  $ZnO$  с  $E_g = 3.37$  эВ, согласно выражению (1), при условии, что эффективность переноса и квантовая эффективность люминесценции высоки, может излучать до 300000 фотон/МэВ, что превосходит существующие на сегодняшний день аналоги. При таком значении световыхода теоретически можно достичь полного энергетического разрешения детектора на основе  $ZnO$  на уровне 0.5%, при использовании фотоэлектронного умножителя.

**Во второй главе** приведено описание использованных в исследовании материалов и экспериментальных установок. Рассмотрены аспекты синтеза сцинтилляционных оптических керамик методом одноосного горячего прессования. Проиллюстрированы методики калибровки экспериментальных установок и способы определения основных параметров КС материалов.

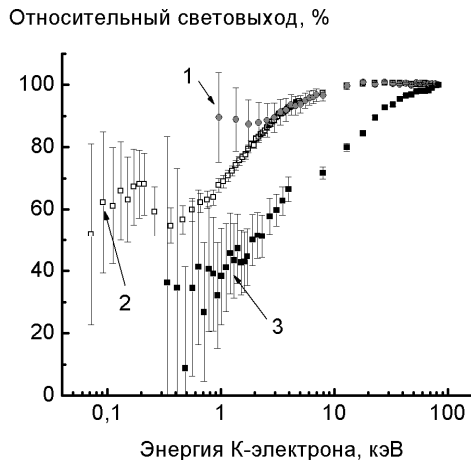
Прежде чем приступить к рассмотрению новых КС на основе  $ZnO$  необходимо разобраться в процессах, приводящих к потере эффективности уже существующих КС.

**Третья глава** диссертации посвящена начальным этапам процесса релаксации высокоэнергетических возбуждений в КС, протекающим непосредственно после взаимодействия первичного излучения с материалом сцинтиллятора. Основой процесса сцинтилляций является преобразование энергии  $\gamma$ -кванта во множество фотонов оптического диапазона. В процессе данного преобразования можно выделить следующие основные этапы: (1) взаимодействие излучения с веществом, создание первичных носителей заряда; (2) ионизация, создание множества вторичных носителей; (3) процесс термализации носителей заряда во время их диффузии в сторону меньшей концентрации; (4) перенос энергии к центрам люминесценции;

(5) рекомбинация носителей на центре люминесценции с испусканием фотонов оптического диапазона.



**Рис. 1.** Относительный световыход КС: 1 –  $YAP:Ce$ , 2 –  $YSO:Ce$ , 3 –  $YPO:Ce$  – в зависимости от энергии падающего излучения. Кривые нормированы на 662 кэВ.



**Рис. 2.** Относительный световыход КС: 1 –  $YAP:Ce$ , 2 –  $YSO:Ce$ , 3 –  $YPO:Ce$  – в зависимости от энергии К-электрона.

Для рассматриваемых в третьей главе КС,  $YAlO_3:Ce$  ( $YAP:Ce$ ),  $Y_2SiO_5:Ce$  ( $YSO:Ce$ ) и  $YPO_4:Ce$  ( $YPO:Ce$ ), этапы (4) и (5) широко исследованы различными научными группами. Что касается начальных этапов процесса сцинтилляций (1) – (3), то они исследованы в значительно меньшей степени. Для детального изучения начальных этапов процесса сцинтилляций были получены достоверные экспериментальные данные в области низких энергий первичного излучения.

Дополнительно к стандартной технике измерения непропорционального отклика сцинтилляторов, основанной на определении зависимости положения пика полного поглощения от энергии падающего излучения, предложен метод, позволяющий определять непропорциональность ОСВ, используя пики рентгеновской флуоресценции. Применение этого метода для  $YAP:Ce$  позволило исследовать эффект непропорциональности в зависимости от энергии фотонов в диапазоне энергий 2–40 кэВ. Помимо этого, была разработана методика, на основе которой получена зависимость относительного световыхода от энергии электронов в диапазоне 0,1–80 кэВ. В работе [4] проведено сравнение полученных экспериментальных результатов с расчётами проведёнными методом конечных элементов для  $YAP:Ce$ .

Зависимость ОСВ от энергии падающего рентгеновского или гамма излучения (рис. 1) является прямым следствием более фундаментальной зависимости от энергии вторичных электронов (рис. 2). По мере приближения энергии рентгеновского излучения к энергии связи К-электрона в оболочке атома, энергетический спектр вторичных фотоэлектронов смещается в

область низких значений. Данное смещение приводит к увеличению плотности ионизации, что в свою очередь приводит к уменьшению эффективности сцинтилляционного материала и как следствие к уменьшению абсолютного и относительного световыхода. Для рассмотрения данных процессов необходимо знать зависимость ОСВ от энергии электрона, для чего нами и был разработан метод спектроскопии К-края.

Кратко суть метода заключается в следующем. Допустим, что квант рентгеновского излучения взаимодействует посредством фотоэффекта с К-электроном атома иттрия, что приводит к образованию фотоэлектрона и дырки на К-оболочке иттрия. Далее дырка релаксирует тем или иным способом с испусканием каскада вторичных квантов рентгенофлюоресценции и оже-электронов. Исходя из этих предпосылок, можно разделить суммарный световыход сцинтиллятора на две основные составляющие: световыход, образующийся в результате релаксации дырки на К-оболочке иттрия (К-каскад), и световыход, образующийся за счет взаимодействия фотоэлектрона. Делая предположение, что эти две составляющие световыхода независимы, и что световыход К-каскада не зависит от энергии исходного возбуждения, имеем, что при увеличении энергии падающего синхротронного излучения энергия фотоэлектрона увеличивается. Определив световыход, соответствующий К-каскаду, и вычитая его из суммарного световыхода, получаем световыход связанный с фотоэлектроном. Зная энергию фотоэлектрона, определяемую как разность энергии падающего излучения и энергии связи К-электрона в оболочке атома иттрия, и зная световыход, мы можем построить зависимость ОСВ от энергии К-электрона.

Используя метод спектроскопии К-края, были построены зависимости ОСВ от энергии К-электрона в диапазонах: 0.1–80 кэВ для  $YAP:Ce$ , 1–80 кэВ для  $YSO:Ce$  и 0.5–80 кэВ для  $YPO:Ce$  (рис. 2). На рис. 2 относительный световыход представлен в процентах от его значения при  $\gamma$ -возбуждении с энергией квантов 662 кэВ.

Среди исследованных КС наиболее линейной зависимостью ОСВ от энергии фотонов (рис. 1) обладает  $YAP:Ce$ . Однако, форма кривой ОСВ  $YAP:Ce$  не отличается от формы аналогичных кривых для других КС и ГС, за исключением того, что спад начинается при более низких значениях энергии электронов. Данный факт, согласно [4], связан с тем, что образовавшиеся в процессе ионизации дырки и электроны имеют близкие значения подвижности. Соответственно в процессе диффузии носители заряда следует рассматривать через образованные ими экситонные состояния, что уменьшает вероятность их тушения в области высокой ионизационной плотности.

Причиной непропорциональности КС является безызлучательная рекомбинация электронно-дырочных пар, нелинейно зависящая от плотности ионизации [4]. Этот процесс в сочетании с изменчивостью локальной плотности ионизации вдоль трека электрона приводит к ухудшению энергетического разрешения КС. Исходя из хорошего совпадения полученных экспериментальных результатов и кривой, на основе моделирования можно сделать вывод о том, что существенное влияние на эффект непропорциональности оказывает подвижность носителей заряда электронов и дырок [5].

Так как подвижность носителей оказывает существенное влияние на непропорциональность КС, то следует отметить, что  $ZnO$  обладает высокой подвижностью носителей. Это обстоятельство делает крайне перспективным применение материалов на основе  $ZnO$  в качестве сцинтилляционных.

Для получения коротких времен срабатывания в сочетании с высоким энергетическим разрешением представляется перспективным применение материалов с излучательной аннигиляцией экситонов в качестве механизма люминесценции и с небольшим значением запрещенной зоны, что обуславливает высокое значение теоретического световыхода (выражение 1). Наилучшим кандидатом на эту роль является сцинтиллятор на основе  $ZnO$ .

Получение объемного монокристаллического  $ZnO$  - сложный, длительный и дорогостоящий технологический процесс. Необходимость введения и равномерного распределения в объеме  $ZnO$  монокристалла требуемых активирующих добавок для достижения высоких сцинтилляционных характеристик еще более усложняет технологический процесс и делает проблематичной возможность получения крупных высококачественных монокристаллов. В настоящее время освоен рост кристаллов  $ZnO$  сантиметровых размеров. Однако, проведенные в нашей лаборатории исследования, показали, что эти кристаллы обладают крайне низким световыходом сцинтилляций. Это обусловлено тем, что при гидротермальном методе, используемом для роста кристаллов  $ZnO$ , в образце остается значительное количество примесей  $Na$  и  $K$ .

**В четвертой главе** показано, что перспективным направлением получения сцинтилляторов на основе  $ZnO$ , пригодных для детектирования не только нейтронов и альфа частиц, но и для регистрации гамма и рентгеновских квантов, является создание сцинтилляционной ОК.

Перспективным материалом для получения ОК служит люминофор  $ZnO:Zn$ . Образцы  $ZnO:Zn$ -керамик толщиной 1.6 мм и диаметром 20 мм были получены методом горячего одноосного прессования из исходной порошкообразной затравки при температуре 900 °С и при

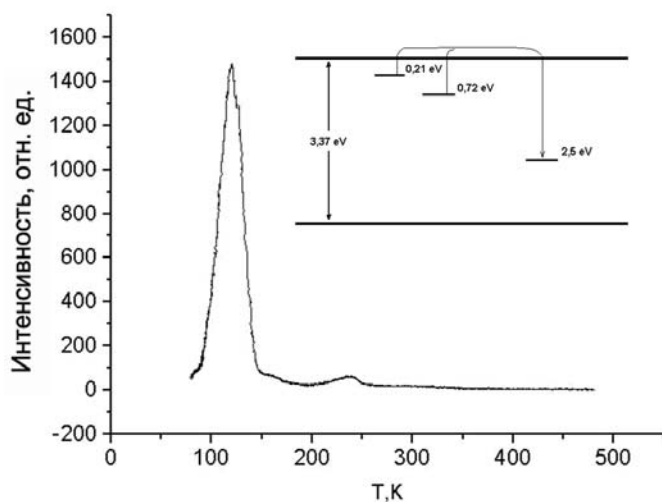


Рис. 3 Кривая ТСЛ для керамики ZnO:Zn, облученной рентгеновским потоком при 80К. На вставке схема механизма ТСЛ.

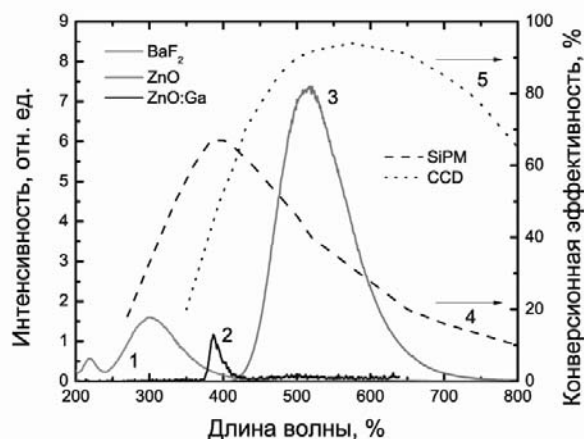
облучении ZnO:Zn-керамики в образце создаются преимущественно дефекты с глубиной залегания 0.21 эВ (вставка рис. 3). Соответственно при увеличении температуры происходит термический заброс электрона с Zn<sub>i</sub>-уровня в зону проводимости, а затем его рекомбинация с дыркой на V<sub>o</sub> уровне.

Нелегированные ZnO-керамики были получены из порошкообразного оксида цинка производства фирмы «Alfa Aesar», отечественного оксида цинка марки «осч» и экспериментального порошка производства ИХТРЕМС с размером зерна 100-150 нм. Интегральный световыход ZnO-керамики составляет ~540% от BaF<sub>2</sub>, что является хорошим результатом и позволяет отнести ZnO-керамику в разряд перспективных сцинтилляторов с высоким световыходом. В кинетике РЛ ZnO-керамики регистрируется быстрая компонента с постоянной спада 13 нс и медленная компонента с постоянной спада 1.6 мкс. Внутризонная полоса РЛ хорошо согласуется со спектральной чувствительностью ПЗС (рис. 4).

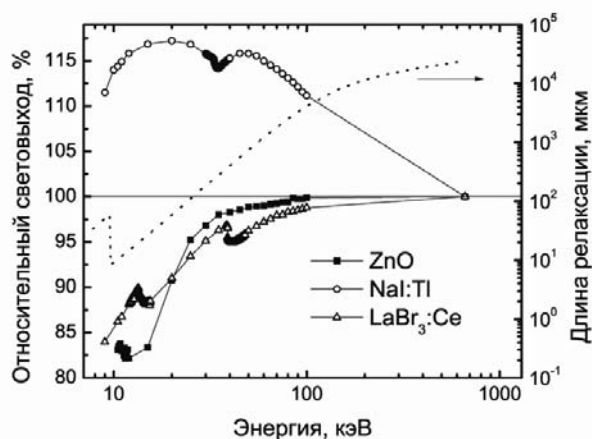
При использовании для измерений формирующего импульса длительностью 10 мкс было получено значение абсолютного световыхода ZnO-керамики равное 30500 фотонов/МэВ. Наилучшее энергетическое разрешение, равное 11.8%, было получено при полном поглощении гамма квантов с энергией 662 кэВ и времени формирования импульса спектрометрического усилителя 1 мкс. Энергетическое разрешение ZnO-керамики в диапазоне энергий 12-100 кэВ уменьшается в соответствии со статистикой Пуассона для числа фотоэлектронов. Основным фактором отклонения значения разрешения от данной статистики при 662 кэВ является низкая прозрачность сцинтилляционной керамики в области максимума длины волны собственного излучения. На рис. 5 показано, что ОСВ ZnO-керамики в интервале энергий 35 – 662 кэВ

давлении от 0.2 до 0.6 давлений насыщенных паров цинка при данной температуре. Концентрация дополнительных молекул цинка в керамике составила 10<sup>18</sup> - 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Керамика характеризуется высокой плотностью (≥ 99%) относительно рентгеноструктурной и оптической прозрачностью ~33% в видимой области спектра. Исходя из данных по термостимулированной люминесценции (ТСЛ), представленных на рис. 3, можно заключить, что при низкотемпературном

изменяется в пределах 2%, что является хорошим показателем по сравнению с другими материалами, например  $\text{NaI:Tl}$  и  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ .



**Рис. 4.** Спектры рентгенолюминесценции монокристалла  $\text{BaF}_2$  (1), керамики  $\text{ZnO:Ga}$  (2) и нелегированной керамики  $\text{ZnO}$  (3) при комнатной температуре. На правой оси приведены типичные конверсионные эффективности для кремниевого ФЭУ SiPM (4) и ПЗС CCD (5).



**Рис. 5.** Зависимость относительного световыхода керамики  $\text{ZnO}$ , и монокристаллов  $\text{NaI:Tl}$  и  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  от энергии падающего синхротронного излучения. На правой оси представлена длина релаксации фотонов в  $\text{ZnO}$ .

Анализ результатов, полученных в четвёртой главе, позволил установить, что центрами люминесценции, ответственными за внутризонную люминесценцию в  $\text{ZnO:Zn}$ , являются вакансии кислорода  $V_O$  или, в терминах ионных соединений, F-центры. Поскольку F-центр в  $\text{ZnO}$  содержит два электрона, то его состояния подобны таковым у автолокализованного экситона в щелочно-галогидных кристаллах, то есть мы имеем дело с экситоноподобной триплет-синглетной люминесценцией. Возбуждение центров осуществляется через экситонные ( $D^0X$ ) состояния, через донорные  $Zn_i$  центры, либо рекомбинационным путем [6].

В нелегированной керамике преобладает внутризонная люминесценция, то есть широкая полоса с максимумом при 520 нм. Очевидно, меняя условия синтеза керамик, нам удалось создать большое число вакансий цинка в образцах, которые обеспечивают высокую интенсивность РЛ.

**В пятой главе** исследованы керамики на основе  $\text{ZnO}$  с примесью активатора ( $Ga$ ) и соактиватора ( $N$ ). Показано, что, меняя содержание активатора ( $Ga$ ) и соактиватора ( $N$ ), можно изменять интенсивности краевой (397.5 нм) и внутризонной (510 нм) полос люминесценции  $\text{ZnO}$ , а также их соотношение. Полученные керамики обладают временами спада люминесценции наносекундного диапазона.

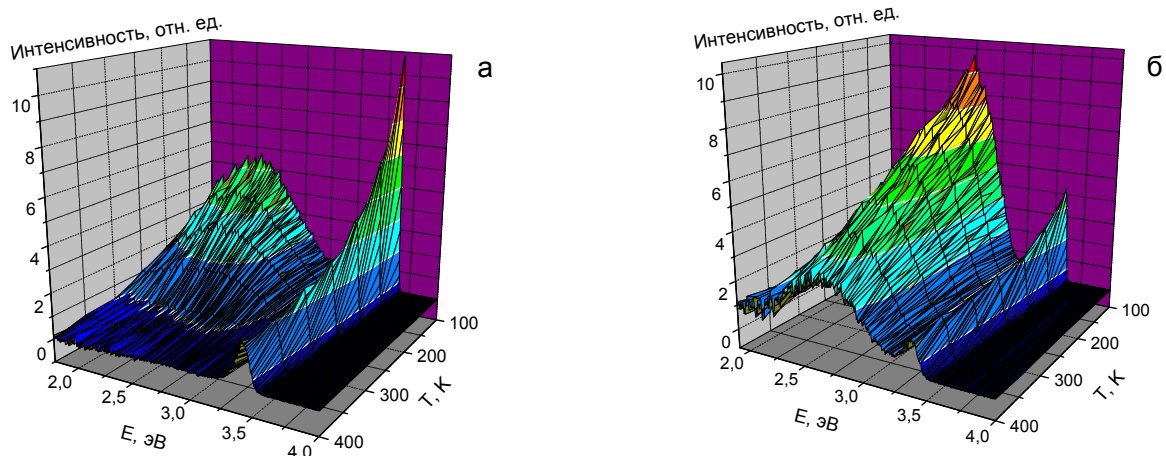
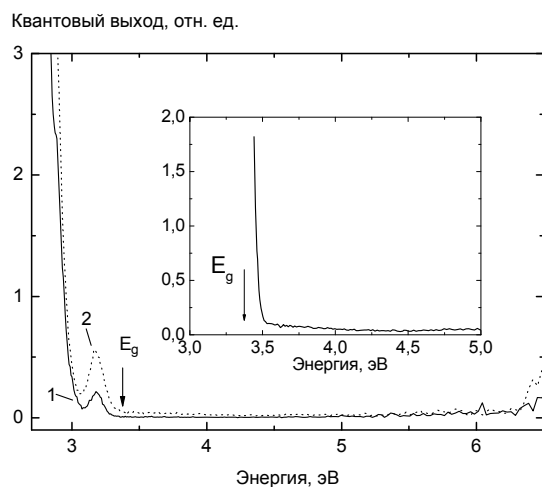


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции  $ZnO:Ga$  (а) и  $ZnO:Ga,N$  (б) керамик в координатах энергия-температура.

На рис.6 представлены зависимости РЛ сцинтилляционных керамик  $ZnO:Ga$  и  $ZnO:Ga,N$  в зависимости от температуры. При комнатной температуре в  $ZnO:Ga$  преобладает полоса краевой (экситонной) люминесценции с максимумом при 3.12 эВ, а в  $ZnO:Ga,N$  регистрируется внутризонная полоса 2.37 эВ, центрами люминесценции для которой служат вакансии цинка. С увеличением температуры максимум краевой полосы смещается в сторону меньших энергий, а ширина полосы растет. Для керамик, в отличие от кристаллов, регистрировалась линейная зависимость положения максимума краевой полосы от температуры с угловым коэффициентом:  $a = 0.774$  мэВ/К. Линейная зависимость  $E_m(T)$  является результатом наложения нескольких процессов. Полученное экстраполяцией положение максимума краевой полосы при нулевой температуре  $E_m(0) = 3.367 \pm 0.005$  эВ согласуется с данными для тонких пленок и кристаллов.

На рис. 7. приведены зависимости квантового выхода краевой и внутризонной люминесценции от энергии падающих квантов ( $h\nu_{exc}$ ) для  $ZnO:Ga$  и  $ZnO:Ga,N$ -керамик при 290 К. Внутризонная люминесценция эффективно возбуждается в области создания экситонов (полоса с максимумом при 3.17 эВ) и не возбуждается в области зона-зона переходов, то есть при  $h\nu_{exc} > E_g = 3,37$  эВ (кривые 1, 2, рис. 7). Краевая люминесценция возбуждается при энергиях падающих квантов слегка превышающих ширину запрещенной зоны оксида цинка (на вставке рис. 7 приведена зависимость для  $ZnO:Ga$ , для  $ZnO:Ga,N$  регистрировалась такая же зависимость, кривые перекрываются). Как краевая, так и внутризонная полосы практически не возбуждаются в области от 3,5 до 6 эВ.

Спектры возбуждения люминесценции, позволяют сделать вывод, что внутризонная люминесценция возбуждается через экситонные состояния. Краевая люминесценция возникает



**Рис. 7.** Спектры возбуждения внутризонной люминесценции в  $ZnO:Ga,N - 1$  и  $ZnO:Ga - 2$  керамиках.  $T = 290$  К. На вставке: спектр возбуждения краевой люминесценции в  $ZnO:Ga$ .

зависимости световыхода от энергии вторичных электронов.

- Причиной непропорциональности КС является безызлучательная рекомбинация электронно-дырочных пар. Существенное влияние на эффект непропорциональности оказывает подвижность носителей заряда.

- Перспективным направлением получения сцинтилляторов на основе  $ZnO$  является создание сцинтилляционной ОК.

- При низкотемпературном облучении  $ZnO:Zn$ -керамики, в образце создаются преимущественно дефекты с глубиной залегания 0.21 эВ. Соответственно, при увеличении температуры происходит термический заброс электрона с  $Zn_i$ -уровня в зону проводимости, а затем его рекомбинация с дыркой на  $V_O$  уровне.

- Энергетическое разрешение  $ZnO$ -керамики в диапазоне энергий 12 – 100 кэВ уменьшается в соответствии со статистикой Пуассона для фотоэлектронов. Основным фактором, отклонения значения разрешения от данной статистики при 662 кэВ является низкая прозрачность сцинтилляционной керамики для собственного излучения.

- Центрами люминесценции, ответственными за внутризонную люминесценцию в сцинтилляционных керамиках  $ZnO:Zn$  являются вакансии кислорода  $V_O$ . Возбуждение центров осуществляется через экситонные ( $D^0X$ ) состояния, через донорные  $Zn_i$  центры, либо рекомбинационным путем.

- Меняя содержание активатора ( $Ga$ ) и соактиватора ( $N$ ), можно изменять интенсивности краевой и внутризонной полос люминесценции  $ZnO$ , а также их соотношение. При комнатной

при прямом создании экситонов и при образовании электронно-дырочных пар, имеющих энергию, слегка превышающую ширину запрещенной зоны  $ZnO$ .

**В заключении** подведены итоги и представлены основные результаты диссертационной работы:

- Среди исследованных КС наиболее линейной зависимостью ОСВ от энергии фотонов обладает  $YAP:Ce$ .

- Зависимость ОСВ от энергии падающего гамма излучения является прямым следствием более фундаментальной



температуре в  $ZnO:Ga$  преобладает полоса краевой (экситонной) люминесценции с максимумом при 3.12 эВ, а в  $ZnO:Ga,N$  регистрируется внутризонная полоса 2.37 эВ, центрами люминесценции для которой служат вакансии цинка. Внутризонная люминесценция возбуждается через экситонные состояния. Краевая люминесценция возникает при прямом создании экситонов и при образовании электронно-дырочных пар, имеющих энергию, слегка превышающую ширину запрещенной зоны  $ZnO$ .

### Список публикаций по теме диссертации

1. Родный П.А. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка. [Текст] / П.А. Родный, **И.В. Ходюк** // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т 111. – № 5. – С. 798–808.
2. Родный П.А. Люминесценция кристалла  $ZnO:Ga$  при возбуждении в вакуумной ультрафиолетовой области [Текст] / П.А. Родный, Г.Б. Стрыганюк, **И.В. Ходюк** // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104. – № 2. – С. 257–259.
3. **Khodyuk I.V.** Nonproportional scintillation response of  $NaI:Tl$  to low energy x-ray photons and electrons. [Text] / I.V. Khodyuk, P.A. Rodnyi, P. Dorenbos // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P. 113513.
4. **Khodyuk, I.V.** Nonproportional response of  $LaBr_3:Ce$  and  $LaCl_3:Ce$  scintillators to synchrotron x-ray irradiation. [Text] / I.V. Khodyuk, P. Dorenbos // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 22. – P. 485402.
5. **Khodyuk, I.V.** Nonproportional Response Between 0.1-100 keV Energy by Means of Highly Monochromatic Synchrotron X-Rays. [Text] / I.V. Khodyuk, J.T.M. de Haas, and P. Dorenbos // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2010. – Vol. 57. – P. 1175–1181.
6. **Khodyuk, I.V.** Improved scintillation proportionality and energy resolution of  $LaBr_3:Ce$  at 80K. [Text] / I.V. Khodyuk, M.S. Alekhin, J.T.M. de Haas, P. Dorenbos // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2011. – Vol. 642. – P. 75–77.
7. Demidenko V.A. Scintillation properties of ceramics based on zinc oxide. [Text] / V.A. Demidenko, E.I. Gorokhova, **I.V. Khodyuk**, O.A. Khristich, S.B. Mikhrin, P.A. Rodnyi // Radiation Measurements. – 2007. – Vol. 42. – P. 549–552.
8. Родный П.А. Интегральный, абсолютный и относительный световыход керамик на основе  $ZnO$ . [Текст] / П.А. Родный, **И.В. Ходюк**, Е.И. Горохова // Письма ЖТФ – 2010. – Т. 36. – В. 15. – С. 62–68.
9. **Ходюк И.В.** Сцинтилляционные характеристики оптических керамик на основе оксида цинка. [Текст] / И.В. Ходюк, П.А. Родный, Е.И. Горохова, К.А. Черненко, С.Д. Гаин //

Научно-технические ведомости СПбГПУ. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – № 4(109). – Физико-математические науки – С. 28–37.

10. Родный П.А. Спектры излучения и возбуждения ZnO:Ga и ZnO:Ga,N керамик [Текст] / П.А. Родный, **И.В. Ходюк**, Е.И. Горохова, С.Б. Михрин, P. Dorenbos // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т 105. – № 6. – С. 989–994.
11. Горохова Е.И. Оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства ZnO и ZnO:Ga керамик. [Текст] / Е.И. Горохова, П.А. Родный, **И.В. Ходюк**, Г.В. Ананьева, В.А. Демиденко, E.D. Bourret-Courchesne // Оптич. Журнал. – 2008. – Т. 75. – № 11. – С. 66 – 72.

### Патенты

1. Михрин С.Б. Патент РФ на изобретение №2357232 по заявке №2008104305 от 04 февраля 2008 года, зарегистрирован 27 мая 2009 года. Временной спектрометр. [Текст] / С.Б. Михрин, П.А. Родный, **И.В. Ходюк**.
2. Родный П.А. Патент РФ на изобретение №2328755 по заявке №2007109173 от 12 марта 2007 года, зарегистрирован 10 июля 2008 года. Способ получения прозрачной керамики и сцинтиллятор на основе этой керамики. [Текст] / П.А. Родный, Е.И. Горохова, В.А. Демиденко, О.А. Христич, **И.В. Ходюк**.

### Список цитируемой литературы

- [1] Dorenbos P. Fundamental Limitations in the Performance of Ce<sup>3+</sup>-, Pr<sup>3+</sup>-, and Eu<sup>2+</sup>- Activated Scintillators. IEEE Trans Nucl Sci. 2010 57 (3) 1162.
- [2] Lyapidevskii V.K., Ryazanov M.I. On the influence of ionization density in a fast charged particle track on the light output of scintillations. Technical Physics. 2000 45 (7) 948.
- [3] Rodnyi P.A. Physical Processes in Inorganic Scintillators. NY: CRC Press 1997.
- [4] Li Q., Grim J.Q., Williams R.T., Bizarri G., Moses W.W. A transport-based model of material trends in nonproportionality of scintillators. Journal of Applied Physics 2011 109 (12) 123716.
- [5] Williams R.T., Grim J.Q., Li Q., Ucer K.B., Moses W.W. Excitation density, diffusion-drift, and proportionality in scintillators. Phys. Status Solidi B 2011 248 (2) 426.
- [6] Leiter F., Alves H., Pfisterer D., Romanov N.G., Hofmann D.M., Meyer B.K. Oxygen vacancies in ZnO. Physica B. 2003 340 201.