

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**CINKA OKSĪDA LUMINISCENTĀS
ĪPAŠĪBAS**

BAKALAURA DARBS

Autors: Agnese Spustaka

Studenta apliecības Nr.: as18197

Darba vadītāja: Dr. phys. Virgīnija Vītola

RĪGA 2021

ANOTĀCIJA

Cinka oksīds ir plaši pētīts pusvadītājs ar lielu aizliegtās zonas platumu un lielu brīvo eksitonu saites enerģiju, tādējādi cinka oksīda eksitonu luminiscenci var novērot ne tikai pie zemas temperatūras, bet arī istabas temperatūrā. Savukārt ātrā eksitonu luminiscences dzišana nodrošina cinka oksīda potenciālu pielietojumu ātrdarbīgiem scintilatoriem.

Darbā veikti trīs veidu cinka oksīdu pētījumi – monokristālisku, pulverveida un keramisku. Tika reģistrētas un salīdzinātas cinka oksīda luminiscentās īpašības, daļai paraugu pārbaudīta luminiscences spektru atkarība no temperatūras, luminiscences dzišana un paraugu homogenitāte.

Apkopojot eksperimentālos rezultātus, novērtēts, kuri no pētītajiem materiāliem ir perspektīvākie scintilatoru izgatavošanai, tiek norādīts uz esošo materiālu priekšrocībām un trūkumiem.

Atslēgvārdi:

ZnO, ZnO:Ga, fotoluminiscence, radioluminiscence, luminiscences spektrs, luminiscences kinētika, scintilators

ABSTRACT

Zinc oxide is a widely studied semiconductor with a large band gap and high exciton binding energy, which allows for the observation of excitonic luminescence even at room temperature, not only at low temperatures. Moreover, rapid decaying excitonic luminescence provides a potential application for fast-operating scintillators.

Three types of zinc oxide samples have been studied: single crystals, powders, and ceramics. The luminescent properties of zinc oxide were recorded and compared. The temperature dependency of luminescence spectra, the luminescence decay kinetics and homogeneity were examined for some of samples.

The most promising materials for scintillators are determined based on experimental results, advantages and drawbacks of existing materials are pointed out.

Keywords:

ZnO, ZnO:Ga, photoluminescence, radioluminescence, luminescence spectra, decay, scintillator.

SATURS

Apzīmējumu un saīsinājumu saraksts	5
Ievads.....	6
Autora ieguldījums	8
1. Literatūras apskats	9
1.1. Luminiscence	9
1.1.1. Luminiscences raksturlielumi	9
1.1.2. Luminiscences mehānismi	10
1.1.3. Luminiscences dzišanas kinētiku apraksti	13
1.2. Vispārīga informācija par cinka oksīdu	15
1.3. ZnO luminiscentās īpašības	16
1.3.1. Malas luminiscence.....	16
1.3.2. Defektu luminiscence.....	18
1.4. Scintilatoru materiālu nepieciešamās īpašības.....	20
2. Eksperiments	21
2.1. Paraugi	21
2.2. Eksperimentālās iekārtas	22
3. Rezultāti un to analīze	24
3.1. Paraugu struktūra	24
3.2. SEM rezultātu analīze.....	25
3.3. Paraugu luminiscentās īpašības	26
3.3.1. Monokristālisku ZnO luminiscentās īpašības	27
3.3.2. Nanopulveru ZnO luminiscentās īpašības	29
3.3.3. Keramisku ZnO luminiscentās īpašības	35
Turpmākie pētījuma virzieni	39
Kopsavilkums	40
Secinājumi	41
Izmantotā literatūra un avoti.....	42
Informācija par darba rezultātu atspoguļošanu konferencēs un publikācijās	49

APZĪMĒJUMU UN SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

Saīsinājumi

ZnO – cinka oksīds
ZnO:Ga – ar galliju aktivēts cinka oksīds
GaN – gallija nitrīds
Zn – cinka atoms
O – skābekļa atoms
O₂ – skābekļa molekula
V_o – skābekļa vakance
V_{Zn} – cinka vakance
Zn_i – cinka atoms kristālrežģa starpmezglā
O_i – skābekļa atoms kristālrežģa starpmezglā
E_a – aktivācijas enerģija
NBL – malas luminiscence (near-band luminescence)
EPR – elektronu paramagnētiskā rezonanse
SEM – skenējošais elektronu mikroskops
XRD – rentgenstaru difrakcija (X-ray diffraction)
DAP – donora- akceptora pāris
I_{NBL} – malas luminiscences intensitāte
I_{DEF} – defektu luminiscences intensitāte
CCD – lādiņsaites matrica (charge coupled device)
MWST – mikroviļņu stimulētā solvotermālā sintēze (microwave-assisted solvothermal)
LO – longitudinālais optiskais fonons
RT – istabas temperatūra

Apzīmējumi

a,c – kristālrežģa konstantes
I – luminiscences intensitāte
n – ierosināto stāvokļu skaits
τ – dzīves laiks
E_a – termiskā aktivācijas enerģija
k – Bolcmaņa konstante
T – temperatūra
η – relatīvais kvantu iznākums
P_{izst} – izstarojuma pārejas varbūtība
P_{bezizst} – bezizstarojuma pārejas varbūtība
eV – elektronvolts
meV – milielektronvolts
MeV – megaelektronvolts
ns – nanosekunde
ps – pikosekunde
μs – pikosekunde
nm – nanometrs
S/m – sīmens uz metru
K – kelvins
at% - atomprocents
 $\frac{W}{sr \cdot m^2}$ – vats uz steradiānu uz kvadrātmētru
kV – kilovolts
mA – miliampmērs
kHz – kilohercs
l/mm – līnijas uz milimetru
μJ/cm² – mikrodžouls uz kvadrātcentimetru

IEVADS

Cinka oksīds (ZnO) tiek plaši pētīts gandrīz gadsimtu[1]. Tas ir n-tipa pusvadītājs, kura elektrovadāmība ir no 10 S/m līdz 30 S/m un brīvo lādiņnesēju koncentrācija var būt tuva 10^{20} cm^{-3} [2]. ZnO ir liels aizliegtās zonas platums, kas nodrošina gaismas caurlaidību no tuvā ultravioletā (UV) apgabala līdz pat 1000 nm [3]. Tāpat ZnO ir liela brīvo eksitonu saites enerģija, kas nozīmē, ka eksitonu luminiscenci iespējams novērot ne tikai pie zemas temperatūras, bet arī istabas vai pat virs istabas temperatūras. Pieminētās īpašības padara ZnO par interesantu un nozīmīgu materiālu dažādiem pielietojumiem, sevišķi tiek pētīti pielietojumi optoelektroniskās ierīcēs un dažādos sensoros, kā gāzu sensoros [4], biosensoros [5,6] un pjezoelektriskos sensoros [7,8]. Tā kā ZnO ir caurspīdīgs elektrovadītājs to izmanto caurspīdīgiem elektrodiem saules baterijās [9,10] un gaismas diodēs [11]. ZnO izmanto arī citviet, piemēram, kā sauļošanās krēmu sastāvdaļu [12], antibakteriālu materiālu [13,14], katalizatoru [15,16], fotokatalizatoru [17,18], kā arī vēl citos bioloģiskos pielietojumos, jo tam ir zems toksiskums.

Viens no ZnO perspektīvākajiem pielietojumiem ir radiācijas detektori – ierīces, kas spēj fiksēt elektromagnētisko un arī korpuskulāro jonizējošo radiāciju [19]. Radiācijas detektorus lieto daudzās jomās, piemēram, medicīnā, kur tie tiek izmantoti pozitronu emisijas tomogrāfijā un datortomogrāfijā [20,21], tāpat tos izmanto arī drošībai un kvalitātes kontrolei un arī vēl citās jomās.

Mūsdienās ir nepieciešami materiāli, kurus var izmantot ļoti ātrdarbīgās elektroniskās ierīcēs, kā arī ātrdarbīgos sensoros. Lielu interesi izraisa to materiālu pētīšana, kas piemēroti ātrdarbīgu scintilatoru izveidei. Scintilatori ir materiāli, kas spēj pārvērst jonizējoša fotona enerģiju par gaismas impulsu, tādējādi tie var detektēt pat vienu jonizējoša starojuma fotonu vai vienu lādētu daļiņu. Ideālam scintilatoram piemīt efektīva jonizējošā starojuma absorbcija, ātra scintilācijas atbildes reakcija, augsta efektivitāte jonizējošā starojuma fotona vai korpuskulas enerģijas pārvēršanai par gaismas fotoniem, kā arī laba ķīmiskā un fizikālā stabilitāte un arī augsta radiācijas noturība.

ZnO ir piemērots materiāls scintilatora izveidei, jo, pateicoties relatīvi lielajai cinka (Zn) atommasai, tam ir gana efektīva jonizējošā starojuma absorbcija un augsta efektivitāte šī starojuma enerģijas pārvēršanai redzamās gaismas fotonos – līdz pat 15 000 fotoniem/MeV [19]. Tāpat ZnO ir ātra scintilācijas atbilde, pat zem 1 ns [19], kā arī γ stari nerada jaunus defektus ZnO kristālrežģī. ZnO luminiscences spektrā ir divas labi izteiktas joslas – tuvajā ultravioletajā daļā ir šaura, ātri dziestoša luminiscences josla un redzamās gaismas apgabalā ir

plata, lēni dziestoša luminiscences josla. Scintilatoriem piemērotākais ZnO ir ar dominējošu ultravioletās luminiscences joslu un minimālu intensitāti redzamās gaismas apgabala luminiscences joslai. ZnO luminiscence ir stipri atkarīga no aktivatoru klātbūtnes, tādēļ tiek veikti aktivētu ZnO pētījumi ar mērķi iegūt perspektīvu scintilatoru materiālu.

Zinātniskajā literatūrā piedāvāta un apskatīta ZnO aktivēšana ar dažādiem elementiem, tomēr nav viennozīmīgi skaidrs, kā tie ietekmē materiāla luminiscentās un līdz ar to arī scintilācijas īpašības [22]. ZnO īpašības ir ļoti atkarīgas no izvēlētajās sintēzes metodes, kā arī no aktivatora veida un koncentrācijas [23].

Pētījumi par aktivatora koncentrācijas ietekmi uz ZnO scintilatora īpašībām ir nedaudzi, un šajos pētījumos aprakstītie rezultāti ir atšķirīgi, iespējams, ka atšķirību cēlonis ir ZnO struktūrā esošo defektu izmaiņas aktivatora ietekmē.

Aktivēta ZnO luminiscences izmaiņām jābūt atkarīgām no aktivatora koncentrācijas, un ir iespējama aktivatora piemērotākā koncentrācija, pie kuras ir optimālas ZnO scintilāciju īpašības. Tādēļ nepieciešami papildus pētījumi par aktivatora koncentrācijas ietekmi uz luminiscenci un iespējamo ietekmi uz ZnO struktūru, lai iegūtu materiālu, kas būtu piemērots scintilatoru izveidei. Ar aktivatora koncentrācijas optimizāciju paredzams iegūt atbilstošākas spektrāli kinētiskās īpašības. Paredzams, ka aktivators varētu mainīt defektu koncentrāciju un iespējams arī to veidu ZnO struktūrā, tādējādi dodot papildus iespēju atrast labāku materiālu iespējamam scintilatoram.

Darba mērķis:

Šī darba mērķis – izpētīt gan aktivētu, gan neaktivētu ZnO monokristālu, pulverveida nanokristālu, kā arī keramiku luminiscences īpašības, salīdzināt tās un novērtēt materiāla optimālo sastāvu ātrdarbīga scintilatora izveidei.

Mērķa sasniegšanai veikti vairāki uzdevumi:

- Reģistrēti visu pētāmo paraugu luminiscences spektri istabas temperatūrā un daļai paraugu arī zemā temperatūrā (10 K).
- Izpētīta luminiscences intensitātes atkarība no temperatūras.
- Noteikta aktivētu paraugu luminiscences atkarība no aktivatora koncentrācijas.
- Reģistrētas luminiscences dzišanas kinētikas.
- Novērtēts, vai materiāla luminiscentās īpašības ir atkarīgas no tā sintēzes.

AUTORA IEGULDĪJUMS

Darba autore ir veikusi eksperimentus, kuros reģistrēti darbā publicētie fotoluminiscences un radioluminiscences spektri, kā arī apstrādājusi visu mērījumu rezultātus. Tāpat autore veikusi informācijas apkopošanu, tās analīzi un noformulējusi rezultātus, piedalījies publikāciju sagatavošanā un prezentējusi pētījumu rezultātus zinātniskās konferencēs.

Paraugu sintēzi veikuši sadarbības partneri no S.Vavilova Optikas institūta Krievijā, kā arī daļu paraugu sintezējis ķīmijas fakultātes bakalaura programmas students un LU CFI Optisko materiālu laboratorijas inženieris M. Seņko, kurš veica arī daļai paraugu rentgendifrakcijas mērījumus. Rentgendifrakcijas spektrus uzņēma arī LU CFI Optisko materiālu laboratorijas pētniece I. Bite. Skenējošā elektronmikroskopa attēlus uzņēma LU CFI Materiālu morfoloģijas un struktūras pētījumu laboratorijas vadošais pētnieks K. Šmits, savukārt luminiscences kinētikas reģistrēja LU CFI Spektroskopijas vadošie pētnieki A. Šarakovskis un J. Grūbe.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Luminiscence

Luminiscence ir elektromagnētiskais starojums, kas ir nesaistīts ar vielas termisko starojumu. S. Vavilovs definējis luminiscenci šādi: ” *luminiscence ir starojums, ko ķermenis izstaro papildus termiskajam starojumam un kura pēcspīdēšanas laiks ievērojami pārsniedz gaismas svārstību periodu*” [24].

S. Vavilova definīcija nodala starojumu, kas ir līdzsvarots, jeb šajā gadījumā termisko starojumu, no nelīdzsvarotā luminiscences starojuma, kā arī atdala to no nelīdzsvarotā Čerenkova starojuma. Tā kā luminiscences starojums ir nelīdzsvarots starojums, tad nepieciešams pievadīt papildu enerģiju, kuru ar noteiktu efektivitāti var pārveidot par fotoniem, ko luminiscentais materiāls izstaro. Luminiscenci var iedalīt pēc tā, kā tiek pievadīta enerģija, izšķirot šādus veidus:

- Fotoluminiscence – ierosme ar optisko starojumu;
- Radioluminiscence – ierosme ar jonizējošu starojumu, tipiski ar rentgenstariem, γ – stariem vai lādētām daļiņām – elektroniem, protoniem, α daļiņām
- Elektroluminiscence – ierosme ar elektrisko lauku;
- Triboluminiscence – ierosme ar mehānisku parauga ietekmēšanu;
- Hemioluminiscence – ierosme no ķīmiskām reakcijā;
- Sonoluminiscence – ierosme ar ultraskaņu;

iespējams arī vēl citas luminiscences ierosmes.

Luminiscenci vēl var izdalīt arī pēc pēcspīdēšanas laika – fluorescencē un fosforescencē. Fluorescence ir luminiscence ar īsu pēcspīdēšanas laiku, pēc ierosmes saņemšanas materiāls ātri izstaro un pēc ierosmes beigām starojums ilgt vien $10^{-8} - 10^{-5}$ s. Savukārt, fosforescences ilgums pēc ierosmes pārtraukšanas mērāms no mikrosekundēm līdz pat vairākām stundām.

1.1.1. Luminiscences raksturlielumi

Lai raksturotu luminiscenci salīdzina vairākus raksturlielumus, visbiežāk šādus: intensitāti, dzišanas kinētiku, spektrālo sadalījumu un kvantu iznākumu.

Luminiscences intensitāti raksturo starojuma enerģijas plūsma no materiāla virsmas laukuma, kas krīt telpas leņķī laika vienībā $\left[\frac{W}{\text{sr}\cdot\text{m}^2} \right]$, tomēr reģistrēt absolūto intensitāti eksperimentos var būt sarežģīti, tāpēc bieži apskata intensitāti relatīvajās vienībās.

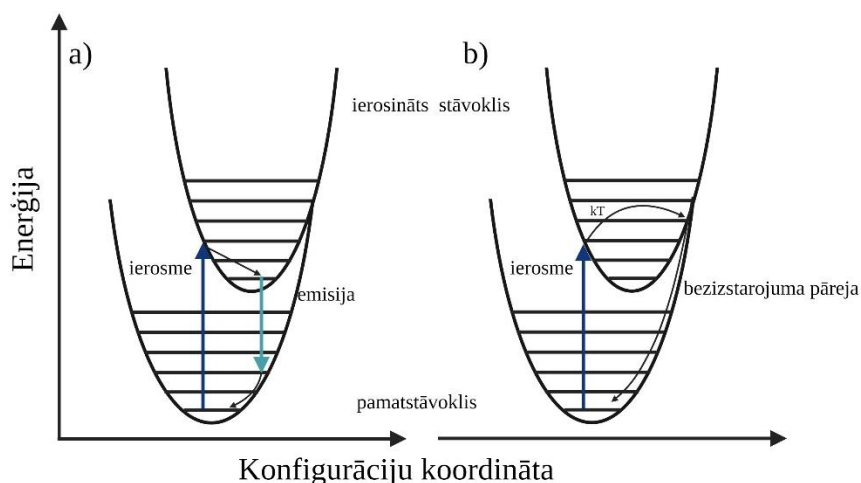
Luminiscences dzišanas kinētika ir intensitātes izmaiņa laikā pēc ierosmes pārtraukšanas. Dzišanas kinētiku ietekmē vairāki apstākļi – temperatūra, ierosmes intensitāte un dažādi procesi, kas var notikt vielā. Pēc dzišanas kinētikas var spriest par luminiscences mehānismu.

Luminiscences spektrālais sadalījums jeb spektrs raksturo to, kā sadalās intensitāte atkarībā no viļņa garuma jeb fotona enerģijas, pie nosacījuma, ka netiek mainīta ierosme vai citi apstākļi.

Luminiscences kvantu iznākums raksturo efektivitāti jeb emitēto kvantu skaitu pret absorbēto ierosinošo kvantu skaitu.

1.1.2. Luminiscences mehānismi

Luminiscences apraksti un tiem atbilstošie mehānismi atkarīgi no luminiscences centra veida. Viens no salīdzinoši uzskatāmiem skaidrojumiem ir enerģētisko stāvokļu attēlojums vispārinātajās koordinātēs, kas atbilst iekšcentru luminiscencei.



1.1. att. Konfigurācijas koordinātu modelis – a) emisija ar Stoksa nobīdi, b) bezizstarojuma pāreja

1.1. attēlā atainoti materiālā iesaistīta atoma vai jona divi enerģijas stāvokļi - pamata un ierosinātais, vispārinātajās koordinātēs. Ar ierosmes fotonu elektrons no pamatstāvokļa tiek pacelts ierosinātajā stāvoklī. Tad ir iespējami divi principiāli atšķirīgi veidi, kā nonākt atpakaļ pamatstāvoklī. Viens pārejas veids ir ar fotona izstarošanu jeb emisiju - ierosināšanas procesā

sistēma nenonāk ierosinātā stāvokļa minimumā, bet gan augstākā enerģijas stāvoklī. Tāpēc pēc pārejas no pamatstāvokļa uz ierosināto stāvokli seko sistēmas relaksācija tai tiecoties uz ierosinātā stāvokļa minimumu (1.1. a) att.). Relaksācijas procesā ierosinātā stāvokļa enerģija samazinās emitējot fononus. Šī iemesla dēļ bieži luminiscencē izstarotā fotona enerģija ir mazāka par ierosinošā fotona enerģiju - šo sakarību dēvē par Stoksa nobīdi.

Otrs pārejas veids ir bezizstarojuma pāreja (1.1. b) att.). Ja termiskā enerģija ir pietiekama, tad ierosinātā sistēma var nonākt svārstību stāvoklī, kur krustojas tās ierosinātā un neierosinātā stāvokļa potenciāli, tādējādi nonākot pamatstāvoklī, neizstarojot fononu – šādu procesu dēvē par termisko dzēšanu.

Enerģijas starpība starp ierosinātā stāvokļa minimumu un stāvokļu potenciālu krustpunktu apzīmē ar E_a un dēvē par termisko aktivācijas enerģiju. Sistēmas nonākšana potenciālu krustpunktā ir atkarīga no temperatūras, tādēļ no temperatūras atkarīga arī luminiscences intensitāte I .

$$I = I_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (1.1)$$

Tas nozīmē, ka luminiscences kvantu iznākums arī ir atkarīgs no temperatūras. Izstarojuma pārejas mehānisms tiešā veidā no temperatūras nav atkarīgs, taču tā kā tas ir saistīts ar bezizstarojuma pārejas varbūtību, kas ir tiešā veidā atkarīga no temperatūras, tad arī luminiscences intensitāte ir no temperatūras atkarīga. Ja elektrons ir ierosinātā stāvoklī, tad tas noteikti nonāks pamatstāvoklī vai nu bezizstarojuma pārejā, vai izstarojot fononu, tādēļ abu pāreju varbūtību summa ir 1. To var pierakstīt, kā

$$P_{izst} + P_{bezist} = 1, \quad (1.2)$$

kur P_{izst} – izstarojuma pārejas varbūtība un P_{bezist} – beizstarojuma pārejas varbūtība.

Luminiscences relatīvais kvantu iznākums η uzrakstāms šādi:

$$\eta = \frac{P_{izst}}{P_{izst} + P_{bezist}} = \frac{1}{1 + \frac{P_{bezist}}{P_{izst}}} \quad (1.3)$$

Pazeminot temperatūru, bezizstarojuma pārejas varbūtība samazinās un līdz ar to palielinās luminiscences kvantu iznākums, un gadījumam, kad $P_{bezist} = 0$, relatīvais kvantu iznākums $\eta = 1$, kur ar to saprot izstarotu fotonu skaitu pret ierosinošo fotonu skaitu. Tas nozīmē, ka visi ierosinātā stāvokļa elektroni atgriežas pamatstāvoklī, izstarojot fononu.

Cietvielu materiāls nekad nav ideāls, tajā vienmēr ir pašvielas defekti un bieži arī gadījuma piemaisījumi, vai pat speciāli ievadīti aktivatori. Gan pašvielas defektu, gan gadījuma piemaisījumu, gan aktivatoru ierosināto stāvokļu pārejas uz pamatstāvokli var būt novērojamas

luminiscences cēloņi. Par luminiscenci atbildīgos defektus, arī gadījuma piemaisījumus vai aktivatorus, sauc par luminiscences centriem.

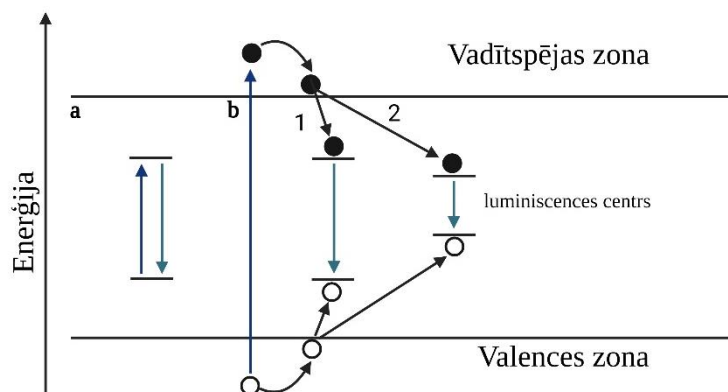
Iespējama arī pamatvielas luminiscence, kura nav saistīta ar iepriekš minētajiem luminiscences centriem. Vairumā cietvielu – izolatoros un pusvadītājos – ir iespējams ierosināt elektronu, kas saistīts ar caurumu. Šādu ierosinājumu sauc par eksitonu, tā enerģija vienmēr ir mazāka par materiāla aizliegtās zonas platumu.

Vienkāršoti elektrona – cauruma pāra veidošanos var skaidrot ar Kulona likumu, pretējas zīmes lādiņi pievelkas. Tā kā notiek pievilkšanās, tad izveidojušais elektrona un cauruma pāris vairs nav neatkarīgas kvazidaļiņas, enerģija šajā saistītajā pāri ir samazinājusies un ir mazāka par aizliegtās zonas platumu. Šīs abas saistītās daļiņas veido vienu kvazidaļiņu - eksitonu. Pastāv divi galvenie eksitonu veidi:

- Frenkeļa eksitons – maza rādiusa eksitons. Tie saistīti apmēram viena vai dažu kristālrežģa mezglu ietvaros.
- Vanje eksitons – liela rādiusa eksitons. Šī eksitona viļņu funkcija aptver daudzus kristāliskā režģa mezglus.

Eksitonus, kas migrē pa materiālu sauc, par brīviem eksitoniem. Savukārt eksitonus, kas saķerti pie defektiem, sauc par saistītiem vai lokalizētiem eksitoniem. Atsevišķi apskata gadījumu, ja eksitons pats rada lokalizācijas nosacījumus ideālā kristāliskā režģī, šādus eksitonus sauc par autolokalizētiem eksitoniem. Autolokalizējās parasti Frenkeļa eksitoni. Eksitona anihilācija veido atbilstošu luminiscenci, jo notiek elektrona rekombinācija ar caurumu, izstarojot fotonu. Brīvie eksitoni bieži sastopami pusvadītājos, kur to luminiscence ir plaši pētīta.

Rekombinatīvā luminiscence ir tipiska cietām vielām, kur tiek radīti lādiņnesēji gan vadāmības, gan valentajā zonā.



1.2.att. Shematisks rekombinatīvās luminiscences mehānisms

Luminiscences aprakstam vielā izmanto divus galvenos luminiscences mehānismus. Viens no tiem, ar ierosmes enerģiju, kas ir mazāka par aizliegtās zonas platumu, ierosina centrus, kuru pamatstāvoklis un ierosinātais stāvoklis ir aizliegtajā zonā (1.2. att. a)). Šie stāvokļi var būt gan dažādiem piemaisījumiem, gan pašvielas defektiem un eksitoniem. Šajā gadījumā veidojas ierosināts luminiscences centrs, kas, atgriežoties pamatstāvoklī, izstaro fotonu. Aprakstīto procesu sauc par iekšcentru luminiscenci, jo fotona absorbcija rada centra ierosināto stāvokli un pēc centra ierosinātā stāvokļa relaksācijas tā atgriešanās pamatstāvoklī notiek, izstarojot fotonu.

Otrs mehānisms saistīts ar procesiem, kas notiek, izmantojot ierosmei enerģiju, kas ir lielāka par aizliegtās zonu platumu (1.2. att. b). Tas nozīmē, ka elektrons un atbilstošais caurums izveidojas vadītspējas un valences zonu robežās, parasti ne pie valentās zonas griestiem un vadāmības zonas apakšas, bet dziļāk zonās. Tālāk seko sistēmas relaksācija, kur lādiņnesēji nonāk pie zonu robežām, relaksācijas ilgums raksturojams apmērām ar 10^{-13} s vai vēl ātrāk [25]. No zonas robežas lādiņnesēji var relaksēt uz eksitonam atbilstošajiem enerģijas līmeņiem un tad rekombinēt (1.2. att. b1), vai nonākt kādā luminiscences centrā, piemēram, pašvielas defektiem atbilstošā (1.2. att. b2), un tad var notikt elektrona un cauruma rekombinācija. Šajos gadījumos izstarotā fotona enerģija vienmēr ir mazāka par ierosmes enerģiju, jo izstarojuma pāreja notiek pēc vairākām relaksācijas stadijām, kurās lādiņnesēju enerģija samazinās. Aprakstītajos procesos novērojamo luminiscenci sauc par rekombinatīvo luminiscenci. Eksperimentos luminiscences mehānisma interpretācijai bieži izmanto luminiscences dzišanas kinētiku analītisko aproksimāciju. Iekšcentru luminiscences dzišanas kinētika vienmēr var tikt aprakstīta ar eksponenti [24]. Savukārt rekombinatīvās luminiscences dzišanas kinētikas aproksimācijai ir iespējami divi varianti – apraksts ar hiperbolu vai apraksts ar eksponenti [24]. Tāpēc, ja luminiscences dzišanas kinētika aprakstāma ar eksponenti, nevar izdarīt viennozīmīgu secinājumu par luminiscences mehānismu. Turpretī, ja luminiscences dzišanas kinētika aprakstāma ar hiperbolu, tad viennozīmīgi tā ir rekombinatīvā luminiscence. Iespējamās luminiscences kinētikas, kurās kombinēti vairāki procesi, kuru apraksts ir sarežģītāks un ne vienmēr ir viennozīmīgs.

1.1.3. Luminiscences dzišanas kinētiku apraksti

Viens no luminiscences svarīgiem parametriem ir luminiscences dzišanas kinētika, kas ir luminiscences intensitātes izmaiņa laikā. Eksperimentos bieži reģistrē luminiscences kinētiku pēc ierosmes pārtraukšanas. Luminiscences intensitātes izmaiņai pēc ierosmes pārtraukšanas ir vairāki apraksti, kuri piemēroti atšķirīgiem luminiscences mehānismiem.

Iekšcentru luminiscence saistīta ar spontānām pārējām no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli, to apraksta vienādojums

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau}, \quad (1.4)$$

kur n apraksta ierosināto stāvokļu skaitu, τ raksturo vidējo dzīves laiku ierosinātā stāvoklī un $\frac{dn}{dt}$ ir ierosināto stāvokļu daudzuma izmaiņas ātrums un tas ir proporcionāls luminiscences intensitātei I .

Lai atrisinātu šo diferenciālvienādojumu, iespējams atdalīt mainīgos un integrēt abas vienādojuma puses. Integrācijas konstantes noteikšanai izvēlas sākuma nosacījumu, ka pie $t = 0$ ierosināto stāvokļu skaits ir $n(0) = n_0$, tad iegūst:

$$n = n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.5)$$

Iegūtā formula (1.5) raksturo ierosināto stāvokļu daudzuma atkarību no laika. Tā kā $\frac{dn}{dt} \sim I$, tad ievietojot vienādojumā (1.4) iegūto n vērtību, to var pārveidot tā, lai varētu spriest par eksperimentāli vieglāk nomērāmu lielumu, intensitāti:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.6)$$

Tas nozīmē, ka iekšcentru luminiscences intensitātes izmaiņu var aprakstīt ar eksponenti [24]. Nedaudz atšķirīgs ir apraksts ir rekombinatīvai luminiscencei, kuru aprakstošais vienādojums ir otrās kārtas (jo pēc pārejas zona – zona vienmēr elektronu skaits n_e ir vienāds ar caurumu skaitu n_h , tātad $n_e \cdot n_h = n^2$):

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2 \quad (1.7)$$

Arī šim vienādojumam iespējams atdalīt mainīgos, lai noteiktu integrēšanas konstanti vajadzīgi sākuma nosacījumi tāpat kā iepriekš - sākuma stāvoklī $t = 0$, ierosināto stāvokļu skaits ir $n(0) = n_0$, atrisinot vienādojumu iegūst:

$$n = \frac{n_0}{\alpha n_0 t + 1} \quad (1.8)$$

Pārveidojot, lai aprakstītu intensitāti, iegūst:

$$I = \frac{I_0}{(\alpha n_0 t + 1)^2} \quad (1.9)$$

Apskatot vienādojumu (1.9) var secināt, ka rekombinācijas kinētika aprakstāma ar otrās kārtas hiperbolu, tomēr pastāv arī gadījumi, ka to iespējams aprakstīt arī ar eksponenti.

Vispārīgā gadījumā spēkā ir Bekerela likums, kura vienādojums:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^a \quad (1.10)$$

un kura atrisinājums uzrakstāms šādi [26]:

$$I = \frac{I_0}{((a-1)\alpha n_0^{a-1}t + 1)^{\frac{a}{a-1}}} \quad (1.11)$$

Ja nav zināma luminiscences izcelsme, tad viens no veidiem, kā noskaidrot to, ir pētīt luminiscences dzišanas kinētiku. Saprotot, kādam likumam tā pakļaujas, iespējams noskaidrot no kāda centra tā rodas un, pētot konkrēto materiālu, izteikt hipotēzes par šī centra izcelsmi.

1.2. Vispārīga informācija par cinka oksīdu

Cinka oksīds ir pusvadītājs ar tiešu, platu aizliegto zonu (~3,4 eV), kas ļauj to izmantot optoelektroniskajās iekārtās zilajā un UV diapazonā, tomēr pielietojumu ir daudz vairāk.

ZnO piemīt liela eksitona saites enerģija (60 meV) [27,28] salīdzinot, piemēram, ar citu labi zināmu pusvadītāju gallija nitrīdu (GaN), kam tā ir aptuveni 25 meV [29]. Liela eksitona saites enerģija nozīmē, ka ir iespējams novērot eksitonu luminiscenci istabas temperatūrā, kas ļauj izveidot pielietojumus, kuri balstās šajā īpašībā. Tā kā eksitonu luminiscencei ir izteikta temperatūras dzēšana, maza eksitonu saites enerģija nozīmētu, ka eksitonu luminiscenci varētu novērot tikai zemākās temperatūrās, taču vēl lielāka saites enerģija ļautu to novērot arī virs istabas temperatūras.

Tāpat cinka oksīdam ir liela pjezoelektriskā konstante, zemā simetrija ZnO vircīta struktūrā kopā ar lielo elektromehānisko efektu nosaka materiāla pjezoelektriskās īpašības, kas lieti noder dažāda tipa sensoros [30]. Cinka oksīdam novērota augsta radiācijas izturība [31,32], tā ir svarīga gan scintilatoriem, gan kosmosa tehnoloģijās izmantojamām ierīcēm.

Cinka oksīda monokristālus varētu izmantot par scintilatoriem, jo tie ir caurspīdīgi spektra redzamajā daļā un tos var izaudzēt relatīvi lielus, tomēr audzēšanas process ir darbietilpīgs un sarežģīts. Parasti izaudzētais monokristāls ir papildus termiski jāapstrādā, jo cinka oksīdā veidojās vairāki atšķirīgi pašvielas defekti. ZnO monokristālus iespējams audzēt ar hidrotermālo metodi [33,34], gāzu fāzes transporta metodi [35], nav izslēdzamas arī citas metodes. Scintilatoru izveidei nepieciešams veikt materiāla detalizētu izpēti un monokristālu priekšrocība ir, ka iespējams pētīt strukturāli labi sakārtota makroskopiska izmēra materiāla īpašības. Jāatzīmē, ka sakārtotas struktūras var panākt arī, veidojot plānās kārtiņas ar tādām metodēm kā molekulārā kūļa epitaksiju [36], ķīmisko tvaiku uzklāšanas metodi [37], lāzera

ablāciju [38], putināšanu [39] u.c., tomēr plāno kārtiņu īpašības var stipri ietekmēt virsmas efekti.

Darbā pētīti monokristāliski paraugi, keramiski ZnO paraugi, nanokristāliski pulveri, kas sintezēti ar mikroviļņu stimulēto solvotermālo metodi, tomēr ZnO nanodaļiņas iespējams sintezēt ar ļoti daudzām metodēm, piemēram, sola-gela [40], solvo – un hidrotermālo [41–43], kā arī mikroviļņu stimulēto solvo- un hidrotermālām [44–47] metodēm un vēl citām.

1.3. ZnO luminiscentās īpašības

Neaktivēta cinka oksīda luminiscences spektrā ir izdalāmi 2 apgabali – no 360 nm līdz 410 nm (3,02 eV – 3,44 eV) novērojama malas luminiscence un no 450 nm līdz 650 nm (1,91 eV – 2,76 eV) novērojama defektu luminiscence, taču joslu platumi var atšķirties gan atkarībā no sintēzes metodes, gan no paraugu pēcapstrādes.

1.3.1. Malas luminiscence

Malas luminiscence (NBL) saistīta ar eksitonu procesiem, ir identificēta gan brīvo eksitonu luminiscence, gan saistītu eksitonu luminiscence, kā arī donoru-akceptoru pāru luminiscence [48–50]. Nelielajā spektra apgabalā vienlaikus var būt vairākas luminiscences joslas, kuras savstarpēji var pārklāties. Tādēļ novērojamās malas luminiscences joslas bieži nav elementāras. Salīdzinot ar defektu luminiscences joslu, malas luminiscences joslas ir šaurākas. Tomēr būtiskas izmaiņas malas luminiscences spektrā ievieš materiāla struktūras īpatnības - monokristālā sakārtotības dēļ novērojamas atsevišķas joslas, nanokristālos un keramikā lielākoties tā ir viena salikta josla.

Konkrēti apskatot ZnO, zināms, ka joslām ir dažāda izcelsme, dzīves laiks, kā arī spektrālais platums. Labi atdalītas malas luminiscences joslas novērojamas ZnO monokristāliem zemās temperatūrās [51]. ZnO malas luminiscences joslu spektrālās pozīcijas dažādu autoru darbos nedaudz atšķiras, kas varētu būt saistīts ar eksperimentos izmantoto spektrālo aparātu izšķirtspēju un kalibrācijas precizitāti, kā arī ar paraugu nelielu atšķirību. ZnO paraugos ir pašvielas defekti, kuri ir donori un akseptori, un pie tiem saistītie eksitoni arī var būt cēlonis luminiscences atšķirībai.

Malas luminiscences intensīvāko joslu spektrālās pozīcijas un atbilstošo luminiscences centru modeļi apkopoti 1. Tabulā [48,52–54].

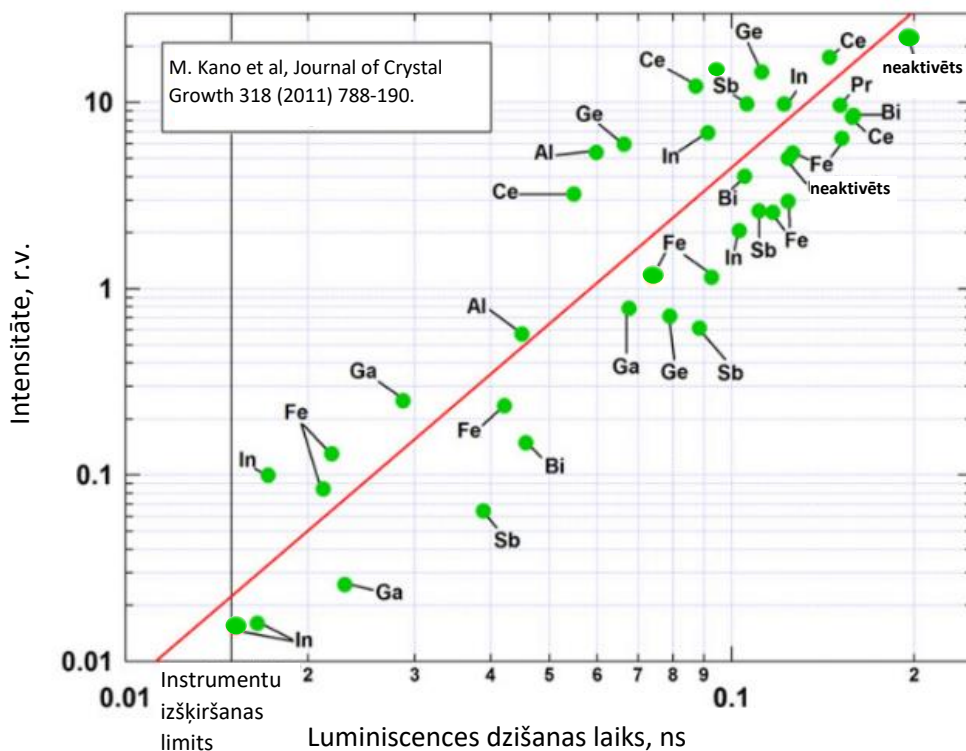
1.1. tabula – Luminiscences centri, to apzīmējumi un luminiscences centru pozīcijas

Josla	Joslas apzīmējums	Fotonu enerģija, eV
Brīvs eksitons	E_{xA}	3,374
1LO atkārtojums brīvam eksitonam	1LO- E_{xA}	3,307
Eksitons pie neitrāla donora	E_{xD}^0	3,361
2 elektronu satelīts, (eksitons pie donora)	TES E_{xD}	3,324
1LO fonona atkārtojums pie neitrāla donora	1LO- E_{xD}^0	3,291
Donora – akceptora pāris	DAP	3,218
1LO atkārtojums donora – akceptora pāra	1LO-DAP	3,149

Šīm joslām ir arī dažāda termiskā dzēšana, tāpēc spektri, kas reģistrēti zemās temperatūrās, ir ļoti atšķirīgi no tiem, kas reģistrēti istabas temperatūrā. Ierosinot monokristālu 10 K temperatūrā, apgabalā zona – zona, kas ZnO gadījumā ir ap 3,37 - 3,40 eV, malas luminiscencei detektētas sešas labi atdalītas joslas [51], (1.1. tab.).

Paaugstinot ZnO paraugu temperatūru, malas luminiscence mainās, joslu maksimumi nobīdās, notiek luminiscences termiskā dzēšana un istabas temperatūrā malas luminiscenci novēro kā vienu, relatīvi platu joslu. Šo joslu var sadalīt vairākās Gausa joslās, ar kuru summu iespējams labi aproksimēt eksperimentā iegūto spektru [55,56]. Tomēr, izmantojot sešas vai pat vairākas Gausa joslas aproksimācijai, rodas jautājums par šādas aproksimācijas viennozīmīgumu, jo ir liels skaits brīvi variējamu parametru, kuru fizikālā jēga ne vienmēr ir skaidri atdalāma.

Malas luminiscences joslu dzišanas laiki ir īsi, neaktivētam ZnO tuvi nanosekundi, aktivētiem ZnO malas luminiscences dzišanas laika konstantes ir pat ievērojami zem 100 ps. Veikti daudz pētījumi, kā aktivatorus izmantojot dažādu metālu jonus. Tomēr jāatzīmē, ka malas luminiscences dzišanas laiku ietekmē ne tikai aktivatora veids, bet arī to koncentrācija un ZnO sintēzes metode. Dati par dažādu aktivatoru iespaidu uz malas luminiscences dzišanas laiku un intensitāti ir visai atšķirīgi, ko var novērtēt pēc to apkopojuma M. Kano un līdzautoru veiktajā pētījumā [57]. Atrodams, ka ātrākā luminiscences dzišanas kinētika novērota ar indiju aktivētā ZnO malas luminiscencei, kuras dzišanas laika konstante ir 15 ps.



1.3. att. Aktivatoru ietekme uz malas luminiscences dzišanas laiku un intensitāti, attēls adaptēts no M. Kano et al, Journal of Crystal Growth 318 (2011) 788-190 [57]

Veiktajā apkopojumā (1.3. att.) redzams, ka materiāla aktivēšana ar III grupas elementiem samazina dzišanas laika konstanti līdz tādai, kas ir tuva detektēšanas robežai.

1.3.2. Defektu luminiscence

Ar defektiem saistīta luminiscences josla atrodas redzamā spektra vidus daļā, sasniedzot maksimālo intensitāti ap 500 - 550 nm. Defektu luminiscences joslas spektrālie raksturojumi (maksimuma pozīcija, joslas forma) ir atšķirīgi dažādu autoru publikācijās [58–63]. Tas liecina, ka pat neaktivētā ZnO par defektu luminiscenci ir atbildīgi vairāku veidu defekti, kuru luminiscences joslas pārklājās. Eksperimentos novērojamās luminiscences joslu ietekmē materiālā esošie dažādie pašvielas defekti un to atšķirīgs ieguldījums luminiscencē.

Viens no pašvielas defektiem, kas plaši apskatīts, ir skābekļa vakance V_O [48], literatūrā ar skābekļa vakanci bez īpašiem norādījumiem saprot to, ka skābekļa vietu aizņem divi elektroni [64], kas nodrošina lādiņa kompensāciju. Tā kā vakancē ir divi elektroni, kurus iespējams atdot, V_O var būt donors ZnO kristālrežģim. Tomēr vēl literatūrā nav skaidrs, vai tas ir sekls vai dziļš donors, kur ar seklu donoru saprot tādu, kura enerģijas līmenis aizliegtajā zonā

ir netālu no vadāmības zonas ($\sim 0,75$ eV), bet ar dziļu tādu, kas ir aizliegtās zonas apakšā. Luminiscences īpašības, kas saistītas ar V_O , ir pētītas, un emisija saistīta ar joslu pie 510 nm [65], tomēr šīs joslas maksimums dažādos pētījumos tiek saistīts arī ar 494 nm joslu [66]. Ja šīs luminiscences joslas ir saistītas ar skābekļa vakancē lokalizēto elektronu pārejām no ierosināta stāvokļa uz pamatstāvokli, tad ar skābekļa vakanci saistītiem donoru līmeņiem vajadzētu būt dziļiem, jo atbilstošās fotonu enerģijas ir tuvas 2,5 eV. Viens no veidiem, kā to eksperimentāli pārbaudīt, ir karsēt izveidoto ZnO paraugu Zn tvaikos, jo Zn kušanas un tvaikošanas temperatūra ir krietni zemāka par ZnO kušanas temperatūru. Tā var panākt, ka paraugā veidojas izteikta nestehiometrija, kur pietrūkst skābekļa atomu. Par skābekļa vakancu izveidošanos liecina izmaiņas parauga n-tipa vadāmībā.

Vēl viens iespējama pašvielas defekts – cinka vakance V_{Zn} , kurai ir zema izveidošanās enerģija, tāpēc V_{Zn} ir ļoti varbūtīgs pašvielas defekts [30]. Ar V_{Zn} ir saistīta luminiscence pie 525 nm [67], tomēr ir avoti, kas saista arī luminiscenci pie 600 nm un 620 nm ar cinka vakancēm vai to klāsteriem [63,68]. Cinka vakancu daudzuma izmaiņu kristālrežģī panākt, ievadot aktivatorus, paraugus dažādi karsējot vai apstarojot [67,69].

Pašvielas defekti var veidoties ne tikai rodoties vakancēm, bet arī atomiem atrodoties starpmezglos. Pētījumu rezultāti par cinka stabilitāti, atrodoties kristālrežģa starpmezglos Zn_i , ir ļoti atšķirīgi. Atrasts, ka Zn_i ir gana nestabils un jau pie 170 K ieņem savu vietu ZnO kristālrežģa mezglā [70], tomēr ir pētījumi, kur izdevies Zn starpmezglos novērot arī istabas temperatūrā [32]. Ar šāda veida defektiem tiek saistīta luminiscence pie 450 nm [63]. Eksperimentāli pierādīts, ka šādi defekti var veidoties, apstarojot paraugu ar augstas enerģijas fotoniem, elektroniem un joniem, šos defektus var pētīt ar EPR, kur nosaka g-faktoru (Landē faktoru), visticamāk, ja Zn lādiņa stāvoklis ir +1, kā arī pētīšanā izmanto Ramana spektroskopiju, un fotoluminiscenci.

Ne tikai Zn, bet arī O var izveidot defektu, atrodoties starpmezglos O_i , tomēr šim defektam ir relatīvi liela izveidošanās enerģija, padarot to mazāk varbūtīgu [30]. Relatīvi lielo enerģiju skābekļa atoma vai jona starpmezgla pozīcijā radīšanai iespējams nosaka tas, ka ZnO kristāla režģa konstantes ir $a = 0,325$ nm un $c = 0,520$ nm, bet skābekļa atoma rādiuss apmēram 0,152 nm (diametrs 0,304 nm), kas ir tikai nedaudz mazāks par režģa konstanti a . Literatūrā O_i tiek saistīta ar dzeltenu un oranžo luminiscenci [71], šo defektu izveidošanās panākta, apstrādājot paraugu ar skābekļa plazmu un salīdzinoši zemā temperatūrā karsējot O_2 atmosfērā. Tomēr literatūrā vēl dalās viedokļi par O_i defektu ietekmi uz luminiscenci.

Bez ar pašvielas defektu saistītām luminiscences joslām ZnO sastopamas arī vairākas joslas, kas saistītas ar gadījuma piemaisījumiem ZnO. Bieži apskata I grupas elementus (H, Li, Na, Cu), tāpat arī III grupas (B, Al, Ga, In), IV grupas (C, Si), kā arī Fe, Mn u.c. To ietekme ir

dažāda, tā kopējo luminiscences intensitāti redzamajā spektrā var gan palielināt, gan ievērojami samazināt.

Dažādu autoru darbos par defektu luminiscences izcelsmi viedokļi dalās, parādot, ka šo luminiscenci ietekmē vairāki apstākļi – sintēzes metodes, pēcapstrāde, izejvielu tīrība turklāt eksperimentāli ir sarežģīti novērot tikai viena konkrēta defekta ietekmi. Daudzas no iepriekš aprakstītajām defektu luminiscences joslām spektrāli ir tuvas un salīdzinoši platas.

Daļa autoru defektu luminiscences joslu apskata kā vienotu, neizdalot izcelsmi. Literatūrā aprakstītais liecina, ka dažādām defektu luminiscences joslām ir atšķirīga termiskā dzēšana un luminiscences spektrs līdz ar to ir atkarīgs no temperatūras [72]. Dažādi autori apskata arī dažādu luminiscences centru dzīves laiku, tie ir ļoti atšķirīgi un var svārstīties pat no 0,7 – 2000 μs 10 K temperatūrā [73].

Dažādu autoru publicētie atšķirīgie dati par defektu luminiscenci ZnO liecina, ka par to ir atbildīgi vairāku veidu pašvielas defekti, kuru ieguldījums luminiscencē ir atkarīgs no materiāla tīrības, sintēzes un pēcapstrādes. Savukārt defektu interpretācijai nav atrodami stingri viennozīmīgi apliecinājumi un tādēļ pašreiz nav vienota viedokļa, kādi defekti ir atbildīgi par konkrētām luminiscences joslām.

1.4. Scintilatoru materiālu nepieciešamās īpašības

Ātrdarbīga ZnO scintilatora izveidei nepieciešams materiāls, kurā dominē malas luminiscence ar pēc iespējas ātrāku luminiscences dzišanu. Tā kā defektu luminiscences dzišanas laiks mērāms mikrosekundēs, tas uzskatāms par būtisku trūkumu scintilatoriem, tāpēc iespēju robežās jācenšas samazināt defektu luminiscences joslu intensitāte, savukārt jāpalielina ātrās eksitonu luminiscences intensitāte. Lai salīdzinātu dažādu ZnO iespējamo pielietojumu scintilators, var apskatīt divu joslu savstarpējo intensitāšu attiecību $\frac{I_{NBL}}{I_{DEF}}$, kur I_{NBL} ir malas luminiscences intensitāte, bet I_{DEF} – defektu luminiscences intensitāte. Materiāls ar lielāku $\frac{I_{NBL}}{I_{DEF}}$ vērtību ir perspektīvāks ātrdarbīga scintilatora izveidei. Otra ļoti svarīga īpašība ir luminiscences dzišanas laiks. Cinka oksīda aktivēšana ietekmē ne tikai dzišanas laika konstanti, bet arī luminiscences joslu intensitāšu attiecību. Tāpēc literatūrā tiek apskatītas optimālās aktivatoru koncentrācijas ZnO, tomēr pētījumos atšķiras mērķis un šīs optimālās koncentrācijas tiek meklētas pēc dažādiem parametriem. Veiktajā pētījumā par optimālu aktivatora koncentrāciju tiek uzskatīta tā, kurai atbilst maksimālā $\frac{I_{NBL}}{I_{DEF}}$ vērtība.

2. EKSPERIMENTS

Ātrdarbīgāka ZnO scintilatora izveidei, tika meklēts paraugs ar labāko NBL un defektu joslu savstarpējo intensitāti un īsu luminiscences dzišanas kinētiku. Apskatīti dažādi ZnO materiāla veidi un atšķirīgas piemaisījuma koncentrācijas. Pētīta paraugu struktūra, morfoloģija un homogenitāte, kā arī reģistrēta to foto- un radioluminiscence gan istabas, gan zemās temperatūrās. Paraugiem pārbaudīta dzišanas kinētika istabas temperatūrā. Šajā nodaļā aprakstīti paraugi un izmantotā aparatūra.

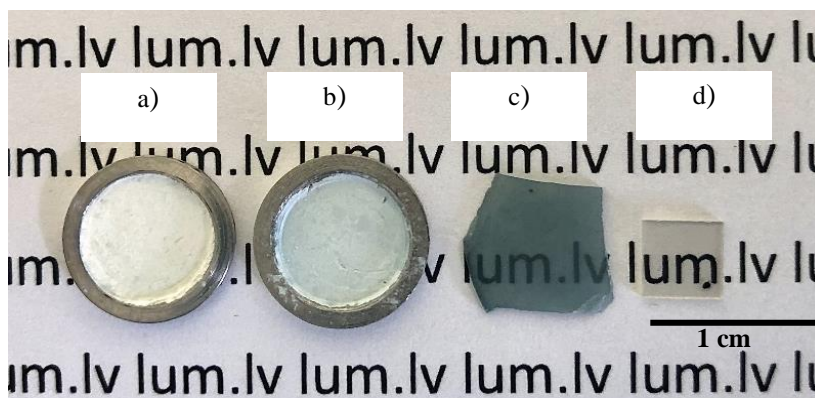
2.1. Paraugi

Darbā apskatītas trīs dažādas paraugu grupas: monokristāli, nanopulveri un keramikas. Cinka oksīda neaktivēts un ar 0,1 at% Ga-aktivēts (2.1. att. d)) monokristāli iegādāti komerciāli no MSE supplies, ASV.

Cinka oksīda nanopulveri sintezēti LU CFI Optisko materiālu laboratorijas ķīmijas sekcijā ar mikroviļņu stimulēto solvotermālo metodi. Sagatavoti astoņi ZnO:Ga paraugi ar gallija koncentrāciju intervālā no 0 līdz 1,5 at%.

Paraugu sintēzē nepieciešamo daudzumu cinka acetāta $Zn(Ac)_2$ izšķīdina etanolā, tad to sajauc ar NaOH, kas arī izšķīdināts etanolā. Pēc tam šis šķīdums tiek ievietots reaktorā, kur to apstaro ar mikroviļņiem, tādējādi paaugstinot temperatūru un spiedienu reaktorā. Sintēzes beigās maisījums tiek dabiski atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Lai no atdzesētā maisījuma atdalītu iegūtās nanodaļiņas, tās tiek vairākkārtīgi centrifugētas un mazgātas ar metanolu. Rezultātā iegūts balts ZnO pulveris un pastelzili ZnO:Ga pulveri (2.1. att. a) un b)).

Darbā pētītie ZnO keramikas paraugi ir izgatavoti S. I. Vavilova Valsts Optiskajā institūtā, Pēterburgā, Krievijā. Keramikas tika izgatavotas ar divu soļu metodi. Tas pamatā ir pulverveida ZnO un pulverveida aktivatora oksīda mehāniska maisīšana, pēc kuras tiek veikta karstā presēšana, šajā metode tiek sasniegta pietiekoši augsta temperatūra, lai norisinātos cietvielu reakcija [74,75], (2.1. att. c)). Šādi izvēlētā keramiku izveidē ir salīdzinoši maza iespēja iegūt viendabīgu materiālu, jo abas pulverveida izejvielas vienmēr ir agregatizētas, tādēļ keramikās būs apgabali ar lielu aktivatora koncentrāciju un apgabali ar mazu aktivatora koncentrāciju, kā arī iespējami apgabali bez aktivatora.



2.1. att. Darbā izmantoto paraugu piemēri, a) pulverveida ZnO, b) pulverveida ZnO:Ga, c) ZnO:In keramika, d) ZnO:Ga monokristāls

2.2. Eksperimentālās iekārtas

ZnO nanodaļiņu struktūru un fāžu noteikšana izmantots Rigaku MiniFlex rentgenstaru difraktometrs. Rentgenstaru difrakcijas (XRD) metodes būtība ir pulvera apstarošana ar rentgenstariem. Rentgenstariem atstarojoties dažādos virzienos, tiek noteikti atstarošanās leņķi un intensitāte, tādējādi iegūstot informāciju par starpplakņu attālumu un elektronu blīvumu paraugā, kas ļauj noteikt kristālu struktūru. Rentgenstaru difraktogrammas uzņemšanai tika izmantots Cu K α starojuma avots ar viļņa garumu 1,5406 Å, izmantotais strāvas stiprums 15 mA, spriegums 40 kV un diverģences spraugas platums 0,6 mm. Difraktogrammas tika uzņemtas intervālā 2θ skalā no 10° līdz 70° ar mērījuma soli $0,02^\circ$. Iegūtās difraktogrammas tika salīdzinātas ar PDF4+ datubāzes informāciju.

Pulverveida ZnO paraugu daļiņu izmēri un morfoloģiskās īpašības tika pētītas ar skenējošu elektronu mikroskopu (SEM). Paraugus pirms mērījumiem pārklāja ar plānu zelta kārtiņu. Taču, lai noteiktu paraugu kvantitatīvo sastāvu un homogenitāti, tika izmantots SEM apvienojumā ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju (SEM-EDAX). Šie mērījumi veikti, izmantojot SEM Helios 5UX ar elektronus paātrinājošo spriegumu 5 kV.

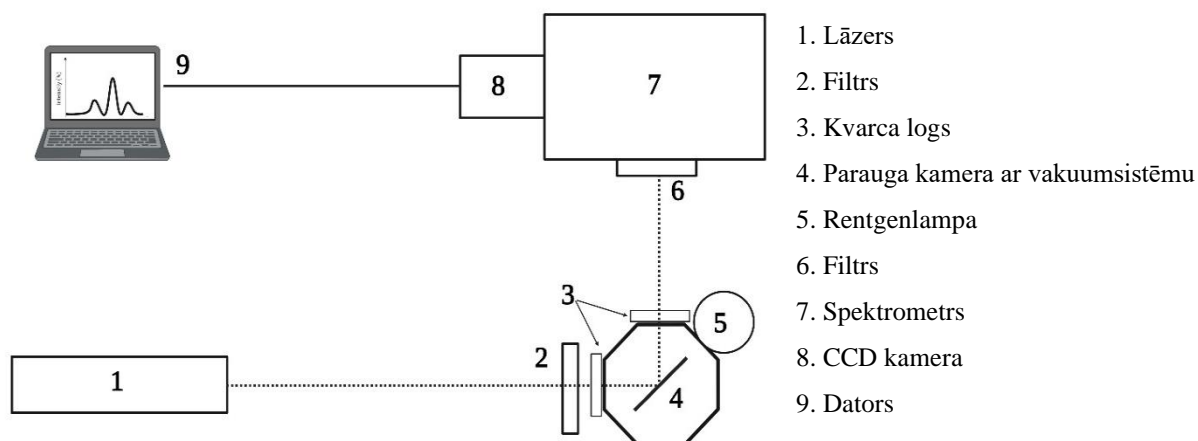
Fotoluminiscences mērījumos paraugi tika ierosināti ar Cry Las YAG:Nd lāzeri (266 nm), stara diametrs apmēram 3 mm, impulsa ilgums īsāks par 2 ns un impulsa atkārtošāns frekvence 5 kHz, bet jauda impulsā 0,3 μ J. Reģistrējot spektrus, tika izmantots Horiba iHR320 monohromators ar difrakcijas režģi 150 l/mm. Monohromatora izeja savienota ar Andor DV420-BU2 CCD kameru.

Radioluminiscences mērījumos paraugus ierosināja ar rentgenstariem, izmantojot rentgena lampu, kuras W anodam pielikts 30 kV spriegums un 10 mA strāva. Spektri tika

reģistrēti ar Andor Shamrock B303-I spektrogrāfu, kas savienots ar Andor DU401A-BV CCD kameru, shematiska iekārtas uzbūve parādīta 2.2. attēlā.

Pulverveida paraugu optiskās īpašības tika pētītas, tos iepresējot vienāda diametra alumīnija turētājos. Luminiscences intensitātes mērījumos sagaidāmā kļūda ir 10 %, kas saistīta ar nedaudz izmainītu ģeometriju (gadījuma rakstura), kļūda tiek ieviesta arī tādēļ, ka mainās lāzera ierosmes intensitāte, kas tiek vērtēta 5 % robežās. Iekārtas citas sistemātiskās kļūdas ir vērā neņemamas, salīdzinot ar minētajām kļūdām.

Luminiscences dzišanas kinētiku reģistrēšanai, paraugi tika ierosināti ar cietvielu pikosekunžu lāzeri EKSPLA PL2210-PG400 ar pārskāņojamu viļņa garumu, kas uzstādīts uz 266 nm, lāzera impulsa ilguma pusplatums 30 ps. Spektra reģistrēšanā izmantota Hamamatsu C10910 streak kamera ar difrakcijas režģi 300 l/mm, kas savienots ar Andor Kymera CCD kameru.

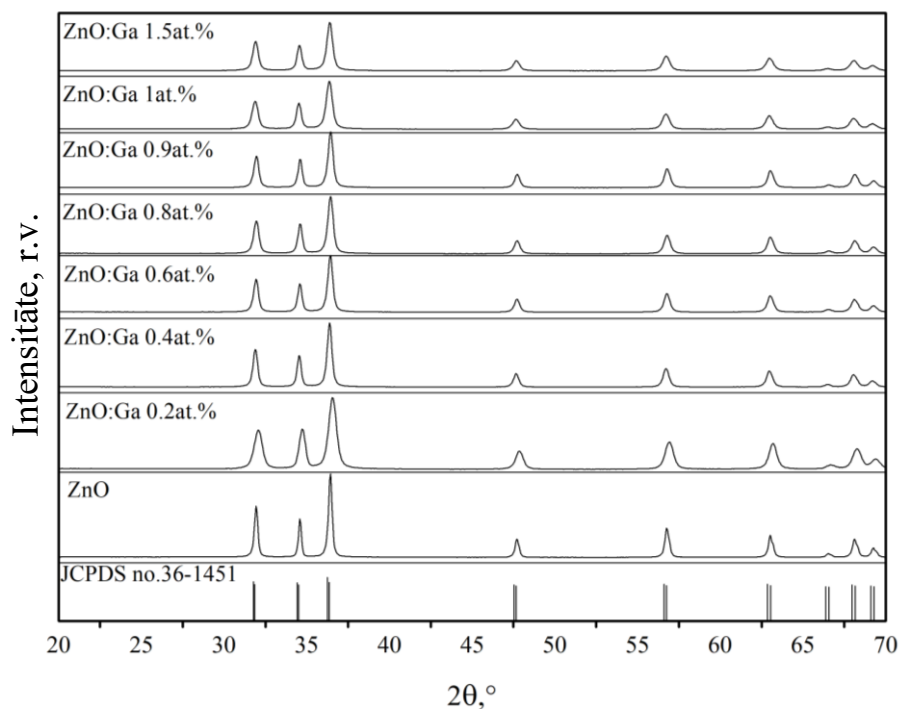


2.2. att. Shematiska luminiscences spektru reģistrēšanas sistēma

3. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

3.1. Paraugu struktūra

Rentgenstaru difrakcijas spektros (3.1. att.), esošās joslas atbilst ZnO vircīta struktūrai, ko apstiprina salīdzinājums ar datu bāzi (3.1. att. JCPDS no. 36-1451).



3.1. att. Rentgendifraktogrammas ZnO un ZnO:Ga pulveriem, kas sintezēti ar MWST metodi

Tas ļauj secināt, ka gallijs iebūvējies ZnO struktūrā, nevis izveidojis piejaukumus ar atšķirīgu struktūru. Joslu relatīvais šaurums un lielā intensitāte liecina par paraugu kristāliskumu. Tāpat šajos spektros iespējams novērot, ka ZnO:Ga joslas ir platākas par ZnO, kas norāda, ka izveidojušies ZnO:Ga kristalītu izmēri ir mazāki par ZnO kristalītu izmēriem. Lai aprēķinātu kristalītu vidējo izmēru var izmantot Debaja-Šerera vienādojumu:

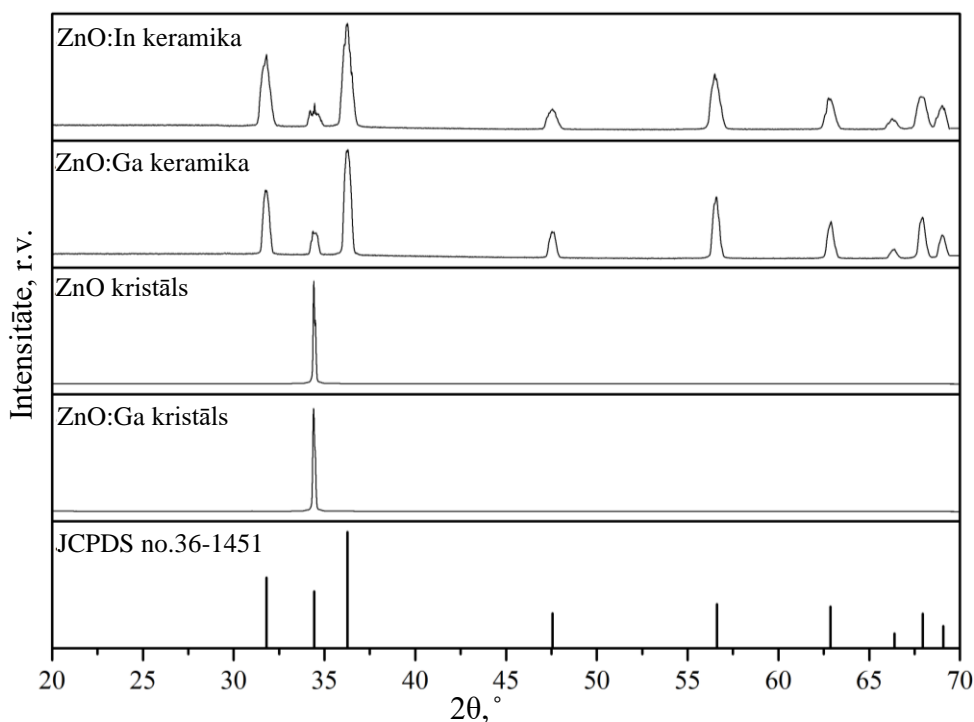
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (9)$$

kur λ ir rentgenstaru viļņa garums, β - joslas pusplatums (FWHM), θ – Brega difrakcijas leņķis.

ZnO:Ga paraugiem noteiktais kristalītu izmērs ir 22 – 30 nm diapazonā, ar vidējo izmēru 26 nm. Savukārt neaktivētam ZnO kristalītu izmērs vērtējams robežās 39 – 41 nm, kas liecina,

ka platākās rentgensteru difrakcijas joslas ZnO:Ga paraugiem tiešām varētu tikt skaidrotas ar mazākiem kristalītu izmēriem.

Rentgenstruktūras analīze veikta abiem ZnO monokristāliem kā arī diviem keramiku paraugiem, lai pārliicinātos par to struktūru (3.2. att.). Iegūtos rezultātus, salīdzinot ar datu bāzi (3.2. att. JCPDS), redzams, ka arī šiem paraugiem XRD joslas atbilst ZnO vircīta struktūrai.

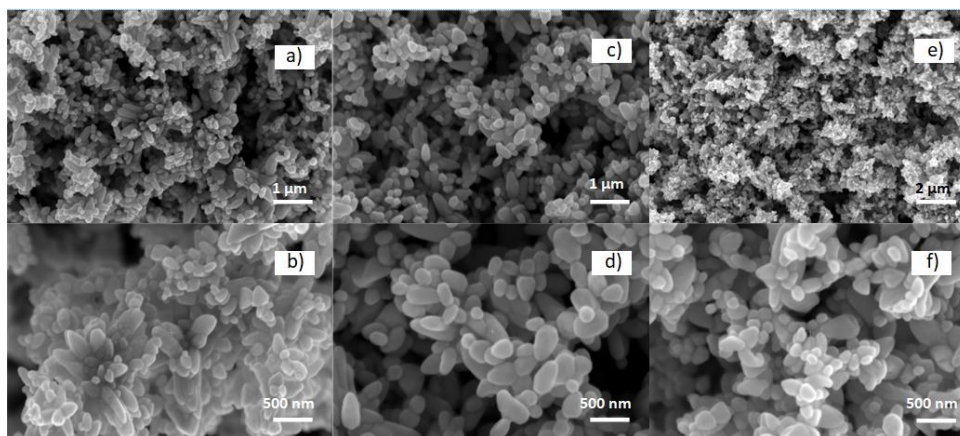


3.2. att. **Rentgendifraktogrammas ZnO:In un ZnO:Ga keramikām, ZnO un ZnO:Ga monokristāliem**

ZnO monokristālu plāksnītes ir izgrieztas tā, lai *c* - ass virziens būtu perpendikulārs plāksnītes lielākajai virsmai, un tādēļ tiem novērojama tikai viena josla, kas atbilst 002 plaknei. Savukārt, keramikas paraugiem novērojamas tikai ZnO atbilstošās joslas, kas liecina, ka piejaukumi ir iebūvējušies ZnO struktūrā. Joslas ir platas, kas liecina par to, ka atsevišķie kristalīti ir maza izmēra, un SEM attēlā (3.4. att.) redzami graudi ir kopā sakusušu kristalītu agregāti. Šajos agregātos, kuri ir diezgan lieli, kristalīti ir dažādi orientēti, par ko liecina daudzās joslas un tāds agregāts ir uzskatāms par polikristālisku ZnO.

3.2. SEM rezultātu analīze

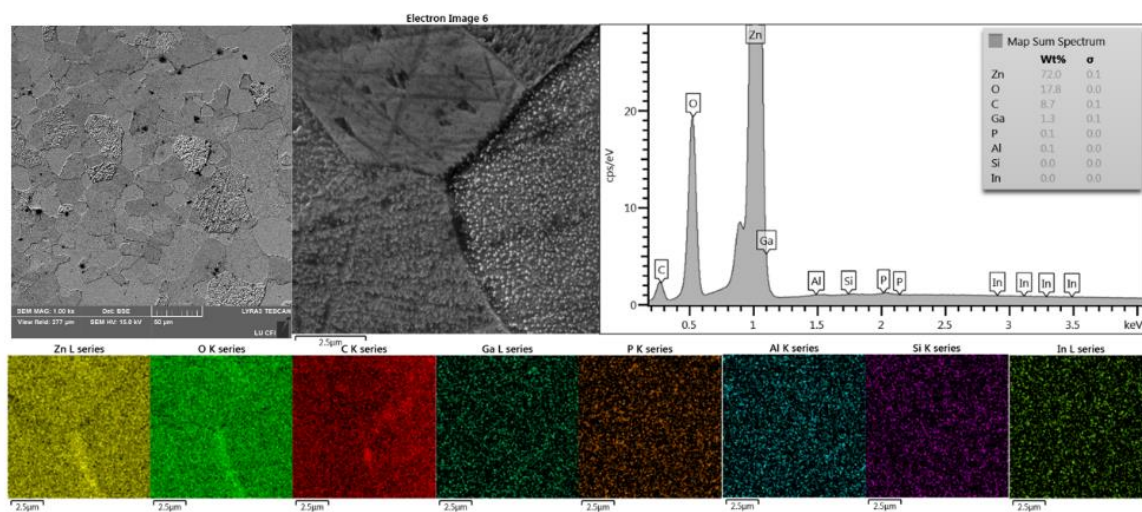
Veikta ZnO:Ga paraugu SEM analīze, lai pārliicinātos par pulverveida paraugu morfoloģiju (3.3. att.).



3.3. att. SEM attēli a) un b) ZnO:Ga 0,6at%, c) un d) ZnO:Ga 0,9 at%, e) un f) ZnO:Ga 1,5 at%

Paraugi attēlos ir viendabīgi, kas varētu būt novērojams, jo aktivatora koncentrācija ir maza, tomēr attēlos var novērot, ka daļiņu izmēri un forma atšķiras, tāpat ir izdalāmas asimetriskas daļiņu grupas, kas varētu liecināt par daļēju daļiņu aglomerāciju. XRD analīze liecināja par daudz mazākām kristalītu daļiņām, apmēram 10 reizes mazākām, taču no XRD datiem aprēķina atsevišķu kristalītu izmērus. SEM attēlos aglomerācijas dēļ varētu tikt novēroti polikristāliski graudi ar dažādiem izmēriem un orientācijām. Par galveno formu tiek uzskatīts mazu “nano-rīsu” forma. Šīm daļiņām novērojams izteikts pagarinājums vienā virzienā, kas tiek saistīts ar ZnO polāro struktūru un augšanu c-ass virzienā. Tāpat daļiņu izmērs ir atkarīgs no gallija koncentrācijas, tai pieaugot daļiņu izmērs samazinās.

ZnO keramikas viendabīgums tika pārbaudīts, veicot SEM - EDAX elementu analīzi keramikai, kas aktivētas ar indiju (ZnO:In(0.13)) (3.4. att.).



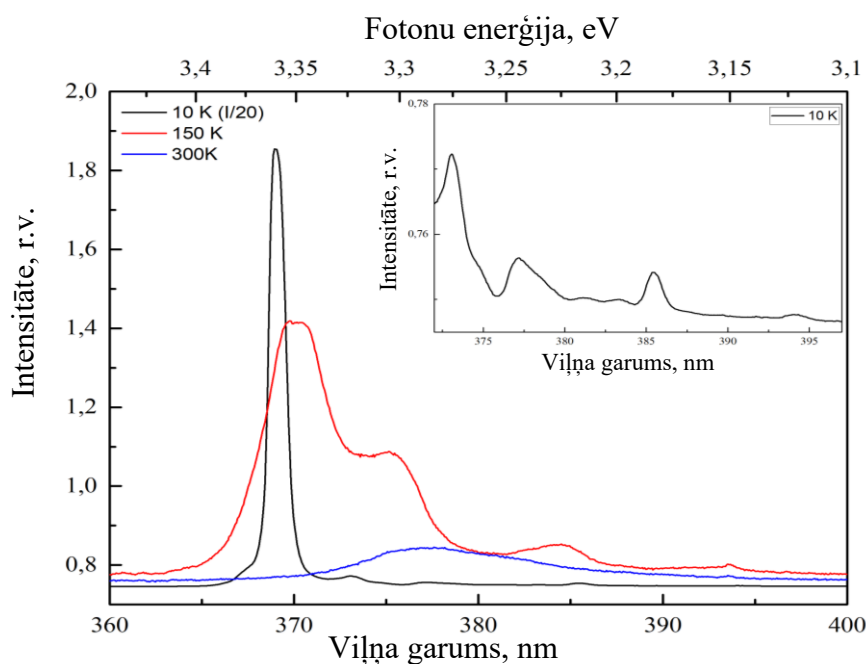
3.4. att. ZnO:In keramikas parauga SEM-EDAX analīzes rezultāti

Var pārliecināties, ka keramikā novērots Zn un O, kā arī papildus līnija, kas norāda uz C klātbūtni. Tas ir mērījuma artefakts – paraugi stiprināti uz oglekli saturoša materiāla un tādēļ dati par C nav ņemami vērā. Tomēr pārējie elementi detektēti tikai fona līmenī, kas norāda, ka to ir maz un pieļaujama relatīvi liela kļūda, tādēļ nav pārliecinošu datu par aktivatora sadalījumu paraugā. Līdz ar to šajā gadījumā veiktā EDAX analīze nedod daudz papildus informācijas, jo aktivatora koncentrācija ir pārāk maza, lai to varētu šādi noteikt. No krāsainajiem attēliem var vērtēt elementu sadalījumu paraugā. Redzams, ka Zn un O sadalījums ir atšķirīgs vietā, kur paraugā ir mikro plaisa. Tomēr pārējo elementu sadalījumā šīs plaisas iespaids nav pamanāms. Tas nozīmē, ka reāli reģistrēts tikai fona troksnis un kvantitatīvie vērtējumi par citu elementu saturu ir visai neprecīzi. Līdzīgs rezultāts iegūts arī ZnO:Ga parauga analīzē.

3.3. Paraugu luminiscentās īpašības

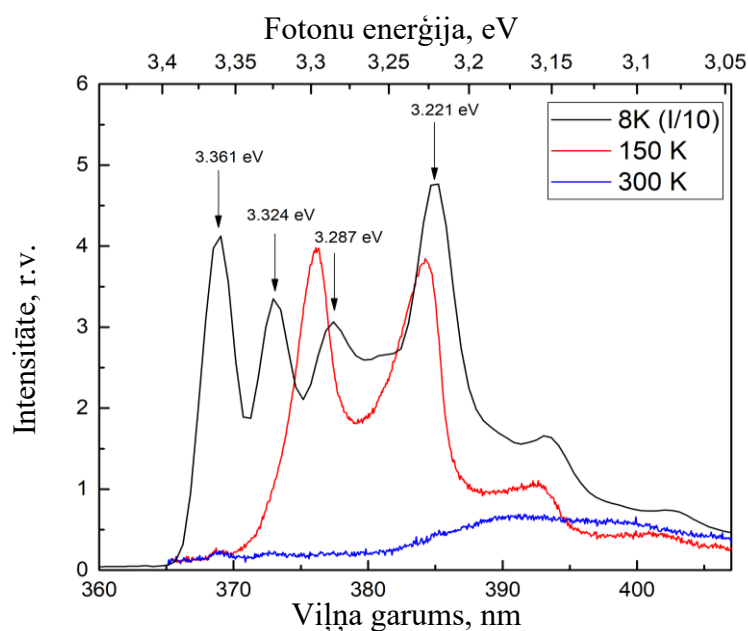
3.3.1. Monokristālisku ZnO luminiscentās īpašības

Monokristālisku ZnO luminiscentās īpašības tika salīdzinātas dažādās temperatūrās. Izmantojot fotoluminiscences ierosmei 266 nm starojumu, ZnO tiek primāri ģenerēti elektroni un caurumi, jo atbilstošo fotonu enerģija ir 4,66 eV un tā pārsniedz aizliegtās zonas (~3,4 eV) platumu. ZnO kristālam reģistrēti fotoluminiscences spektri dažādās temperatūrās (3.5. att.). Pirmkārt, zemā temperatūrā luminiscences intensitāte ir krietni augstāka, tāpēc tā attēlota ar samazinātu intensitāti. Otrkārt, redzama tikai viena izteikta josla, pārējās ir salīdzinoši mazintensīvas. Paaugstinot temperatūru, spektrā izteiktāk izdalāmas vairākas joslas, kas varētu būt saistīts ar šo joslu atšķirīgu termisko dzēšanu vai arī ar lādiņnesēju kustīgumu izmaiņu atkarība no temperatūras. Savukārt istabas temperatūrā joslas intensitāte ir maza un nav atdalāmas vairākas joslas. Salīdzinot pie dažādām temperatūrām reģistrētos fotoluminiscences spektrus, redzams, ka mainās joslu maksimumu pozīcijas un pusplatumi, istabas temperatūra novērojama tikai viena relatīvi plata malas luminiscences josla.



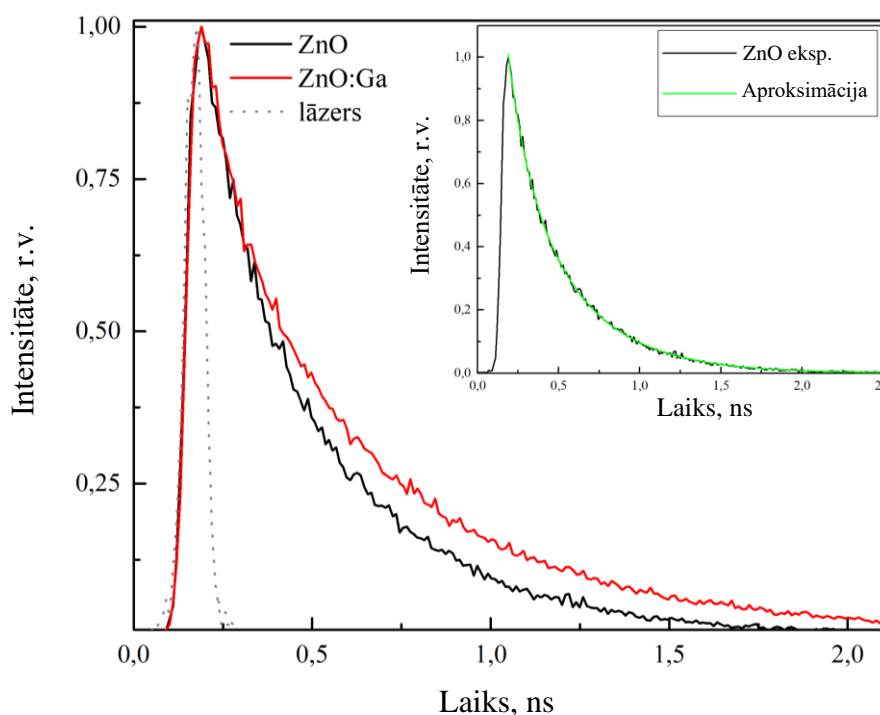
3.5. att. Fotoluminiscences spektri ZnO monokristālam atkarībā no temperatūras, ievietots pietuvināts 365 - 390 nm apgabals 10 K temperatūrā

Savukārt ZnO:Ga kristālam tika reģistrēta rentgenluminiscences atkarība no temperatūras (3.6. att.). Zemās temperatūrās novērojamas vismaz 4 izteiktas joslas, to spektrālā pozīcija norādīta elektronvoltos, lai ērtāk varētu spriest par to izcelsmi un salīdzināt ar literatūrā atrodamajām vērtībām, kas apkopotas 1. tabulā. Atdalītās joslas atbilst ExD^0 , TES ExD^0 , 1LO-ExD^0 un DAP. Paaugstinot temperatūru, joslas nobīdās uz garo viļņu pusi, izteikti atdalāmo joslu skaits samazinās līdz istabas temperatūrā tā ir tikai viena relatīvi plata josla.



3.6. att. Rentgenluminiscences spektri ZnO:Ga monokristālam atkarībā no temperatūras

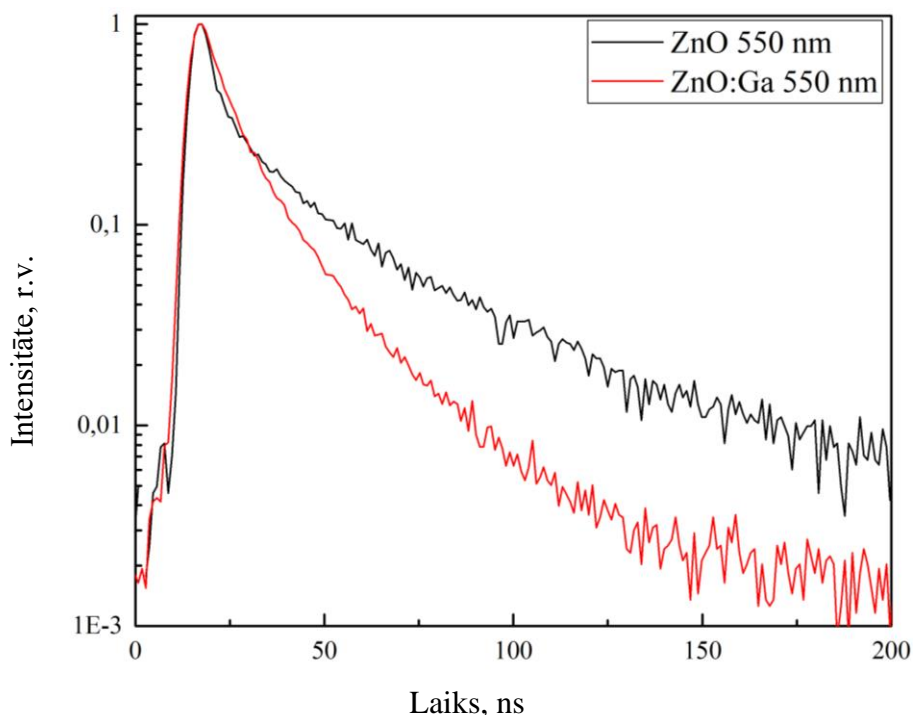
ZnO monokristāliem reģistrētas luminiscences dzišanas kinētikas istabas temperatūrā. Malas luminiscence (3.7 att.) ierosināta ar 266 nm lāzeri, kura impulsa pusplatums ~ 30 ps. Salīdzinot ar galliju aktivēto un neaktivēto monokristālu, ātrāka luminiscences dzišana novērojama neaktivētajam. Lai to novērtētu skaitliski, veikta literatūrā bieži apskatītā aproksimācija ar divu ekponenšu summu, kas attēlota 3.7. attēla labajā augšējajā stūrī. ZnO monokristālam luminiscences dzišanas laika konstantes ir τ_1 0,082 ns un τ_2 0,275 ns, savukārt ZnO:Ga attiecīgi 0,098 ns un 0,391 ns. ZnO malas luminiscences dzišanas ātrumu stipri ietekmē gan aktivatoru, gan pašvielas defektu saturs. ZnO aktivējot ar trīsvērtīgiem joniem parasti novēro ātrāku luminiscences dzišanu [57]. Tas, ka šajā gadījumā ZnO:Ga luminiscences kinētika nav ātrāka, varētu būt skaidrojams ar to, ka nav piemēlētā optimāla aktivatora koncentrācija, lai dzišanas laiks būtu labāks. Savukārt nedaudz ātrāka luminiscences dzišana neaktivētam monokristālam varētu būt saistīta ar to, ka ZnO un ZnO:Ga ir atšķirīgas pašvielas defektu koncentrācijas.



3.7. att. ZnO un ZnO:Ga monokristālu malas luminiscences dzišanas kinētika RT, 266 nm ierosme, ievietots aproksimācijas piemērs ZnO monokristālam

Dzišanas kinētika reģistrēta arī ar defektiem saistītajai luminiscencei monokristālos (3.8. att.). Tā ir apmēram divas kārtas lēnāka par malas luminiscences kinētiku, kā sagaidāms no literatūras, kur dzišanas laiks novērtēts ļoti atšķirīgi. Pētījumā apskatīto kristālu luminiscences kinētikas pilnībā nodziest apmēram 0,2 μ s. Taču ir darbi, kur dzišanas laiks novērtēts pat ar dzīves laiku τ 295 μ s [76]. Puslogaritmiskajās koordinātās kinētikām visā

diapazonā nav novērojama lineāra tendence, kas norāda uz iespējamām vairākām komponentēm, kur viena ir nozīmīga kinētikas sākumā, taču vēlāk dominē lēnākā komponente.



3.8. att. ZnO un ZnO:Ga monokristālu defektu joslas (550 nm) dzišanas kinētika RT, 266 nm ierosme

ZnO un ZnO:Ga monokristālu luminiscences dzišanas kinētiku salīdzinājums rāda, ka aktivētajā monokristālā aktivatora Ga koncentrācija ($\approx 0,1$ at%) ir par mazu, lai panāktu vēlamās izmaiņas malas luminiscences dzišanā. Savukārt atšķirības defektu luminiscences dzišanā abos kristālos liecina par aktivatora izsaukto pašvielas defektu izmaiņu.

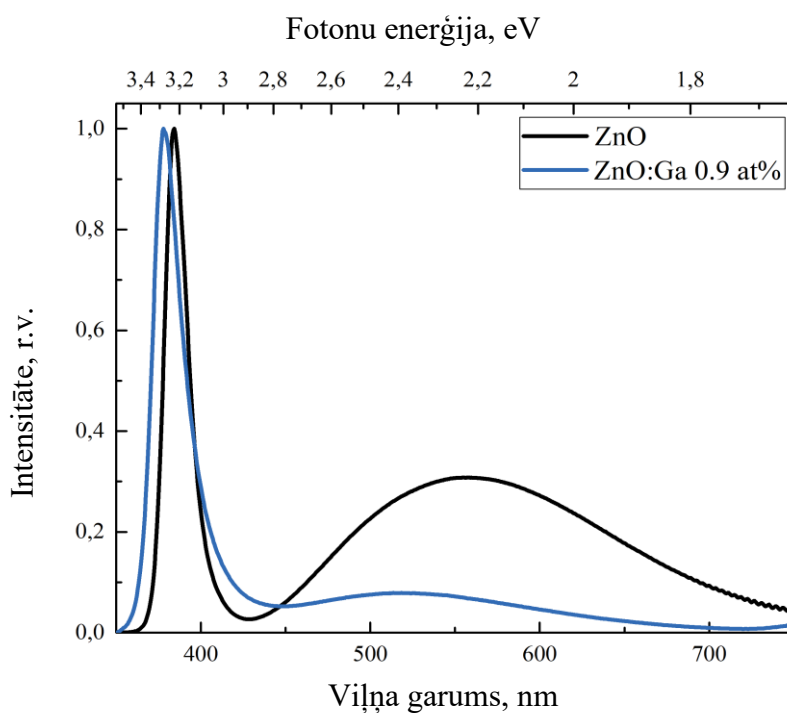
Lai gūtu detalizētāku izpratni par ZnO luminiscences dzišanas procesiem, turpmāk jāveic pētījumi par šo procesu atkarību no aktivatoru koncentrācijas, kā arī atkarību no temperatūras.

3.3.2. Nanopulveru ZnO luminiscentās īpašības

Nanopulveru optisko īpašību salīdzināšanai, paraugi tika iepresēti identiskos paraugu turētājos un mērījumu laikā tiem tika nodrošināti vienādi apstākļi un novietojums. Savukārt, mērījumu atkārtojamība tika pārbaudīta, veidojot izlasi, kur katrs paraugs tika iepresēts 3 paraugu turētājos un veiktie mērījumi savstarpēji salīdzināti. Tika secināts, ka luminiscences

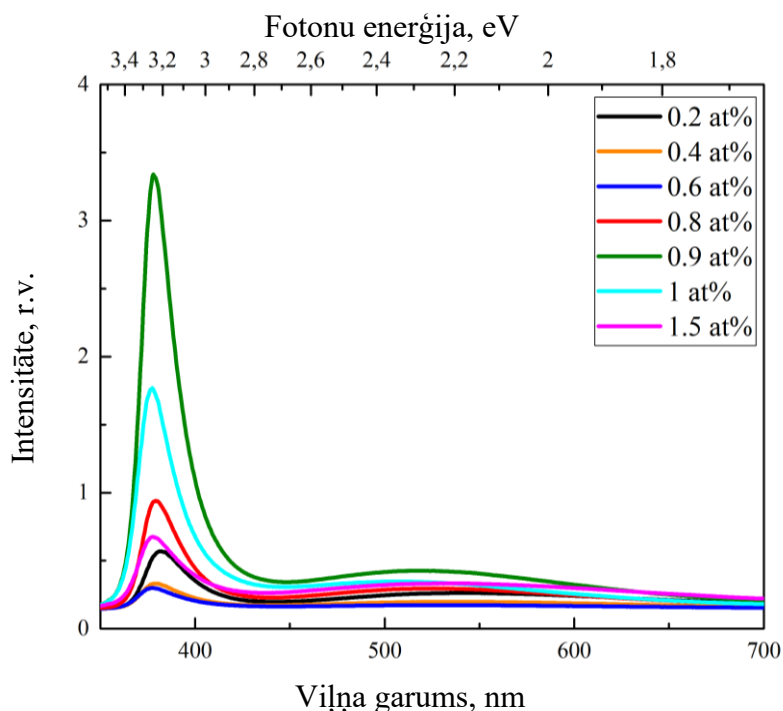
joslų pozīcijas ir vienādas, taču intensitāte var atšķirties 10 % robežās, savukārt savstarpējā joslų intensitāte saglabājas nemainīga.

Aktivēta un neaktivēta ZnO fotoluminiscences spektru atšķirību ilustrēšanai, paraugu luminiscence tika reģistrēti istabas temperatūrā (RT), ierosinot tos ar 266 nm lāzeri. Spektros (3.9. att.) var novērot divas galvenās emisijas joslas – relatīvi šaura malas luminiscence ap 380 nm un plaša josla, kuras maksimums ir ap 550 nm, kas saistīta ar defektu luminiscenci. Salīdzinājumā var novērot, ka paraugiem ir nedaudz atšķirīga NBL joslas pozīcija. Spektros redzams, ka atšķiras neaktivēta un aktivēta ZnO defektu luminiscences joslas maksimuma pozīcijas un pusplatumi, kā arī var vērtēt defektu luminiscences un NBL joslu intensitāšu attiecības. Tā kā defektu josla ir nevēlama scintilatoriem, tad darbā veikts pētījums, lai atrastu nepieciešamo aktivatora koncentrāciju, ar kuru defektu luminiscences intensitāte ir minimāla [77].



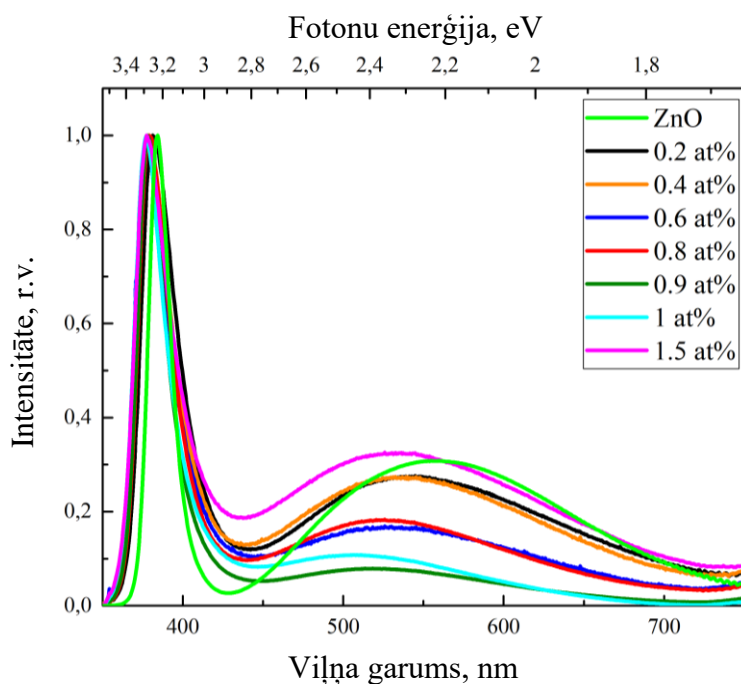
3.9. att. Aktivēta un neaktivēta ZnO fotoluminiscences salīdzinājums RT

Fotoluminiscences spektri ar dažādām gallija koncentrācijām aktivētam ZnO (3.10. att) ir novērojama izteikta NBL joslas luminiscence, kuras maksimums ir starp 377 nm un 382 nm, un mazāk intensīva josla, kuras maksimums ir ap 530 nm. Var novērot, ka aktivēšana ietekmē gan kopējo luminiscences intensitāti, gan joslu intensitāšu savstarpējo attiecību.



3.10. att. Fotoluminiscences spektri ZnO:Ga ar dažādām gallija koncentrācijām RT

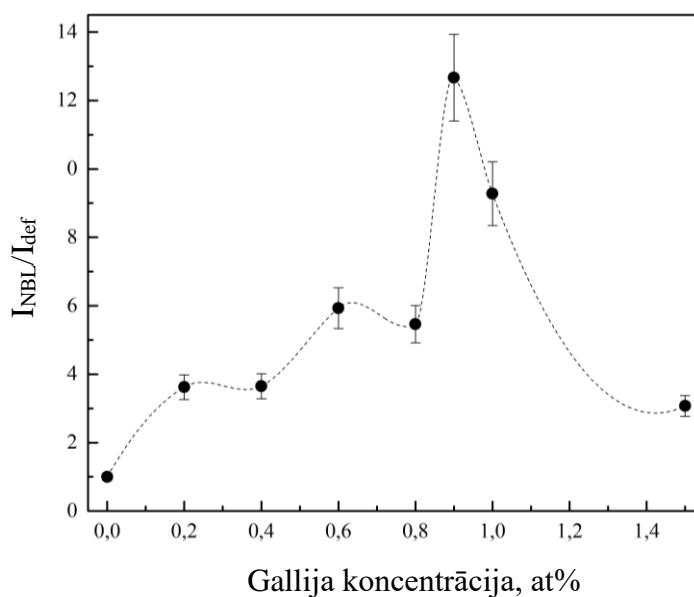
Joslu savstarpējo intensitāšu novērtēšanai izmanto normētus grafikus. Normēšana veikta tā, lai rezultātā tiktu iegūts spektrs ar intensitāti robežās no 0 līdz 1. Normētajos luminiscences spektros (3.11. att) var novērot, ka paraugam ar 0,9 at% gallija koncentrāciju ir relatīvi maza intensitāte defektu joslā. Arī iepriekšējā, 3.10. attēlā, redzams, ka luminiscences joslu intensitāšu attiecība ir atkarīga no aktivatora koncentrācijas.



3.11. att. Normalizēts fotoluminiscences spektrs ZnO un ZnO:Ga paraugiem RT

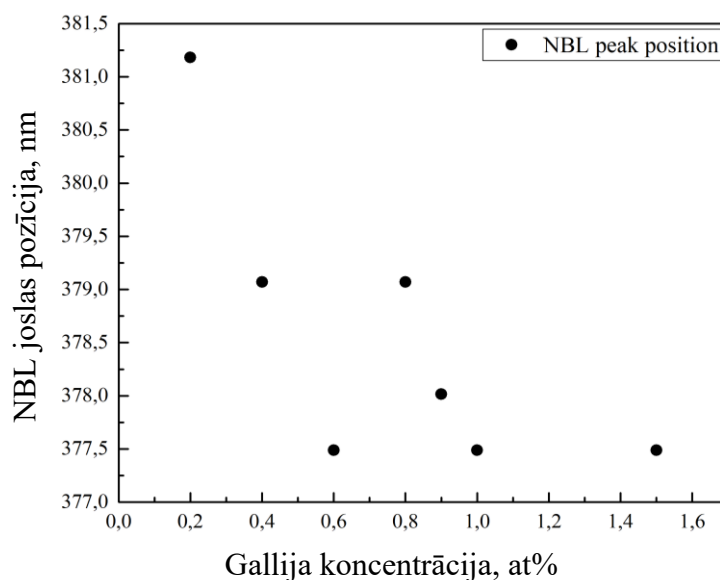
Koncentrācijas ietekme uz savstarpējo joslu intensitāšu attiecību, atspoguļota 3.12. attēlā. Ar I_{NBL} apzīmē NBL joslas intensitāti, bet ar I_{def} tiek apzīmēta defektu joslas intensitāte. Optimālā aktivatora koncentrācija noteikta pie maksimālās $\frac{I_{NBL}}{I_{def}}$ vērtības, kas atbilst 0,9 at%.

NBL joslas pozīciju izmaiņa tika novērota jau 3.9. attēlā, bet 3.13. attēlā atlikta NBL josla pozīcija atkarībā no gallija koncentrācijas. Palielinot gallija koncentrāciju, NBL josla tiek nobīdīta uz īsāku viļņa garumu pusi. Viens no iespējamajiem iemesliem varētu būt fundamentālās absorbcijas malas pārbīde, nedaudz palielinoties aizliegtās zonas platumam [78]. Literatūrā apskatīts, ka NBL joslā istabas temperatūrā dominē donora – akceptora pāra (DAP) luminiscence, zināms, ka gallijs izturas kā donors ZnO kristālrežģī [22], savukārt DAP joslas pozīcija ir atkarīga no donora un akceptora savstarpējās mijiedarbības [79] jeb to telpiskā novietojuma. Tā kā redzama izteikta atkarība no gallija koncentrācijas, tad tas apliecina, ka donors ir iesaistīts NBL luminiscencē.



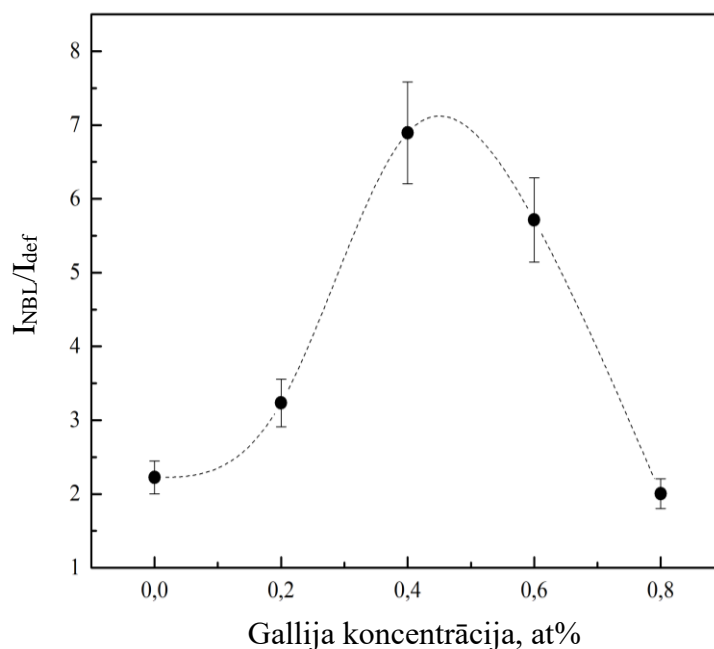
3.12. att. Gallija koncentrācijas optimizācija ZnO:Ga paraugos, raustītā līnija - vienkāršotai tendences vizuālai uztverei

Tāpat ir pamanītas izmaiņas arī defektu joslas (3.11. att) joslas pozīcijā un formā. Šīs izmaiņas liecina par iespējamām mijiedarbībām starp galliju un pašvielas defektiem ZnO kristālrežģī. Tā kā pašvielas defektu koncentrācija ir novērtēta vismaz kā 10^{18} cm^{-3} [48] tad pat 0,2 at% donora koncentrācija varētu ietekmēt defektu luminiscenci un tai atbilstošu emisijas joslu.



3.13. att. NBL joslas pozīcijas izmaiņas atkarība no gallija koncentrācijas ZnO:Ga RT

Neliela paraugu sērija tika izgatavota, izmantojot citu šķīdinātāju – metanolu, lai pārlicinātos par sintēzes metodes tiešu ietekmi. Šādā veidā iegūto paraugu malas un defektu luminiscences joslu intensitāšu attiecība (3.14.att.) atšķiras, ja tiek salīdzināts ar paraugiem, kas gatavoti metanolā. Sintēzē izmantojot metanolu, optimāla aktivatora koncentrācija jau tiek sasniegta pie 0,4 at%, taču šai sērijai attiecības I_{NBL}/I_{def} maksimālā vērtība ir mazāka.



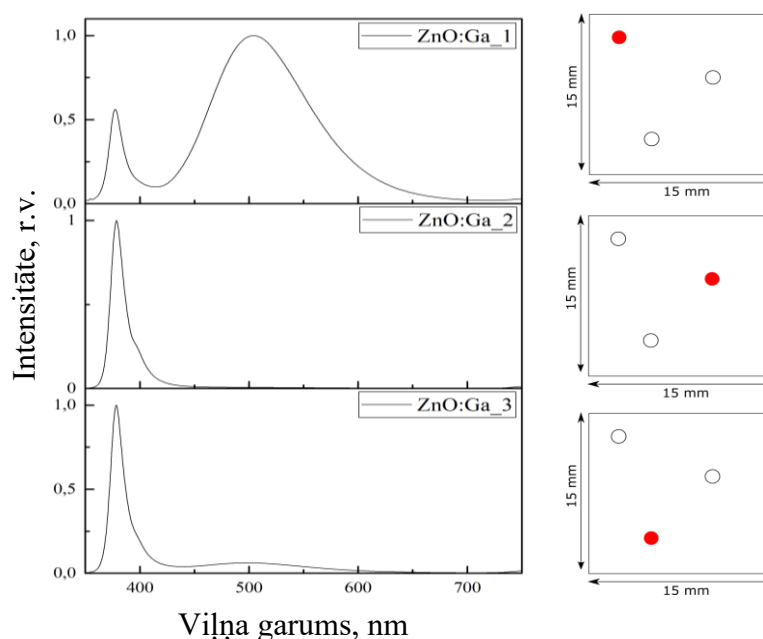
3.14. att. Gallija koncentrācijas optimizācija ZnO:Ga paraugos, sintēzē izmantojot MetOH, raustītā līnija - vienkāršotai tendences vizuālai uztverei

3.3.3. Keramisku ZnO luminiscentās īpašības

Scinitilatoriem nepieciešams monolīts materiāls, tādēļ tiek pārbaudītas arī ZnO keramiku luminiscentās īpašības, jo svarīgi, kā izmainās materiāla īpašības pēc apstrādes un pārveides. Tāpat tiek pārbaudīts keramiku viendabīgums, jo ar Ga aktivēta ZnO sintēze veikta, savstarpēji samaisot sākotnējās pulverveida komponentes, kam raksturīga agregatizācija, un nodrošinot keramiku presēšanas temperatūru tik augstu, lai notiktu cietvielu reakcija starp komponentēm. Domājams, ka, izmantojot ar Ga aktivēta ZnO sintēzei šķīdumus, iegūtu ZnO:Ga pulveri ar vienmērīgāku Ga sadalījumu tilpumā un, presējot no tā keramikas, teorētiski vajadzētu iegūt viendabīgāku materiālu.

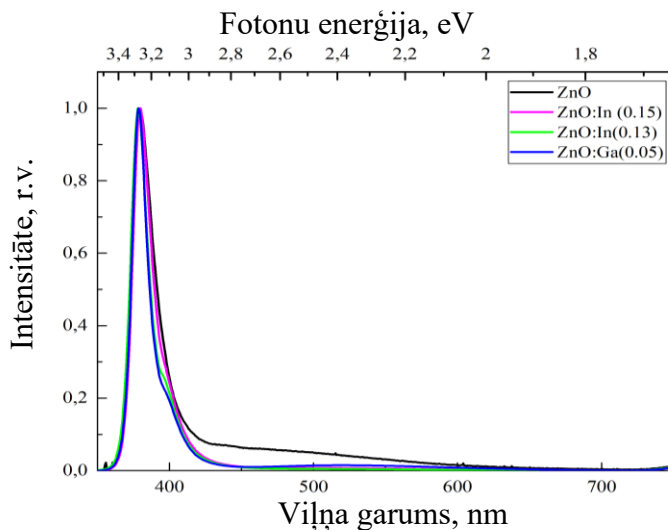
ZnO keramiku luminiscences spektros ir novērojama gan malas luminiscence, gan defektu luminiscence. Tomēr keramiku luminiscences spektri ir atšķirīgi ne tikai dažādiem keramiku paraugiem, bet arī vienam un tam pašam paraugam, ja tas ierosināts dažādās vietās, kas nozīmē, ka keramikas nav viendabīgas.

Keramiku homogenitāte tika arī pārbaudīta, veicot fotoluminiscences mērījumi dažādās parauga vietās, tas shematiski attēlots 3.15. att. Iespējams novērot, ka spektrs ir izteikti atšķirīgs dažādās parauga vietās. Piemēram, ZnO:Ga keramikai pirmajā mērījuma pozīcijā defektu luminiscences josla dominē pār NBL joslu, savukārt otrajā mērījuma pozīcijā defektu luminiscence praktiski vispār nav reģistrēta. Līdzīgi rezultāti konstatēti arī pārbaudot ZnO:In keramikas viendabību – luminiscences spektri dažādām keramikas vietām ir atšķirīgi.



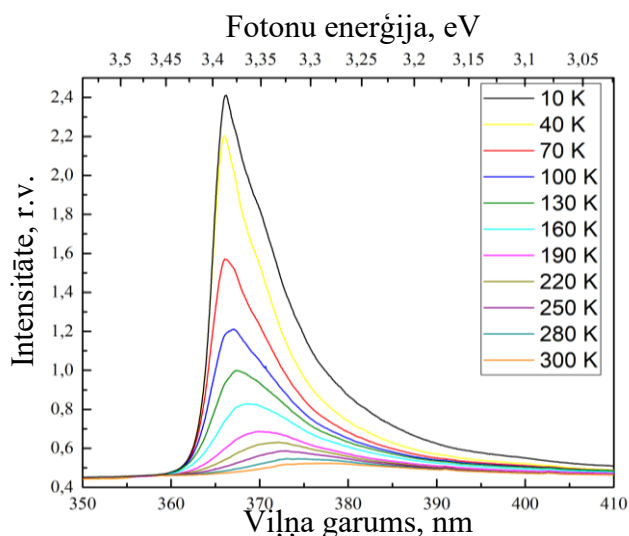
3.15. att. ZnO:Ga keramikas homogenitātes pārbaude, izmantojot fotoluminiscenci

Keramiku pielietojumam jau reālā scintilatorā nepieciešams uzlabot to homogenitāti, lai vēlamās īpašības izpaustos visā paraugā, ne tikai vietām paraugā. Viens no iespējamajiem risinājumiem varētu būt vispirms sintezēt ZnO:Ga pulverus no šķīdumiem un tikai tad veikt keramikas izveidi, pulveri presējot, tādējādi keramika tiktu veidota no viena materiāla un nebūtu papildus aglomerātu veidošanās, kas izraisa atšķirīgas materiāla īpašības, ja tiek pētīts viens paraugs. Taču ir iespējams katrai keramikai atrast apgabalu, kuram ir salīdzinoši liela $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$ vērtība. Lai salīdzinātu keramiku luminiscentās īpašības, tika reģistrēti fotoluminiscences spektri, izvēlēti katra parauga labākā $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$ attiecība (3.16. att.).



3.16. att. Keramisku ZnO fotoluminiscences mērījumi RT

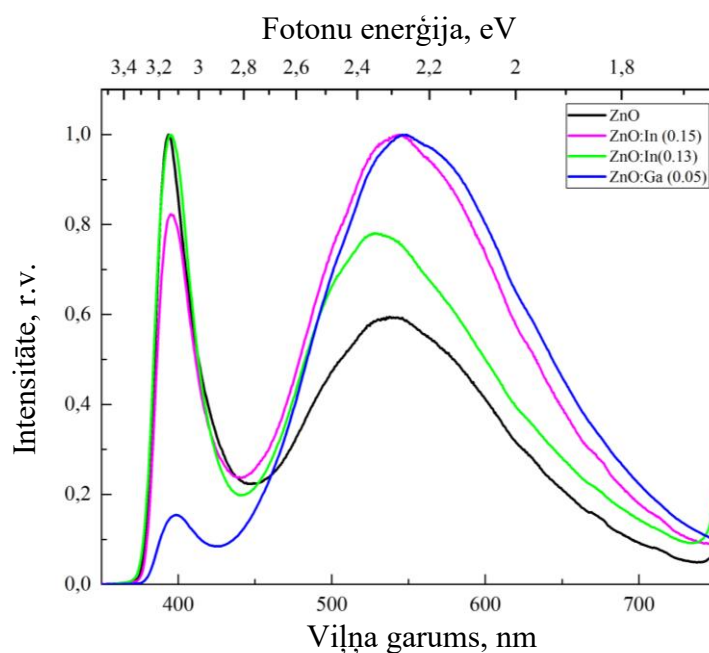
Novērojams, ka visiem paraugiem $\frac{I_{\text{NBL}}}{I_{\text{def}}} > 1$ un paraugiem gandrīz nav novērojama defektu luminiscence. Tomēr lielākā attiecība $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$ ir aktivētiem paraugiem. Iespēja katram keramikas paraugam atrast vietu, kurā ir lielākā attiecība $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$ apliecina, ka var izveidot keramiku paraugus, kuru luminiscentās īpašības ir piemērotas vēlamajam pielietojumam.



3.17. att. ZnO:Ga keramikas fotoluminiscences spektru atkarība no temperatūras

Reģistrēta fotoluminiscences spektru atkarība no temperatūras keramikai, kas aktivēta ar galliju (3.17. att.). Novērojams, ka zemās temperatūrās luminiscences intensitāte ir vairākas reizes lielāka nekā istabas temperatūrā. Temperatūru paaugstinot, NBL josla nobīdās uz garo viļņu pusi. Pastāv līdzīga sakarība kā monokristālu luminiscences spektriem atkarībā no temperatūras (3.5. un 3.6. att.), tomēr keramikām nav izdalāmas vairākas luminiscences joslas. Novērojama viena, visticamāk, salikta josla, jo keramikā nav izveidojusies tāda kristāliskās struktūras sakārtotība, kāda tā ir kristālā.

Pētījumā pārbaudīta keramiku radioluminiscence (3.18. att.), šajā gadījumā tiek ierosināts viss paraugs, netiek izdalīti un apskatīti atsevišķi parauga apgabali.



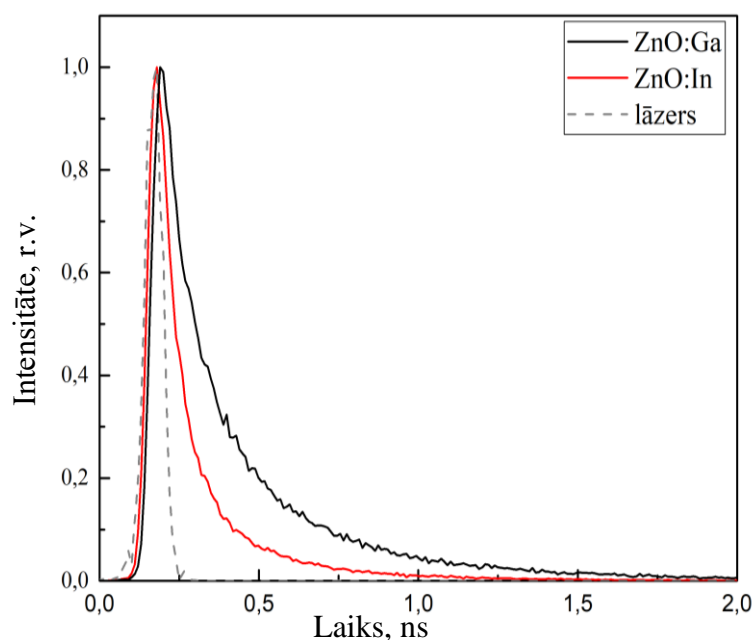
3.18. att. ZnO keramiku radioluminiscences RT

Paraugus ierosinot ar rentgenstariem, veidojas atšķirīga luminiscences joslu savstarpējā attiecība un $\frac{I_{NBL}}{I_{def}} > 1$ ir tikai diviem paraugiem - ZnO un ZnO:In(0.13). Atšķirīgā relatīvā intensitāte varētu tikt saistīta ar dažādu luminiscences centru ierosmes efektivitāti. Lai izvēlētos optimālu materiālu scintilatoriem, būtu jāņem vērā, ka scintilatoriem var nākties uztvert arī γ -starus un citu radiāciju, tāpēc būtu jātiecas uz to, lai izvēlētajam materiālam būtu iespējami liels $\frac{I_{NBL}}{I_{def}}$ arī atšķirīgām ierosmēm. Tāpat konstatēts, ka NBL josla spektrā pārbīdās no aptuveni 380 nm uz 400 nm. Iespējamais skaidrojams saistāms ar vairāku luminiscences centru dažādo ieguldījumu saliktajā joslā, kuru ietekme varētu būt atkarīga no ierosmes veida.

Fotoluminiscences un radioluminiscences spektros novērotās atšķirības iespējamās vairāku iemeslu dēļ. Pirmkārt, atšķirīga ir ierosmes enerģija un iedarbība – rentgenstariem ir

lielāka enerģija, kas palielina varbūtību elektronu un caurumu savstarpējai telpiskai atdalīšanai, tādējādi iespējama efektīvāka lādiņnesēju saķeršana uz defektiem un rekombinācija uz tiem. Otrkārt, ar lāzeri tiek ierosināts tikai neliels parauga apgabals ~ 3 mm diametrā, taču ar rentgenstariem tas ir viss paraugs. Ja paraugā nehomogenitātes dēļ dominē apgabali ar defektu luminiscenci, tad radioluminiscences spektros būs izteikta defektu joslas luminiscence.

Keramiku īpašību atbilstība ātrdarbīgu scintilatoru izveidei pārbaudīta, reģistrējot luminiscences spektru izmaiņu laikā.



3.19. att. Malas luminiscences kinētika ZnO:Ga un ZnO:In keramikām RT, ierosme 266 nm

Salīdzinot eksperimentos iegūtās ZnO:In un ZnO:Ga keramiku luminiscences dzišanas kinētikas (3.19. att.), redzams, tās pilnīgi nodziest 2 ns laikā. Veicot aproksimāciju ar divu ekponenšu summu, atbilstošās dzišanas laiku konstantes ZnO:Ga paraugam ir 0,067 ns un 0,252 ns, bet ZnO:In – 0,046 ns un 0,199 ns. Ar indiju aktivētajam paraugam luminiscences dzišanas laiks ir īsāks, līdzīga tendence novērojama arī 1.3. attēlā. Savukārt, ar galliju aktivēta keramika uzrāda īsāku luminiscences dzišanas laiku nekā ar galliju aktivēts monokristāls, kas padara šo materiālu par piemērotāku scintilatora veidošanai, turklāt keramiku izgatavošana ir relatīvi vieglāka, ātrāka un lētāka nekā monokristālu audzēšana.

TURPMĀKIE PĒTĪJUMA VIRZIENI

Veiktajam pētījumam ir vairāki potenciāli turpināmi virzieni, lai izstrādātu ātrākus scintilatorus, kā arī gūtu fundamentālas zināšanas par ZnO luminiscentajām īpašībām.

Sintēzes ietekmes izvērtēšanai uz pulverveida ZnO luminiscentajām īpašībām būtu jāsalīdzina rezultāti, mainot dažādus sintēzes parametrus. Potenciāli tie varētu būt gan izejmateriāli (prekursori), gan šķīdinātāji, gan sintēzes apstākļus (temperatūra, spiediens, laiks). Tāpat būtu lietderīgi salīdzināt līdzīgas sintēzes metodes, piemēram, mikroviļņu stimulēto solvotermālo metodi ar solvotermālo metodi.

Scintilatoru izgatavošanai nepieciešams monolīts un viendabīgs keramisks paraugs, tāpēc jāizvērtē esošās metodes trūkumi un priekšrocības perspektīvāka materiāla iegūšanai. Iespējams, jāmaina keramiku izgatavošanas metode un jāpēta, kā tas ietekmē parauga īpašības, jo redzams, ka ir iespējams iegūt daudzsološas īpašības keramiku nelielos apgabalos. Varētu būt, ka no ZnO:Ga nanopulvera izgatavota keramika izrādītos viendabīgāka par to, kas izgatavota no ZnO un Ga₂O₃ pulveru maisījuma.

Pilnīgāku izpratni par malas luminiscences joslas īpašībām dotu pētījums par monokristālu malas luminiscences dažādo joslu dzišanas kinētikām zemās temperatūrās, kā arī luminiscences mērījumi dažādās temperatūrās. Tas dotu izpratni par malas luminiscenci istabas temperatūrā un ļautu prognozēt iespējamo mehānismu, kas savukārt ļautu optimizēt sintēzes metodi un aktivatoru izvēli.

KOPSAVILKUMS

Darbā veikti trīs veidu ZnO paraugu pētījumi, visiem paraugiem reģistrēti fotoluminiscences spektri, kuros novērotas divas joslas: (I) ar eksitoniem saistīta malas luminiscence un (II) defektiem saistīta luminiscences josla.

Monokristāliskiem paraugiem tika apskatīta fotoluminiscence zemās temperatūrās, kur UV apgabalā reģistrētas vairākas luminiscences joslas, kas atbilst dažāda veida saistītu eksitonu luminiscencei, kā arī donoru – akceptoru pāru luminiscencei. Salīdzinot luminiscences spektrus dažādās temperatūrās, tika novērots, ka luminiscences joslu termiskā dzēšana ir atšķirīga, tādējādi arī šo joslu ieguldījums malas luminiscencē istabas temperatūrā ir dažāds. Tāpat reģistrētas un salīdzinātas luminiscences dzišanas kinētikas gan malas, gan defektu luminiscences joslai.

Ar galliju aktivētajiem pulverveida paraugiem novērotas izmaiņas malas un defektu luminiscences joslu intensitāšu savstarpējā attiecībā. Kā optimālā gallija koncentrācija atrasta 0,9 at% koncentrācija, tomēr, mainot sintēzes apstākļus, šī koncentrācija var kļūt atšķirīga. Novērotas arī nanodaļiņu morfoloģijas izmaiņas aktivētam cinka oksīdam.

ZnO keramikas paraugiem novērota neliela defektu joslas intensitāte fotoluminiscences spektros, tomēr radioluminiscences spektros defektu luminiscences relatīvā intensitāte palielinās. Luminiscences spektri ir atšķirīgi atkarībā no ierosmes avota, kā arī paraugu nehomogenitātes dēļ. Ar indiju un galliju aktivētajām keramikām reģistrētas malas luminiscences dzišanas kinētikas. Tās uzrāda mazāku dzišanas laika konstanti nekā monokristāli, kas padara ZnO keramikas pievilcīgākas scintilatoru izgatavošanai.

SECINĀJUMI

1. Monokristālisku ZnO malas luminiscences dzišanas kinētikas un spektri norāda uz to, ka istabas temperatūrā atbilstošā josla varētu būt salikta, ko apstiprina malas luminiscences spektru temperatūras atkarība apgabalā 10 K – 300 K.
2. Sintēzes apstākļi ievērojami ietekmē ZnO luminiscentās īpašības, arī optimālo aktivatora koncentrāciju, pie kuras iegūst lielāko attiecību $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$. Tāpēc jāveic sintēzei atbilstošu apstākļu optimizācija, lai iegūtu intensīvu malas luminiscenci, bet samazinātu defektu luminiscences intensitāti.
3. Pētījumā izmantotās ZnO keramikas ir ļoti neviendabīgas, taču keramiku paraugos atrasti apgabali ar ļoti labu $I_{\text{NBL}}/I_{\text{def}}$ attiecību. Tāpēc jāpilnveido keramiku izgatavošanas tehnoloģija tā, lai iegūtu viendabīgas keramikas ar vēlamajām luminiscentajām īpašībām.
4. Keramikas uzrāda ātru malas luminiscences dzišanu, kuras laika konstantes ir mazākas par monokristālos novērojamajām, kas ļauj prognozēt aktivētu ZnO keramiku izmantošanu ātrdarbīgu scintilatoru izstrādei.
5. Nepieciešami tālāki pētījumi, lai noskaidrotu patieso aktivatora iebūvēšanās koncentrāciju paraugos, lai iegūtu detalizētāku informāciju par ZnO malas luminiscences dzišanas procesiem.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] B.Y.C.W. Bunn, The Lattice-Dimensions of Zinc Oxide, *Proceedings of the Physical Society*. 47 (1935) 835–842. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/47/5/307>.
- [2] W. Han, J. Kim, H.H. Park, Control of electrical conductivity of highly stacked zinc oxide nanocrystals by ultraviolet treatment, *Scientific Reports*. 9 (2019) 6244. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42102-3>.
- [3] D. Kim, J.Y. Leem, Crystallization of ZnO thin films without polymer substrate deformation via thermal dissipation annealing method for next generation wearable devices, *RSC Advances*. 11 (2020) 876–882. <https://doi.org/10.1039/d0ra09869h>.
- [4] L. Zhu, W. Zeng, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review, *Sensors and Actuators, A: Physical*. 267 (2017) 242–261. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>.
- [5] M. Luqman, M. Napi, S.M. Sultan, R. Ismail, Electrochemical-Based Biosensors on Different Zinc Oxide Nanostructures: A Review, *Materials*. 12 (2019) 2985. <https://doi.org/10.3390/ma12182985>.
- [6] N. Tripathy, D.H. Kim, Metal oxide modified ZnO nanomaterials for biosensor applications, *Nano Convergence*. 5 (2018) 27. <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0159-9>.
- [7] A. Kumar, M. Prasad, V. Janyani, R.P. Yadav, Design, fabrication and reliability study of piezoelectric ZnO based structure for development of MEMS acoustic sensor, *Microsystem Technologies*. 25 (2019) 4517–4528. <https://doi.org/10.1007/s00542-019-04524-x>.
- [8] S. Chen, J. Luo, X. Wang, Q. Li, L. Zhou, C. Liu, C. Feng, Fabrication and Piezoresistive/Piezoelectric Sensing Characteristics of Carbon Nanotube/PVA/Nano-ZnO Flexible Composite, *Scientific Reports*. 10 (2020) 8895. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65771-x>.
- [9] R. Vittal, K.C. Ho, Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 70 (2017) 920–935. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.273>.
- [10] J. Cheng, J. Ma, Y. Ma, C. Zhou, Y. Qiang, X. Zhou, J. Yang, H. Shi, Y. Xie, Highly efficient ZnO-based dye-sensitized solar cells with low-cost Co-Ni/carbon aerogel composites as counter electrodes, *New Journal of Chemistry*. 42 (2018) 16329–16334. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03376E>.
- [11] F. Rahman, Zinc oxide light-emitting diodes: a review, *Optical Engineering*. 58 (2019) 010901. <https://doi.org/10.1117/1.oe.58.1.010901>.
- [12] T.G. Smijs, S. Pavel, Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness, *Nanotechnology, Science and Applications*. 4 (2011) 95–112. <https://doi.org/10.2147/nsa.s19419>.

- [13] M. Jaisai, S. Baruah, J. Dutta, Paper modified with ZnO nanorods - antimicrobial studies, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 3 (2012) 684–691. <https://doi.org/10.3762/bjnano.3.78>.
- [14] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seenii, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism, *Nano-Micro Letters*. 7 (2015) 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- [15] Y. Sun, L. Chen, Y. Bao, Y. Zhang, J. Wang, M. Fu, J. Wu, D. Ye, The applications of morphology controlled ZnO in catalysis, *Catalysts*. 6 (2016) 188. <https://doi.org/10.3390/catal6120188>.
- [16] O. v. Larina, P.I. Kyriienko, D.Y. Balakin, M. Vorokhta, I. Khalakhan, Y.M. Nychiporuk, V. Matolín, S.O. Soloviev, S.M. Orlyk, Effect of ZnO on acid-base properties and catalytic performances of ZnO/ZrO₂-SiO₂ catalysts in 1,3-butadiene production from ethanol-water mixture, *Catalysis Science and Technology*. 9 (2019) 3964–3978. <https://doi.org/10.1039/c9cy00991d>.
- [17] S. Baruah, M. Jaisai, R. Imani, M.M. Nazhad, J. Dutta, Photocatalytic paper using zinc oxide nanorods, *Science and Technology of Advanced Materials*. 11 (2010) 055002. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/5/055002>.
- [18] X. Chen, Z. Wu, D. Liu, Z. Gao, Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes, *Nanoscale Research Letters*. 12 (2017) 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>.
- [19] S.E. Derenzo, M.J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M.K. Klintenberg, The quest for the ideal inorganic scintillator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 505 (2003) 111–117. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01031-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01031-3).
- [20] E. Sato, H. Matsukiyo, A. Osawa, T. Enomoto, M. Watanabe, J. Nagao, P. Abderyim, S. Nomiya, K. Hitomi, A. Ogawa, S. Sato, X-ray computed tomography system using a multipixel photon counter, *Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics X*. 7079 (2008) 70790H. <https://doi.org/10.1117/12.795434>.
- [21] E. Sato, S. Sugimura, H. Endo, Y. Oda, A. Abudurexiti, O. Hagiwara, A. Osawa, H. Matsukiyo, T. Enomoto, M. Watanabe, S. Kusachi, S. Sato, A. Ogawa, J. Onagawa, 15Mcps photon-counting X-ray computed tomography system using a ZnO-MPPC detector and its application to gadolinium imaging, *Applied Radiation and Isotopes*. 70 (2012) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.07.002>.
- [22] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*. 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [23] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chemical Engineering Journal*. 185–186 (2012) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [24] I. Obodovskiy, *Luminescence*, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1180/minmag.1999.063.2.10>.

- [25] J. Sjakste, K. Tanimura, G. Barbarino, L. Perfetti, N. Vast, Hot electron relaxation dynamics in semiconductors: Assessing the strength of the electron-phonon coupling from the theoretical and experimental viewpoints, *Journal of Physics Condensed Matter*. 30 (2018) 353001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aad487>.
- [26] M.L. Chithambo, A.H. Wako, A.A. Finch, Thermoluminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺: Kinetic analysis of a composite-peak, *Radiation Measurements*. 97 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.12.009>.
- [27] C. Bundesmann, M. Schubert, Optical Properties of ZnO and Related Compounds, in: *Transparent Conductive Zinc Oxide*, Springer Berlin Heidelberg, 2009: pp. 57–65. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119991038.ch2/summary>.
- [28] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Applied Physics Letters*. 70 (1997) 2230–2232. <https://doi.org/10.1063/1.118824>.
- [29] A. v. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer, Free excitons in wurtzite GaN, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 64 (2001) 115204. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.115204>.
- [30] A. Janotti, C.G. van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*. 72 (2009) 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [31] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow, Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 72 (2005) 085206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085206>.
- [32] D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove, Residual native shallow donor in ZnO, *Physical Review Letters*. 82 (1999) 2552–2555. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.2552>.
- [33] E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito, T. Fukuda, Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method, *Journal of Crystal Growth*. 260 (2004) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.019>.
- [34] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T. Fukuda, Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method, *Semiconductor Science and Technology*. 20 (2005) 49–54. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/006>.
- [35] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Electrical properties of bulk ZnO, *Solid State Communications*. 105 (1998) 399–401. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)10145-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10145-4).
- [36] S. Heinze, A. Krtshil, J. Bläsing, T. Hempel, P. Veit, A. Dadgar, J. Christen, A. Krost, Homoepitaxial growth of ZnO by metalorganic vapor phase epitaxy in two-dimensional growth mode, *Journal of Crystal Growth*. 308 (2007) 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.024>.
- [37] T. Ive, T. Ben-Yaacov, A. Murai, H. Asamizu, C.G. van de Walle, U. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck, Metalorganic chemical vapor deposition of ZnO(0001) thin films on GaN(0001) templates and ZnO(0001) substrates, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 5 (2008) 3091–3094. <https://doi.org/10.1002/pssc.200779197>.

- [38] H. Kordi Ardakani, Electrical conductivity of in situ “hydrogen-reduced” and structural properties of zinc oxide thin films deposited in different ambients by pulsed excimer laser ablation, *Thin Solid Films*. 287 (1996) 280–283. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08744-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08744-5).
- [39] F. Quaranta, A. Valentini, F.R. Rizzi, G. Casamassima, Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films, *Journal of Applied Physics*. 74 (1993) 244–248. <https://doi.org/10.1063/1.354152>.
- [40] J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali, Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method, *Procedia Chemistry*. 19 (2016) 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>.
- [41] T. Ghoshal, S. Biswas, M. Paul, S.K. De, Synthesis of ZnO nanoparticles by solvothermal method and their ammonia sensing properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 9 (2009) 5973–5980. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1290>.
- [42] V. Gerbreders, M. Krasovska, E. Sledevskis, A. Gerbreders, I. Mihailova, E. Tamanis, A. Ogurcovs, Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change, *CrystEngComm*. 22 (2020) 1346–1358. <https://doi.org/10.1039/c9ce01556f>.
- [43] P.M. Aneesh, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj, Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method, *Nanophotonic Materials IV*. 6639 (2007) 66390J. <https://doi.org/10.1117/12.730364>.
- [44] K. Ocakoglu, S.A. Mansour, S. Yildirimcan, A.A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 148 (2015) 362–368. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.106>.
- [45] P. Rai, H.M. Song, Y.S. Kim, M.K. Song, P.R. Oh, J.M. Yoon, Y.T. Yu, Microwave assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanorods for gas sensor application, *Materials Letters*. 68 (2012) 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.029>.
- [46] M.L. de Peres, R. de A. Delucis, S.C. Amico, D.A. Gatto, Zinc oxide nanoparticles from microwave-assisted solvothermal process: Photocatalytic performance and use for wood protection against xylophagous fungus, *Nanomaterials and Nanotechnology*. 9 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1177/1847980419876201>.
- [47] R. Krishnapriya, S. Praneetha, A. Vadivel Murugan, Energy-efficient, microwave-assisted hydro/solvothermal synthesis of hierarchical flowers and rice grain-like ZnO nanocrystals as photoanodes for high performance dye-sensitized solar cells, *CrystEngComm*. 17 (2015) 8353–8367. <https://doi.org/10.1039/c5ce01438g>.
- [48] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Habocek, A. v. Rodina, Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO, *Physica Status Solidi (B) Basic Research*. 241 (2004) 231–260. <https://doi.org/10.1002/pssb.200301962>.
- [49] T. v. Torchynska, B. el Filali, G. Polupan, In-related complex defects and emission of in-doped ZnO nanocrystal films, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 113 (2019) 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.05.014>.

- [50] N.I. Berezovska, V.O. Gubanov, I.M. Dmitruk, M.M. Biliy, Some peculiarities of exciton luminescence of zinc oxide single crystals and powders, *Journal of Luminescence*. 102–103 (2003) 434–437. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00583-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00583-5).
- [51] D. Millers, L. Grigorjeva, A. Zolotarjovs, F. Muktepavela, J. Grube, A. Spustaka, P. Rodnyi, I. Venevtsev, E. Gorokhova, ZnO and ZnO : Ga Ceramics for Advanced Scintillators, 9 (2020) 94–101. <https://doi.org/10.11648/j.am.20200904.13>.
- [52] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 70 (2004) 195207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>.
- [53] K. Wu, H. He, Y. Lu, J. Huang, Z. Ye, Dominant free exciton emission in ZnO nanorods, *Nanoscale*. 4 (2012) 1701. <https://doi.org/10.1039/c2nr11773h>.
- [54] N. Zhou, B.C. Hu, Q.Y. Zhang, C.Y. Ma, S.Z. Hao, Theoretical model of excitonic luminescence and its application to the study of fine structure and exciton dynamics in ZnO, *Journal of Applied Physics*. 126 (2019) 165701. <https://doi.org/10.1063/1.5118681>.
- [55] P.K. Sharma, R.K. Dutta, M. Kumar, P.K. Singh, A.C. Pandey, V.N. Singh, Highly stabilized monodispersed citric acid capped ZnO:Cu²⁺ nanoparticles: Synthesis and characterization for their applications in white light generation from UV LEDs, *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 10 (2011) 163–169. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2009.2037895>.
- [56] L. Shaolan, Z. Lichun, Improvement of the electroluminescence performance of ZnO nanorods/p-GaN light emitting diodes with a ZnO films interlayer, *Journal of Semiconductors*. 34 (2013) 114010. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/34/11/114010>.
- [57] M. Kano, A. Wakamiya, K. Sakai, K. Yamanoi, M. Cadatal-Raduban, T. Nakazato, T. Shimizu, N. Sarukura, D. Ehretraut, T. Fukuda, Response-time-improved ZnO scintillator by impurity doping, *Journal of Crystal Growth*. 318 (2011) 788–790. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.192>.
- [58] W. Zhu, S. Kitamura, M. Boffelli, E. Marin, E. della Gaspera, M. Sturaro, A. Martucci, G. Pezzotti, Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 9586–9593. <https://doi.org/10.1039/c6cp00746e>.
- [59] S.U. Awan, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari, D.H. Anjum, U.S. Qurashi, Defects induced luminescence and tuning of bandgap energy narrowing in ZnO nanoparticles doped with Li ions, *Journal of Applied Physics*. 116 (2014) 083510. <https://doi.org/10.1063/1.4894153>.
- [60] N. Zhou, B.C. Hu, Q.Y. Zhang, C.Y. Ma, S.Z. Hao, New fine structure of red luminescence in ZnO observed under exciton resonance excitation, *AIP Advances*. 9 (2019) 045004. <https://doi.org/10.1063/1.5091068>.
- [61] J. wei Cai, J. ping Xu, X. song Zhang, X. ping Niu, T. yan Xing, T. Ji, L. Li, Defect-related visible luminescence of ZnO nanorods annealed in oxygen ambient, *Optoelectronics Letters*. 8 (2012) 4–8. <https://doi.org/10.1007/s11801-012-1042-2>.

- [62] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 103107. <https://doi.org/10.1063/1.2182096>.
- [63] J. Lv, C. Li, Z. Chai, Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO, *Journal of Luminescence*. 208 (2019) 225–237. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>.
- [64] A. Janotti, C.G. van de Walle, Oxygen vacancies in ZnO, *Applied Physics Letters*. 87 (2005) 122102. <https://doi.org/10.1063/1.2053360>.
- [65] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Applied Physics Letters*. 403 (1995) 403–405. <https://doi.org/10.1063/1.116699>.
- [66] J. Lv, C. Li, Evidences of VO, VZn, and Oi defects as the green luminescence origins in ZnO, *Applied Physics Letters*. 103 (2013) 232114. <https://doi.org/10.1063/1.4844735>.
- [67] E.H. Khan, M.H. Weber, M.D. McCluskey, Formation of isolated Zn vacancies in ZnO single crystals by absorption of ultraviolet radiation: A combined study using positron annihilation, photoluminescence, and mass spectroscopy, *Physical Review Letters*. 111 (2013) 017401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.017401>.
- [68] Y. Dong, F. Tuomisto, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, L.J. Brillson, Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 81 (2010) 081201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081201>.
- [69] L. Pan, S. Wang, W. Mi, J. Song, J.J. Zou, L. Wang, X. Zhang, Undoped ZnO abundant with metal vacancies, *Nano Energy*. 9 (2014) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.029>.
- [70] A. Janotti, C.G. van de Walle, Native point defects in ZnO, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 76 (2007) 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>.
- [71] C. Chandrinou, N. Boukos, C. Stogios, A. Travlos, PL study of oxygen defect formation in ZnO nanorods, *Microelectronics Journal*. 40 (2009) 296–298. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.07.024>.
- [72] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, Luminescence properties of defects in ZnO, *Physica B: Condensed Matter*. 401–402 (2007) 358–361. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.08.187>.
- [73] M.A. Reshchikov, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, V. Avrutin, N. Izyumskaya, R. Shimada, H. Morkoc, Visible luminescence related to defects in ZnO, *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1035 (2008) 58–63. <https://doi.org/10.1557/proc-1035-103-05>.
- [74] K.A. Chernenko, E.I. Gorokhova, S.B. Eronko, A. v. Sandulenko, I.D. Venevtsev, H. Wiczorek, P.A. Rodnyi, Structural, Optical, and Luminescent Properties of ZnO:Ga and ZnO:In Ceramics, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 65 (2018) 2196–2202. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2810331>.

- [75] F. Muktepavela, J. Maniks, L. Grigorjeva, R. Zabels, P. Rodnyi, E. Gorokhova, Effect of in Doping on the ZnO Powders Morphology and Microstructure Evolution of ZnO:In Ceramics as a Material for Scintillators, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*. 55 (2018) 35–42. <https://doi.org/10.2478/lpts-2018-0042>.
- [76] M. Nikl, G.P. Pazzi, P. Fabeni, E. Mihokova, J. Pejchal, D. Ehrentaut, A. Yoshikawa, R.T. Williams, Decay kinetics of the defect-based visible luminescence in ZnO, *Journal of Luminescence*. 129 (2009) 1564–1567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.047>.
- [77] A. Spustaka, M. Senko, D. Millers, I. Bite, K. Smits, V. Vitola, Gallium Concentration Optimisation of Gallium Doped Zinc Oxide for Improvement of Optical Properties, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*. 58 (2021) 33–43. <https://doi.org/10.2478/lpts-2021-0004>.
- [78] J. Kim, G. v. Naik, A. v. Gavrilenko, K. Dondapati, V.I. Gavrilenko, S.M. Prokes, O.J. Glembocki, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Optical properties of gallium-doped zinc oxide—a low-loss plasmonic material: First-principles theory and experiment, *Physical Review X*. 3 (2014) 041037. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041037>.
- [79] E.A. Kotomin, A.B. Doktorov, Theory of tunneling recombination of defects stimulated by their motion II. Three recombination mechanisms, *Physica Status Solidi (B)*. 114 (1982) 287–318. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221140202>.

INFORMĀCIJA PAR DARBA REZULTĀTU ATSPOGUĻOŠANU KONFERENCĒS UN PUBLIKĀCIJĀS

Bakalaura darba rezultāti atspoguļoti šādās publikācijās:

1. D. Millers, L. Grigorjeva, A. Zolotarjovs, F. Muktepavela, J. Grube, A. Spustaka, P. Rodnyi, I. Venevtsev, E. Gorokhova, “ZnO and ZnO:Ga Ceramics for Advanced Scintillators” , Advances in Materials. 2020, 9(4), pp. 94-101.
2. A. Spustaka, M. Seņko, D. Millers, I. Bite, K. Šmits, V. Vītola, “Gallium Concentration Optimatization of Gallium Doped Zinc Oxide for Improvement of Optical Properties” , Latvian Journal of Physics and Technical sciences, 2021, 58(1), pp. 22-43.

Iegūtās zināšanas un pieredze atspoguļota publikācijās:

1. V. Vītola, D. Millers, I. Bite, K. Šmits, A. Spustaka, “Recent progress in understanding the persistent luminescence in SrAl₂O₄:Eu, Dy ”, Materials Science and Technology (UK), 2019, 35(14), pp. 1661-1677.
2. V. Vītola, I. Bite, D. Millers, A. Zolotarjovs, K. Laganovska, K. Šmits, A. Spustaka, “The boron effect on low temperature luminiscence of SrAl₂O₄:Eu, Dy”, Ceramics International, 2020, 46(16), pp, 26377-26381.
3. V. Vītola, V. Lahti, I. Bite, A. Spustaka, D. Millers, M. Lastusaari, L. Petit, K. Šmits, “Low temperature afterglow from SrAl₂O₄:Eu, Dy, B containg glass”, Scripta Materialia, 2021, 190, pp. 86-90.

Darba rezultāti un iegūtās prasmes prezentētas šādās konferencēs:

1. 35. LU CFI Zinātniskā konference, 20.-22.02.2019., Rīga (Stenda referēts)
A. Spustaka, V. Vītola, I. Bite, K. Auziņš
“Anodizācijas procesā iegūta luminiscenta pārklājuma homogenitāte un luminiscences izpēta”
2. Advanced Materials and Technologies 2019, 22.08.2019., Palanga (Stenda referāts)
A. Spustaka, V. Vītola, D. Millers, I. Bite
“Contribution in afterglow of strontium aluminate phosphors”
3. 36. LU CFI Zinātniskā konference , 11.-13.02.2020., Rīga (Stenda referāts)
A. Spustaka, V. Vītola, I. Bite, D. Millers, L. Petit
“Nātrija fosfāta fosforiscentu stiklu īpašību salīdzināšana ar pulverveida stroncija alumināta īpašībām”
4. Advanced Materials and Technologies 2020, 27.08.2020., Palanga (Stenda referāts)
A. Spustaka, D. Millers, F. Muktepavela, K. Šmits, P. Rodnyi, E. Gorokhova
“Optical and structural properties of ZnO ceramics”
5. 37. LU CFI Zinātniskā konference, 23.-25.02.2021. (Mutiskais referāts)
A. Spustaka, M. Seņko, D. Millers, I. Bite
“Aktivēta cinka oksīda luminiscence sub-nano sekunžu apgabalā”

Bakalaura darbs “Cinka oksīda luminiscentās īpašības” izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā noslēguma darba elektroniskā versija atbilst LUIS augšupielādētā darba elektroniskai kopijai.

Autore: Agnese Spustaka

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītāja: Dr. phys. Virgīnija Vītola

Recenzents: profesors Dr. habil. phys. Ruvins Ferbers

Darbs iesniegts _____ nodaļā 31.05.2021.

Dekāna pilnvarotā persona: metodiķe Inita Šneidere

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

_____. prot. Nr. ____.

Komisijas sekretārs: