



УДК 535.232.14

*П.А. Родный, К.А. Черненко, О.Г. Климова, Е.И. Горохова***ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЗЕЛЕНУЮ  
РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА***P.A. Rodnyi<sup>1</sup>, K.A. Chernenko<sup>1</sup>, O.G. Klimova<sup>1</sup>, E.I. Gorokhova<sup>2</sup>*<sup>1</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.<sup>2</sup>State Unitary Organization "Research and Technological Institute of Optical Materials  
All-Russia Scientific Center", S.I. Vavilov State Optical Institute,  
Babushkina St. 36/1, St. Petersburg, 192171, Russia.**THE ANNEALING EFFECT ON GREEN X-RAY LUMINESCENCE  
OF ZINC OXIDE POWDERS**

Исследовано влияние термообработки на рентгенолюминесценцию порошков оксида цинка. Термообработка производилась в вакууме и в воздушной атмосфере. После этого порошки ZnO были термообработаны в газовой смеси Ar : H<sub>2</sub>. В исследуемых образцах регистрировались полосы люминесценции с максимумами 515 нм при термообработке в вакууме и 525 нм при термообработке в воздушной среде. Термообработка в водородосодержащей атмосфере не оказывала влияния на образцы, термообработанные в вакууме. Интенсивность люминесценции образцов, термообработанных в воздухе, значительно снижалась после термообработки в водородосодержащей атмосфере. Все образцы обладали сложными кривыми спада интенсивности люминесценции, которые удалось описать тремя экспонентами.

ОКСИД ЦИНКА, ЗЕЛЕНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ТЕРМООБРАБОТКА, РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ.

The annealing effects on X-ray luminescence of zinc oxide powders have been investigated. Annealing was performed in vacuum and atmosphere. Thereafter, the samples were annealed in Ar : H<sub>2</sub> gas mixture. The luminescence bands located at 515 nm after vacuum annealing and at 525 nm after air annealing were detected in the samples. Annealing in hydrogenous ambience had no effect on samples annealed previously in the vacuum. Luminescence intensity of air-annealed powders decreased significantly after annealing in hydrogenous ambience. All samples had complex decay time curves with three exponential constants.

ZINC OXIDE, GREEN LUMINESCENCE, ANNEALING, X-RAY LUMINESCENCE.

Оксид цинка ZnO вызывает огромный интерес у исследователей, поскольку его свойства обладают рядом особенностей, сочетающих в себе характеристики полупроводникового материала при значительной доле ионных связей. Порошкообразный ZnO известен как эффективный люминофор, а в виде тонких пленок он используется как детектор частиц в дейтерий-третиевых генераторах [1]. В многообразных формах ZnO, таких как монокристаллы, тонкие

пленки, нити, нанокристаллы, иглы и т. п., под воздействием рентгеновских лучей регистрируются, как правило, две полосы излучения: коротковолновая вблизи края поглощения кристалла (краевая люминесценция) и широкая длинноволновая, максимум которой обычно лежит в зеленой области спектра, а время высвечивания составляет около 1 мкс. Краевая люминесценция (КрЛ) с максимумом при 3,35 эВ и временем спада примерно 0,7 нс имеет эк-

ситонную природу [3]. Природа же зеленой люминесценции (ЗЛ), несмотря на огромное число исследований, все еще остается предметом обсуждений.

В данной работе представлены результаты исследований по воздействию термообработки в различных газовых средах на спектры и кинетику ЗЛ оксида цинка, а также ее связь с природой точечных дефектов в данном соединении.

### Состояние проблемы

Источник ЗЛ обычно связывают с собственными дефектами оксида цинка. Рассматривались следующие центры люминесценции, ответственные за ЗЛ: вакансии кислорода  $V_O$  [4, 5], вакансии цинка  $V_{Zn}$  [6, 7], антикислородные центры  $Zn_O$  [8], межузельные ионы цинка  $Zn_i$  [9], переходы  $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$  [10].

Согласно теоретическим расчетам, энергия образования  $E_f$  вакансии кислорода  $V_O$ , равная 0,15 эВ, существенно ниже энергии образования других точечных дефектов [11, 12]. С другой стороны, в оксиде цинка с избытком кислорода в стехиометрическом составе наименьшую энергию образования имеют вакансии цинка  $V_{Zn}$  [13]. В связи с этим, в настоящее время основными центрами, связанными с ЗЛ, считаются вакансии кислорода или вакансии цинка.

К сожалению, отсутствуют достоверные теоретические расчеты энергетического положения и зарядового состояния этих вакансий. Так например, некоторые расчеты указывают на то, что вакансия кислорода — это донор с глубиной залегания примерно 1 эВ [6, 12], а согласно другим расчетам, это акцептор с такой же глубиной залегания [13].

Для того чтобы определить экспериментально, какой тип вакансий связан с ЗЛ, было предпринято большое количество попыток исследования связи ЗЛ со специально вносимыми изменениями в стехиометрический состав исследуемых образцов. В основном эти изменения вызывались воздействием термообработки в восстановительной и окислительной атмосферах.

Так, в работах [14, 15] были изготовлены порошки с избытком цинка

(Zn-rich) или кислорода (O-rich). Образцы Zn-rich были получены отжигом ZnO в парах цинка. Такие образцы содержат большое число (порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) кислородных вакансий  $V_O$ , которые служат центрами люминесценции; ее спектр содержит широкую ( $\Delta E_{1/2} = 340 \text{ мэВ}$ ) полосу с максимумом при 2,52 эВ. Образцы O-rich были получены отжигом ZnO в кислороде или в воздушной среде. В таких образцах центрами люминесценции служат преобладающие вакансии цинка  $V_{Zn}$ . Спектр люминесценции образцов O-rich содержит более широкую ( $\Delta E_{1/2} = 450 \text{ мэВ}$ ) полосу с максимумом при 2,30 эВ. Было показано, что концентрация вакансий цинка в образцах O-rich, по крайней мере, на три десятичных порядка меньше концентрации вакансий кислорода в образцах Zn-rich [15]. Считается, что ЗЛ возникает в результате рекомбинации свободных электронов или дырок на центрах  $V_{Zn}$  или  $V_O$ .

В работе [16] кристаллы оксида цинка имплантировали кислородом или цинком с концентрацией от  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а затем подвергали отжигу в атмосфере кислорода. Авторы пришли к заключению, что в обоих видах кристаллов центрами люминесценции являются вакансии цинка.

В эксперименте, проведенном на тонких (около 300 нм) пленках оксида цинка с добавлением азота (ZnO : N) [17], регистрировалась аномальная температурная зависимость ЗЛ: ее интенсивность возрастала при нагревании образца от 15 до 50 К. Анализ полученных данных позволил авторам предположить, что ЗЛ возникает в результате электронных переходов из основного ( $D^0$ ) и возбужденного ( $D^*$ ) состояний мелкого донора (межузельного иона цинка  $Zn_i$ ) на глубокий акцептор в виде вакансии цинка  $V_{Zn}$ .

Информации, получаемой из спектров излучения, оказалось недостаточно для того, чтобы определить природу центров люминесценции и механизмы переноса энергии, связанные с ЗЛ. Ценную информацию о наличии точечных дефектов и их связи с люминесценцией дают методы ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) и ОДМР (оптически детектируемый магнит-



ный резонанс). В работе [18] авторы исследовали методом ЭПР порошок оксида цинка. Было изучено воздействие восстановительной атмосферы ( $N_2 : H_2$ ) на порошок с нормальной стехиометрией и окислительной атмосферы ( $O_2$ ) на порошок с избытком цинка в стехиометрическом составе. Авторы связывают наблюдаемый ими сигнал ( $g = 1,966$ ) с одиночно ионизованными вакансиями кислорода  $V_O^+$ . Показана корреляция интенсивности ЗЛ с количеством вакансий кислорода  $V_O^+$  и количеством свободных носителей в зоне проводимости для обоих порошков. Кроме того, в работе делается вывод о том, что обработка в атмосфере  $N_2 : H_2$  не создает новых вакансий кислорода, а лишь изменяет зарядовое состояние уже имеющихся. При этом отжиг в атмосфере кислорода уменьшает количество вакансий кислорода. Таким образом, авторы полагают, что зеленая люминесценция связана с рекомбинацией дырки на  $V_O^+$ . К сожалению, в указанной публикации не дается каких-либо комментариев к своей работе по поводу вакансий цинка.

В пользу той версии, что за ЗЛ ответственны именно  $V_O^+$ , также говорят наблюдения фотолюминесценции в нанокристаллах ZnO [19]: авторы измеряли спектры фотолюминесценции нанокристаллов оксида цинка, помещая их в окружение различных атмосфер и в вакуум. При замене кислородосодержащей атмосферы на инертный газ или вакуум наблюдалось тушение ЗЛ. Авторы объясняют этот результат тем, что кислород атмосферы играет роль акцептора, создавая положительно заряженные вакансии  $V_O^+$ . В отсутствие кислорода все имеющиеся вакансии находятся в нейтральном состоянии  $V_O^0$  и не принимают участия в процессе люминесценции.

Однако имеются сомнения в правильности интерпретации полученных результатов. В статье [20] теоретическими расчетами показано, что однократно ионизованная вакансия кислорода термодинамически нестабильна и не должна наблюдаться в оксиде цинка при отсутствии возбуждения. Кроме того, существуют разногласия по поводу интерпретации сигнала ЭПР с  $g$ -фактором  $g = 1,96$ . Часть исследователей связывают

его с вакансиями кислорода  $V_O^+$  [21–23], тогда как другая часть связывает с вакансиями кислорода другой сигнал ЭПР — с  $g = 1,99$ , а сигнал с  $g = 1,96$  относит к свободным носителям заряда [24–26].

В работе [20] показано, что энергия образования вакансий кислорода в различных зарядовых состояниях значительно зависит от положения уровня Ферми, и в различных материалах в наиболее стабильном состоянии могут существовать различные зарядовые состояния вакансий кислорода. На основе своих расчетов авторы делают вывод, что ЗЛ связана с переходом вакансии из состояния  $V_O^0$  в состояние  $V_O^+$  в материалах с уровнем Ферми, близким к валентной зоне.

Анализируя данные метода ОДМР, авторы статьи [27] показали, что в кристалле оксида цинка происходит перенос энергии от экситона  $D^0X$  к вакансии кислорода ( $V_O$ -центр). Нейтральная вакансия кислорода, содержащая два электрона, под действием падающего УФ-излучения переходит в возбужденное синглетное состояние, затем релаксирует в возбужденное триплетное состояние ( $S = 1$ ), из которого происходит излучение центра. Экспериментальный факт обнаружения центра с  $S = 1$  не может быть подвергнут сомнению, однако интерпретация результата вызвала ряд дискуссий. Стоит отметить, что сигнал, приписываемый вакансиям кислорода, несколько отличается от данных, приведенных выше. Существует мнение, что наблюдавшийся сигнал относится к вакансиям цинка [20].

Кроме того, авторы работы [28], которые исследовали оксид цинка методом ЭПР совместно с фотолюминесценцией, наблюдали при низких температурах люминесценцию и отнесли ее к вакансиям цинка.

Таким образом, на современном этапе исследований отсутствует определенное мнение о природе центров, ответственных за ЗЛ. В качестве основных центров люминесценции рассматриваются вакансии цинка или кислорода. При этом существуют разногласия как в определении степени участия каждого центра в процессе люминесценции, так и зарядового состояния этого центра. Сложность интерпретации

экспериментальных результатов дополняется отсутствием надежных теоретических расчетов.

В данном случае изучение спектров люминесценции не может ответить на вопрос о присутствии тех или иных дефектов, так как максимумы их излучения лежат в одной области. Информацию об этих процессах можно получить путем исследования кривых спада люминесценции. Эти кривые также дают информацию о процессах переноса энергии в веществе.

В данной работе представлены результаты исследования спектров и кривых спада люминесценции в порошках оксида цинка при воздействии различных термообработок.

#### Методика эксперимента

В работе использовались образцы оксида цинка разной степени очистки: порошок химической чистоты (порошок № 1, 99,9 %, российского производства) и порошок марки ОСЧ (порошок № 2, 99,999 %, американского производства, фирмы Alfa Aesar). Термообработка (ТО) в вакууме и на воздухе производилась при температурах 800 °С и 1050 °С в течение двух часов. После этого порошки проходили термообработку в смеси аргона и водорода, содержащей 85 % Ar и 15 % H<sub>2</sub>. Термообработка в аргоно-водородной атмосфере производилась при температуре 800 °С в течение 30 мин.

Измерение спектров люминесценции порошков проводилось при непрерывном рентгеновском (40 кВ, 14 мА) возбуждении. Регистрирующая часть содержала монохроматор МДР-2 с решеткой 1200 штр./мм и фотоприемник ФЭУ-106. Все измеренные спектральные кривые были откорректированы с учетом чувствительности ФЭУ и неравномерности пропускания монохроматора для различных длин волн.

Кинетика люминесценции измерялась с использованием экспериментальной установки, описанной ранее [29]. Для возбуждения люминесценции образцов использовался источник рентгеновского излучения с длительностью импульса менее 1 нс, работающий при напряжении 30 кВ и максимальной амплитуде тока до 500 мА. Регистрирующая схема состояла из ФЭУ-71 и регистрирующей электроники, работающей в режиме счета фотонов. Система позволяет проводить измерения с точностью не хуже чем 400 пс.

Измерение спектров и кинетики люминесценции проводились в геометрии «на отражение»: угол между направлением рентгеновского излучения и ФЭУ составлял 90 град. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

#### Результаты экспериментов

##### Спектры рентгенолюминесценции (РЛ)

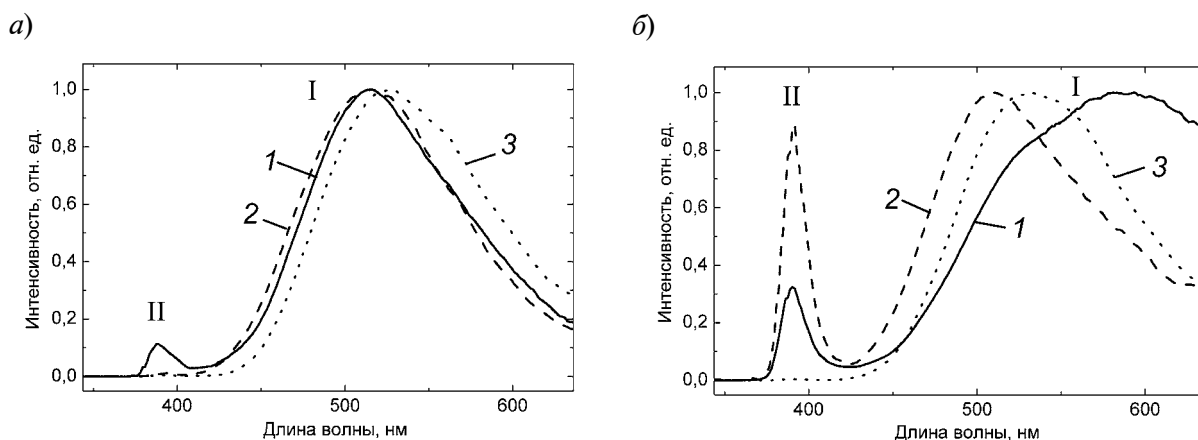


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции порошков ZnO различной химической чистоты (а – образец № 1, б – образец № 2) до (1) и после (2, 3) их термообработки при температуре 1050 °С в вакууме (2) и на воздухе (3);

I, II – области зеленой и краевой люминесценции соответственно (интенсивности излучения нормализованы)

порошка № 1 представлены на рис. 1, а. Спектр РЛ исходного порошка содержит широкую полосу ЗЛ с максимумом при 513 нм и пик КрЛ при 389 нм. После ТО в вакууме максимум ЗЛ сохраняет свое положение, а ее интенсивность увеличивается примерно в десять раз для ТО при 800 °С и в двадцать раз для ТО при 1050 °С. Интенсивность представленных на рисунке кривых нормирована на единицу. Для обоих порошков, термообработанных на воздухе, максимум ЗЛ смещается в красную область (525 нм), а ее интенсивность примерно в пять раз выше, чем у исходного порошка.

Спектр РЛ порошка № 2 отличается от спектра первого порошка (рис. 1, б): максимум интенсивности ЗЛ находится в области 585 нм, а его КрЛ имеет большую интенсивность, чем у порошка № 1. После ТО в вакууме интенсивность КрЛ значительно возрастает по отношению к ЗЛ. Тем не менее общая светимость порошка существенно не изменяется и остается довольно низкой. Максимум ЗЛ находится на 510 нм. Результат ТО на воздухе совпадает с таковым для порошка № 1: происходит увеличение интенсивности ЗЛ, а ее максимум находится на длине волны 525 нм.

Кривые спада интенсивности РЛ порошка № 1 после различных ТО представлены на рис. 2. Все они имеют сложную структуру, которую можно аппроксими-

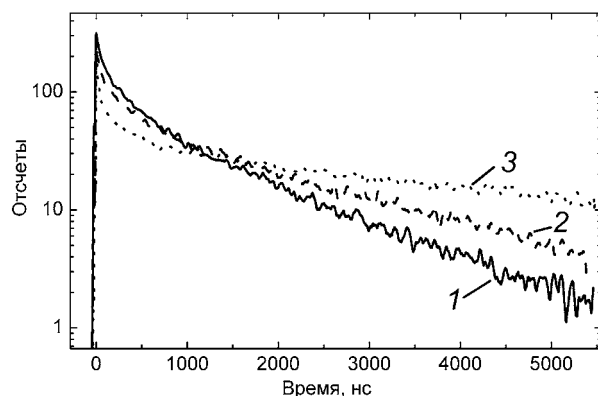


Рис. 2. Кривые спада интенсивности рентгенолюминесценции порошка ZnO (образец № 1) после его термообработки в различных режимах и средах: в вакууме (1, 2) и на воздухе (3). Температуры обработки, °С: 800 (2) и 1050 (1, 3)

ровать несколькими экспоненциальными функциями. Кривые спада для порошков, термически обработанных на воздухе при различных температурах, совпадают. Из рисунка видно, что медленная компонента спада люминесценции порошков, которые прошли ТО в вакууме, ускоряется с увеличением температуры. В кривых спада интенсивности РЛ порошков, термообработанных на воздухе, выделяются три компонента. Времена спада, полученные с помощью аппроксимации тремя экспоненциальными кривыми, составляют 5, 100 – 200 и 4000 – 5000 нс. Кривые спада интенсивности РЛ порошков, термообработанных в вакууме, могли бы быть аппроксимированы с неплохой точностью двумя экспоненциальными спадами, но с учетом предыдущего случая, была выбрана аппроксимация тремя экспоненциальными спадами. Трехкомпонентная аппроксимация дает одинаковые постоянные времени спада для первых двух компонент: 10 – 50, 100 – 200 нс. Медленная компонента отличается для порошков с разной температурой ТО. Для порошка с ТО при 800 °С эта компонента составляет 1600 нс, а для порошка с ТО при 1050 °С она составляет 1100 нс.

Результаты ТО в водородосодержащей атмосфере значительно отличаются для порошков, первоначально прошедших термообработку в вакууме и на воздухе (рис. 3, а). На порошки, которые прошли предварительно ТО в вакууме, термообработка в водородосодержащей среде не оказывает значительного влияния: положение максимума и интенсивность ЗЛ не изменяются. В порошке, термообработанном на воздухе, интенсивность ЗЛ после термообработки в водородосодержащей атмосфере значительно снижается, в то же время относительная интенсивность КрЛ растет.

При сравнении кривых спада интенсивности РЛ образца, который был термообработан в вакууме, до и после термообработки в водородосодержащей атмосфере, видно (рис. 3, б), что кривые имеют одинаковые медленные компоненты и различие в быстрой компоненте, которая тушится под воздействием водорода.

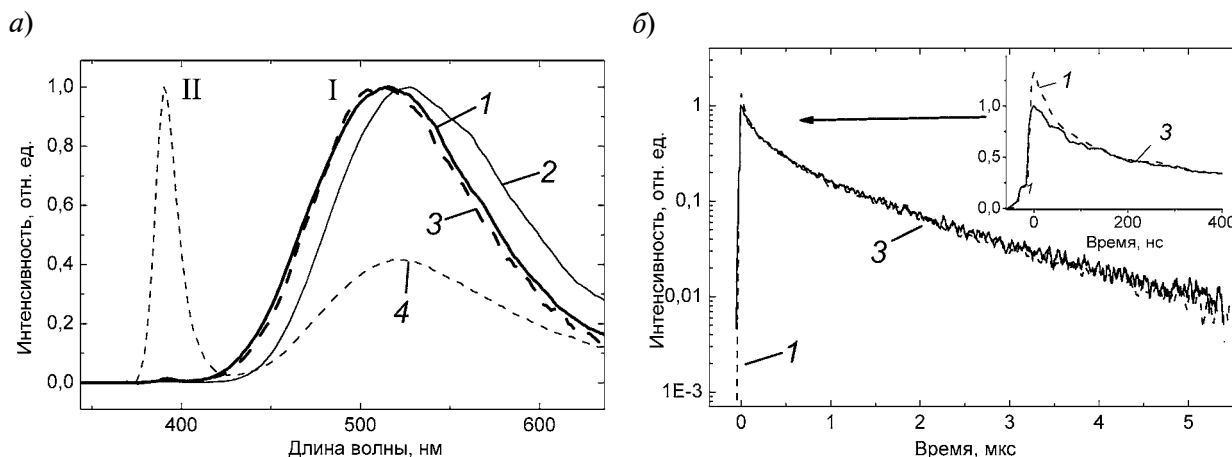


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции (а) и кривая спада ее интенсивности (б) порошка ZnO (образец № 1) после его однократной (1, 2) и двукратной (3, 4) термообработки в различных средах: в вакууме (1) и на воздухе (2) при температуре 1050 °С и в водородосодержащей атмосфере при температуре 800 °С (3, 4) после первой термообработки; I, II – области зеленой и краевой люминесценции соответственно (интенсивности излучения нормализованы)

### Обсуждение экспериментальных результатов

Изменения в спектрах РЛ после воздействия термообработки на образцы оксида цинка можно объяснить, если считать, что ЗЛ с максимумом при 510 – 515 нм связана с вакансиями кислорода, а ЗЛ с максимумом при 520 – 530 нм связана с вакансиями цинка.

Эффект от воздействия термообработки в воздушной среде и вакууме должен быть главным образом вызван созданием собственных дефектов: вакансий цинка и кислорода соответственно. Хотя в оксиде цинка существует большое количество других собственных дефектов, но они имеют достаточно высокую энергию образования [13] и поэтому не могут оказывать заметного влияния на люминесценцию. Исключением является межзельный цинк – дефект, который имеет низкую энергию образования [13] и ведет себя как мелкий донор, поэтому он может принимать участие в процессе переноса энергии.

Термообработка в водородосодержащей атмосфере удаляет избыток кислорода. Расчетами теории функциональной плотности было показано [30], что водород может нейтрализовать вакансии цинка, создавая комплексы  $(V_{Zn} - H_2)^0$ . Также водород может вести себя как мелкий донор.

Термообработка образцов в вакууме создает вакансии кислорода, увеличивая таким образом интенсивность ЗЛ. После этого ТО в водородной атмосфере не может произвести значительного эффекта. Термообработка оксида цинка в воздухе уменьшает число вакансий кислорода и создает вакансии цинка. Энергия образования вакансий цинка выше [20, 31], поэтому ЗЛ имеет меньшую интенсивность. Последующая ТО образцов в водородосодержащей атмосфере уменьшает избыток кислорода и нейтрализует вакансии цинка. В результате интенсивность ЗЛ заметно снижается.

К такому объяснению природы ЗЛ склоняются и авторы работы [15]. Однако такое предположение, во-первых, не было корректно подтверждено прямыми экспериментальными измерениями количества тех или иных дефектов, и, во-вторых, не может объяснить сложные (многокомпонентные) кривые спада интенсивности РЛ. Наличие двух центров люминесценции должно приводить к двухкомпонентным кривым, а в случае, когда один из центров доминирует – к одной постоянной спада. Полученные нами кривые имеют трехкомпонентную сложную структуру. Кроме того, неясно: почему в порошке № 2 ТО в вакууме не приводит к увеличению интенсивности ЗЛ.

Однако можно предложить другое объ-



яснение наблюдаемых результатов. Воздействие термообработки можно связать не с изменением количества вакансий кислорода или цинка, а с ее влиянием на положение уровня Ферми и, как следствие, с изменением зарядового состояния одной и той же вакансии.

Вакуум и водород играют роль восстановительных сред, их участие в процессе термообработки увеличивает количество свободных носителей в зоне проводимости [18]. Термообработка в водородосодержащей атмосфере может создавать большое количество мелких доноров  $H^+$  и увеличивать количество избыточных ионов цинка, которые, занимая межузельные позиции, также служат мелкими донорами [30]. Такой процесс увеличивает количество свободных носителей в зоне проводимости и сдвигает уровень Ферми в направлении зоны проводимости.

Воздух, содержащий кислород, играет роль окислительной среды, его воздействие уменьшает количество свободных носителей в зоне проводимости [18], опуская уровень Ферми к потолку валентной зоны. Различия в поведении спектров РЛ порошков № 1 и № 2 после ТО в вакууме можно объяснить различием в чистоте исходных порошков (в них могут быть донорные или акцепторные примеси).

Это предположение подкрепляется также результатами введения в порошки оксида цинка трехвалентных примесей алюминия и индия [32, 33], которые, являясь

мелкими донорами, увеличивают проводимость и, сдвигая уровень Ферми ближе к валентной зоне, вызывают тушение ЗЛ.

Итак, в работе исследовано влияние термообработки в вакууме, на воздухе и в водородосодержащей атмосфере на спектры и кривые спада интенсивности РЛ порошков оксида цинка. В исследуемых образцах регистрировалась полосы люминесценции с максимумами 515 и 525 нм при их термообработке в вакууме на воздухе, соответственно. Последующий нагрев в водородосодержащей атмосфере не оказывал влияния на образцы, предварительно термообработанные в вакууме. Интенсивность люминесценции порошков, термообработанных на воздухе, значительно снижается после термообработки в водородосодержащей атмосфере. Все порошки имеют сложные кривые спада интенсивности люминесценции, которые удается описать тремя экспонентами. Полученные результаты можно объяснить, прежде всего, созданием вакансий кислорода или цинка, которые являются центрами люминесценции; однако нельзя исключать из рассмотрения эффект, вызываемый смещением уровня Ферми, в результате которого может изменяться зарядовое состояние центров и характер их участия в процессе люминесценции. Совершенно неправильно было бы связывать ЗЛ с каким-то одним простым дефектным центром, например с изолированной вакансией кислорода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neal J.S., DeVito D.M., Armstrong B.L., Mei Hong, Kesanli B., Xiaocheng Yang, Giles N.C., Howe J.Y., Ramey J.O., Wisniewski D.J., Wisniewska M., Munir Z.A., Boatner L.A. Investigation of ZnO-based polycrystalline ceramic scintillators for use as alpha-particle detectors // IEEE Trans. on Nuclear Science. 2009. Vol. 56. P. 892–898.
2. Chaari M., Matoussi A., Fakhfakh Z. Structural and dielectric properties of sintering zinc oxide bulk ceramic // Materials Sciences and Application. 2011. Vol. 2. P. 764–769.
3. Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Straßburg M., Dworzak M., Hübner U., Rodina A.V. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. Vol. 241. P. 231–260.
4. Shan F.K., Liu G.X., Lee W.J., Lee G.H., Kim I.S., Shin B.C. Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 221910.
5. Leiter F.H., Alves H.R., Pfisterer D., Romanov N.G., Hofmann D.M., Meyer B.K. Oxygen vacancies in ZnO // Physica B. 2003. Vol. 340–342. P. 201–204.
6. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO // Phys Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 15019–15027.

7. **Guo B., Qiu Z.R., Wong K.S.** Intensity dependence and transient dynamics of donor–acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. P. 2290.
8. **Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Hoelscher J. E., Sherriff R. E., Harris M. T., Callahan M. J.** Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the  $\Gamma_5$  and  $\Gamma_6$  free excitons in ZnO // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. P. 2152–2153.
9. **Liu M., Kitai A.H., Mascher P.** Point defects and luminescence centers in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese // *J. Luminesc.* 1992. Vol. 54. P. 35–42.
10. **Ozgun U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morko H.** A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 041301.
11. **McCluskey M.D., Jokela S.J.** Defects in ZnO // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. P. 071101.
12. **Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I.** Point defects in ZnO: an approach from first principles // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. Vol. 12. P. 034302.
13. **Janotti A., Van de Walle C.G.** Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Rep. Prog. Phys.* 2009. Vol. 72. P. 126501.
14. **Moe Berseth T., Svenson B.G., Kuznetsov A.Yu., Klason P., Zhao Q.X., Willander M.** Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 262112.
15. **Ton-That C., Weston L., Phillips M. R.** Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 86. P. 115205.
16. **Zhao Q.X., Klason P., Willander M.** Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 211912.
17. **Chen H., Gu S., Tang K., Zhu S., Zhu Z., Ye J., Zhang R., Zheng Y.** Origins of green band emission in high-temperature annealed N-doped ZnO // *J. Luminesc.* 2011. Vol. 131. P. 1189–1192.
18. **Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E.** Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. P. 7983–7990.
19. **Manoranjan Ghosh, Ningthoujam R.S., Vatsa R.K.** Role of ambient air on photoluminescence and electrical conductivity of assembly of ZnO nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. P. 054309.
20. **Janotti A., Van de Walle C.G.** Oxygen vacancies in ZnO // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 122102.
21. **Hausmann A.** Ein «F-Zentrum» als paramagnetischer Donator in Zinkoxid // *Z. Phys.* 1970. Vol. 237. P. 86–97.
22. **Hoffmann K., Hahn D.** Electron spin resonance of lattice defects in zinc oxide // *Phys. Status Solidi a.* 1974. Vol. 24. P. 637–648.
23. **Muller K.A., Schneider J.** Conduction electron spin resonance in group II–VI semiconductors and phosphors // *Phys. Lett.* 1963. Vol. 4. P. 288–291.
24. **Soriano V., Galland D.** Photosensitivity of the EPR spectrum of the  $F^+$  center in ZnO // *Phys. Status Solidi b.* 1976. Vol. 77. P. 739–744.
25. **Smith J.M., Vehse W.E.** ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the  $F^+$  center // *Phys. Lett. A.* 1970. Vol. 31. P. 147–148.
26. **Gonzalez C., Galland D., Herve A.** Interactions hyperfines du centre  $F^+$  dans ZnO // *Phys. Status Solidi b.* 1975. Vol. 72. P. 309–320.
27. **Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A.** The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO // *Phys. Status. Solidi b.* 2001. Vol. 226. No. 1. R4–R5.
28. **Vlasenko L.S., Watkins G.D.** Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 035203.
29. **Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V.** Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants // *IEEE Transactions Nuclear Science.* 2001. Vol. 48. P. 2340–2343.
30. **Lavrov E., Weber J., Borrner F.** Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. P. 165205.
31. **Richard C., Catlow A., Sokol A., Walsh A.** Microscopic origins of electron and hole stability in ZnO // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 3386–3388.
32. **Yanagida T., Fujimoto Y., Yoshikawa A., Yokota Y., Miyamoto M., Sekiwa H., Kobayashi J., Tokutake T., Kamada K., Maeo S.** Scintillation properties of In doped ZnO with different In concentrations // *IEEE Transactions Nuclear Science.* 2010. Vol. 57. P. 1325–1328.
33. **Grigorjeva L., Millers D., Smits K., Monty C., Kouam J., Mir L.** The luminescence properties of ZnO:Al nanopowders obtained by sol-gel, plasma and vaporization-condensation methods // *Solid State Phenomena.* 2007. Vol. 128. P. 135–140.



## REFERENCES

1. Neal J.S., DeVito D.M., Armstrong B.L., Mei Hong, Kesanli B., Xiaocheng Yang, Giles N.C., Howe J.Y., Ramey J.O., Wisniewski D.J., Wisniewska M., Munir Z.A., Boatner L.A. Investigation of ZnO-based polycrystalline ceramic scintillators for use as alpha-particle detectors. *IEEE Trans. on Nuclear Science*, 2009, vol. 56, pp. 892–898.
2. Chaari M., Matoussi A., Fakhfakh Z. Structural and dielectric properties of sintering zinc oxide bulk ceramic. *Materials Sciences and Application*, 2011, vol. 2, pp. 764–769.
3. Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M., Kriegseis W., Forster D., Bertram F., Christen J., Hoffmann A., Straßburg M., Dworzak M., Haboek U., Rodina A.V. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2004, vol. 241, pp. 231–260.
4. Shan F.K., Liu G.X., Lee W.J., Lee G.H., Kim I.S., Shin B.C. Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, p. 221910.
5. Leiter F.H., Alves H.R., Pfisterer D., Romanov N.G., Hofmann D.M., Meyer B.K. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B*, 2003, vol. 340–342, pp. 201–204.
6. Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, p. 15019–15027.
7. Guo B., Qiu Z.R., Wong K.S. Intensity dependence and transient dynamics of donor–acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, p. 2290.
8. Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Hoelscher J.E., Sherriff R.E., Harris M.T., Callahan M.J. Time-resolved photoluminescence lifetime measurements of the  $\Gamma_5$  and  $\Gamma_6$  free excitons in ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 88, pp. 2152–2153.
9. Liu M., Kitai A.H., Mascher P. Point defects and luminescence centers in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J. Luminesc.*, 1992, vol. 54, pp. 35–42.
10. Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoz H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, p. 041301.
11. McCluskey M.D., Jokela S.J. Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2009, vol. 106, p. 071101.
12. Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I. Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, vol. 12, p. 034302.
13. Janotti A., Van de Walle C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 2009, vol. 72, p. 126501.
14. Moe Berseth T., Svenson B.G., Kuznetsov A.Yu., Klason P., Zhao Q. X., Willander M. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, p. 262112.
15. Ton-That C., Weston L., Phillips M.R. Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO. *Phys. Rev. B*, 2012, vol. 86, p. 115205.
16. Zhao Q.X., Klason P., Willander M. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 87, p. 211912.
17. Chen H., Gu S., Tang K., Zhu S., Zhu Z., Ye J., Zhang R., Zheng Y. Origins of green band emission in high-temperature annealed N-doped ZnO. *J. Luminesc.*, 2011, vol. 131, pp. 1189–1192.
18. Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A., Gnade B.E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 7983–7990.
19. Manoranjan Ghosh, Ningthoujam R.S., Vatsa R.K. Role of ambient air on photoluminescence and electrical conductivity of assembly of ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, p. 054309.
20. Janotti A., Van de Walle C.G. Oxygen vacancies in ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 87, p. 122102.
21. Hausmann A. Ein «F-Zentrum» als paramagnetischer Donator in Zinkoxid. *Z. Phys.*, 1970, vol. 237, pp. 86–97.
22. Hoffmann K., Hahn D. Electron spin resonance of lattice defects in zinc oxide. *Phys. Status Solidi a*, 1974, vol. 24, pp. 637–648.
23. Muller K.A., Schneider J. Conduction electron spin resonance in group II–VI semiconductors and phosphors. *Phys. Lett.*, 1963, vol. 4, pp. 288–291.
24. Soriano V., Galland D. Photosensitivity of the EPR spectrum of the  $F^+$  center in ZnO. *Phys. Status Solidi b*, 1976, vol. 77, pp. 739–744.
25. Smith J.M., Vehse W.E. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the  $F^+$  center. *Phys. Lett. A*, 1970, vol. 31, pp. 147–148.
26. Gonzalez C., Galland D., Herve A. Interactions hyperfines du centre  $F^+$  dans ZnO. *Phys. Status Solidi b*, 1975, vol. 72, pp. 309–320.
27. Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A. The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO. *Phys. Status. Solidi b*, 2001, vol. 226, No. 1, R4–R5.
28. Vlasenko L.S., Watkins G.D. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic

sic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation *in situ* at 4.2 K. *Phys. Rev. B*, 2005, vol. 72, p. 035203.

29. **Rodnyi P.A., Mikhlin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V.** Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants. *IEEE Transactions Nuclear Science*, 2001, vol. 48, pp. 2340–2343.

30. **Lavrov E., Weber J., Bornert F.** Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 66, p. 165205.

31. **Richard C., Catlow A., Sokol A., Walsh A.** Mi-

croscopic origins of electron and hole stability in ZnO. *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, pp. 3386–3388.

32. **Yanagida T., Fujimoto Y., Yoshikawa A., Yokota Y., Miyamoto M., Sekiwa H., Kobayashi J., Tokutake T., Kamada K., Maeo S.** Scintillation properties of In doped ZnO with different In concentrations. *IEEE Transactions Nuclear Science*, 2010, vol. 57, pp. 1325–1328.

33. **Grigorjeva L., Millers D., Smits K., Monty C., Kouam J., Mir L.** The luminescence properties of ZnO:Al nanopowders obtained by sol-gel, plasma and vaporization-condensation methods. *Solid State Phenomena*, 2007, vol. 128, pp. 135–140.

---

**РОДНЫЙ Петр Александрович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
piotr\_rodnyi@mail.ru

**ЧЕРНЕНКО Кирилл Александрович** – аспирант кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
nuclearphys@yandex.ru

**КЛИМОВА Ольга Геннадьевна** – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.  
paniolia@list.ru

**ГОРОХОВА Елена Ильинична** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов ООО «НИИТИОМ» Всероссийского научного центра «ГОИ им. С.И.Вавилова»

192171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина 36/1.  
e.gorokhova@rambler.ru