

УДК 621.387.4

Д. т. н. Н. Г. СТАРЖИНСКИЙ, акад. НАНУ Б. В. ГРИНЁВ,
 д. ф.-м. н. В. Д. РЫЖИКОВ, д. ф.-м. н. Ю. В. МАЛЮКИН, А. В. ЖУКОВ,
 к. ф.-м. н. О. Ц. СИДЛЕЦКИЙ, И. М. ЗЕНЯ, А. И. ЛАЛАЯНЦ

Украина, г. Харьков, Институт сцинтилляционных материалов НАНУ

E-mail: ns@isma.kharkov.ua

ШИРОКОЗОННЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

Рассмотрены особенности получения халькогенидных сцинтилляторов (ХС) на основе сульфида и селенида цинка. Исследования показали, что полученные сцинтилляторы обладают высоким световыходом, низким послесвечением, малым временем высвечивания, низким значением эффективного атомного номера ($Z_{эфф}=26-33$), большой шириной запрещенной зоны ($E_g=2,8-3,6$ эВ), высокой термостабильностью выходных параметров. Показана перспективность их применения в различных устройствах современного радиационного приборостроения.

Ключевые слова: кристаллы $A^{II}B^{VI}$ -соединений, сульфид цинка, сцинтилляционные характеристики, центры люминесценции, халькогенидные сцинтилляторы.

Для систем мультэнергетической цифровой рентгеновской радиографии (МЦРР) необходимы материалы со следующими характеристиками: высокий световыход, быстрая кинетика высвечивания, низкий уровень запаса энергии, высокая климатическая и радиационная стабильность выходных параметров, а также оптимальное, в зависимости от функциональных особенностей детектирующего тракта, значение эффективного атомного номера $Z_{эфф}$ [1]. Среди лучших материалов для применения в МЦРР, особенно в низкоэнергетической системе детектирования, можно выделить халькогенидные сцинтилляторы (ХС) на основе селенида цинка, легированные изovalентными примесями ($ZnSe(Te)$, $ZnSe(Cd, Te)$) [2, 3]. Сцинтилляторы этого типа имеют максимум эмиссии в области длины волны излучения 630–640 нм, световыход, сравнимый со световыходом кристалла $CsI(Tl)$, уровень послесвечения $\eta > 0,05\%$. Однако известные сцинтилляционные материалы на основе селенида цинка обладают рядом свойств, которые не в полной мере отвечают предъявляемым требованиям: низкой температурной стабильностью световыхода, большим временем высвечивания, высоким самопоглощением собственного излучения и др. [4, 5].

Одним из путей улучшения выходных параметров ХС на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ является использование сульфида цинка в качестве кристалла-матрицы, а также в качестве активирующей примеси в ХС на основе $ZnSe(\Sigma X)$, где ΣX — изovalентные примеси [6, 7]. Это обусловлено тем, что ZnS имеет более высокую прозрачность к собственному излучению, чем $ZnSe$, самое низкое значение эффективного атомного номера среди соединений $A^{II}B^{VI}$ ($Z_{эфф}=24$) и наибольшую

ширину запрещенной зоны ($E_g \approx 3,6$ эВ). То есть можно предположить, что сцинтилляционные материалы, содержащие сульфид цинка, могут быть во многом лишены недостатков ХС типа $ZnSe(Te)$, и поэтому их создание и исследование является весьма перспективным направлением в области сцинтилляционного материаловедения.

В настоящей работе рассмотрены методы получения новых ХС на основе твердых растворов $ZnS-ZnSe$ и $ZnSe-ZnS$, изучены их основные физико-химические, оптические и сцинтилляционные характеристики.

Получение сцинтилляционных материалов

Кристаллы выращивались методом Бриджмена—Стокбаргера в графитовых тиглях под давлением инертного газа (Ar , $P=10^7-10^9$ Па) при температуре роста $T_{рост}=1600-1800$ К; скорость протяжки тигля через зону максимального температурного градиента составляла $v=5-7$ мм/ч. Для кристаллов $ZnS(\Sigma X)$ исходная шихта проходила предварительную очистку в восстановительной атмосфере. Молярная доля активирующей примеси Se в кристаллах $ZnS(Se, Al)$ составляла 10–50%, концентрация примеси S в кристаллах $ZnSe(S)$, $ZnSe(S, Al)$ — 3–5%, примеси Al — $1 \cdot 10^{-1}-1 \cdot 10^{-3}\%$, прочих примесей — не более $3 \cdot 10^{-5}\%$. Для окончательного формирования излучательных центров, а также для подавления безызлучательных каналов релаксации возбужденных носителей заряда часть кристаллов ($ZnSe(S)$, $ZnS(Se)$) отжигалась в парах цинка ($T=1300$ К, $P=5 \cdot 10^7$ Па, время отжига 24–48 ч). Кристаллы типа $ZnS(Te)$ проходили термообработку в атмосфере Ar ($T=1300$ К в течение 24–72 ч) [7]. Размеры образцов составляли $10 \times 10 \times 1$ и $10 \times 10 \times 2$ мм.

Оборудование для исследований

Оптические и люминесцентные характеристики изучали с помощью спектрально-измерительного комплекса КСВУ-2 с монохроматором МДР-23 и фотоприемником ФЭУ-62. В качестве источника возбуждающего излучения использовали рентгеновский аппарат РЕЙС-И ($U_a=45$ кВ, $i_a=25$ мкА). При измерениях температурных зависимостей световыхыхода использовался азотный криостат с блоком регулировки температуры РП1-16А. Измерения относительного световыхода $S_{отн}$ проводили с использованием рентгеновского источника ИРИ (100 кВ, 1 мА), вольтметра В7-35 и Si-фотодиода ФД-288, в качестве эталона сцинтиллятора использовали кристалл $CdWO_4$ (CWO). Время высвечивания τ измеряли с помощью цифрового осциллографа RIGOL DS1302CA, фотоприемника ФЭУ-35А и импульсного рентгеновского источника МИРА-2Д (200 кВ, длительность импульса 10 нс). Уровень послесвечения η измеряли с помощью измерительно-вычислительного комплекса RAPAN 200/100.

Исследование характеристик

Основные характеристики ХС представлены в **таблице**, где для сравнения приведены выходные параметры типичного оксидного сцинтиллятора CWO.

У ХС на основе твердых растворов $ZnS-ZnSe$ эффективный атомный номер $Z_{эфф}=26$, что позволяет создавать детекторы для низкоэнергетической подсистемы МЦРР с улучшенным разделением по плотности исследуемых объектов по сравнению с ХС на основе $ZnSe(\Sigma X)$, у которых $Z_{эфф}=33$.

Высокий световыход полученных материалов, сравнимый с $S_{отн}$ одного из лучших ХС — $ZnSe(Te)$, в совокупности с низким значением $Z_{эфф}$ позволяет без потери разрешения значительно снизить дозовые радиационные нагрузки как на объект, так и на обслуживающий персонал.

В ходе отжига в парах Zn происходит подавление безызлучательных каналов релаксации, в результате чего после отжига уровень послесвечения снижается на 1–2 порядка. Отжиг в парах Zn является необходимым этапом при получении материалов типа $ZnSe(Te)$, $ZnSe(S)$, $ZnS(Te)$ и $ZnS(Se)$.

Основные характеристики халькогенидных сцинтилляторов

Кристалл	$Z_{эфф}$	$S_{отн}$	η через 20 мс, %	τ , мкс	λ_{max} , нм
$ZnSe(Te)$	33	1,7–2,5	0,05	30–120	630–640
$ZnS(Te)$	26	0,9–1,2	≤ 2	0,2–0,3	420/570
$ZnS(Se)$	26	1,4–1,6	0,05	0,1–0,2	575–580
$ZnSe(S)$	33	1,3–1,9	$<0,01$	1–5	590–600
$ZnSe(S,Al)$	33	1,7–2,4	$<0,05$	0,9–2,5	610–620
$ZnS(Se,Al)$	26	1,2–2,1	$<0,04$	0,2–0,3	490–600
CWO	66	1	$<0,005$	20	490

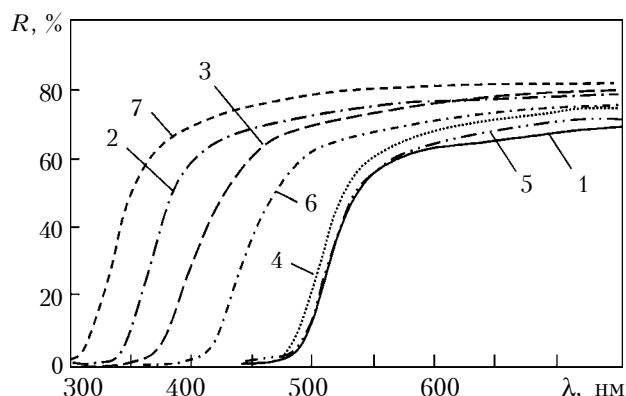


Рис. 1. Спектры оптического пропускания различных ХС:

1 — $ZnSe(Te)$; 2 — $ZnS(Te)$; 3 — $ZnS(Se)$; 4 — $ZnSe(S)$; 5 — $ZnSe(S, Al)$; 6 — $ZnS(Se, Al)$; 7 — ZnS

Введение в исходную шихту неизовалентной донорной примеси типа Al приводит к образованию дополнительных свободных носителей заряда (двухвалентные атомы Zn^{2+} замещаются трехвалентными атомами Al_{Zn}), которые могут заполнять ловушки, тем самым снижая уровень послесвечения ХС типа $ZnSe(S, Al)$. Такое легирование позволяет исключить из процесса получения ХС дополнительный энергоемкий этап — послеростовой отжиг в парах Zn.

Сцинтилляторы $ZnS(\Sigma X)$ обладают высоким оптическим пропусканием ($R=75-80\%$), близким к значению для нелегированного ZnS (рис. 1, кривые 2, 3, 6). Край поглощения смещен в коротковолновую область, что связано со значительной разницей в значениях ширины запрещенной зоны $ZnS(\Sigma X)$ ($E_g=3,6$ эВ) и $ZnSe(\Sigma X)$ ($E_g=2,8$ эВ). Значение оптического пропускания сцинтилляторов $ZnSe(S)$ и $ZnSe(S, Al)$ на 5–10% выше, чем у $ZnSe(Te)$ ($R=60-65\%$). Введение серы в кристаллы $ZnSe$, в отличие от активирующей примеси Te, приводит к улучшению оптического пропускания в области их собственного излучения. Высокая оптическая прозрачность кристаллов типа $ZnS(\Sigma X)$ позволяет увеличивать размеры сцинтилляционных элементов и существенно расширить область их практического применения.

Спектры излучения всех ХС, кроме $ZnS(Te)$ ($\lambda_{max1}=420$ нм, $\lambda_{max2}=570$ нм) и оксидного сцинтиллятора CWO ($\lambda_{max}=490$ нм), находится в красной области спектра ($\lambda_{max}=580-640$ нм) (рис. 2). Для кристалла $ZnS(Se)$ наблюдается существенное смещение максимума спектра излучения в красную область после отжига в парах Zn — с 520 до 575–580 нм. Следует отметить, что смещенный в красную область спектр излучения большинства ХС существенно улучшает спек-

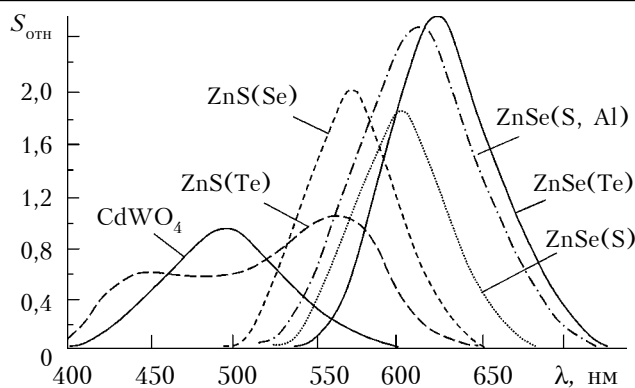


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции ХС

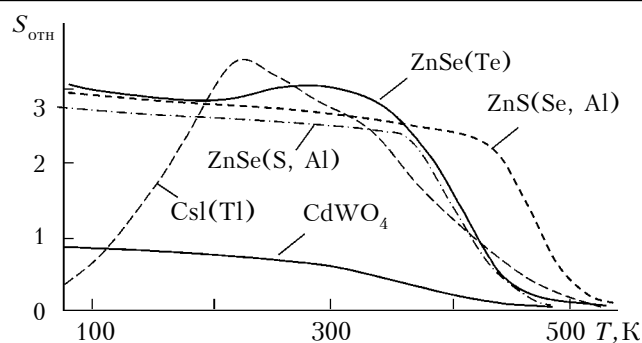


Рис. 3. Зависимость световыхода различных ХС от температуры

тральное согласование с Si-фотодиодами, повышая тем самым радиационную чувствительность детекторов типа «сцинтиллятор — фотодиод».

Время высвечивания τ кристаллов типа ZnSe(S) на порядок, а ZnS(Se) на два порядка меньше, чем у кристаллов ZnSe(Te). Это может быть связано с тем, что примесные атомы S и Se в отличие от атомов Te не являются изовалентными центрами промежуточного захвата носителей заряда [8]. Такие особенности кинетики высвечивания ХС на основе ZnS позволяют создавать детектирующие тракты с повышенным быстродействием и пространственно-временным разрешением, работающие в режиме реального времени.

Исследования температурных зависимостей показали, что материалы типа ZnS(Σ X) имеют более высокую температурную стабильность параметров, чем материалы на основе селенида цинка, а также CWO и CsI(Tl). Отклонение величины световыхода при увеличении температуры T в диапазоне от 80 до 450 K для материала ZnS(Se, Al) не превышает 5–8% (рис. 3). Термогашение люминесценции для кристаллов типа ZnS(Se, Al) происходит в области 450–500 K, что позволяет создавать на их основе более термоустойчивые сцинтилляторы, чем на основе кристаллов ZnSe(Te), а также оксидных и щелочно-галоидных сцинтилляторов.

Известно, что для кристаллов ZnSe(Te) центрами свечения являются термодинамически стабильные комплексы типа $\text{Te}_{\text{Se}}\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot-}$, для кристаллов ZnSe(O) — $\text{O}_{\text{Se}}\text{Zn}_i\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot-}$ [8–10]. Как показано в [11, 12], атомы S и Se являются кислородоподобными примесями для кристаллов селенида и сульфида цинка соответственно. Можно предположить, что центры свечения для кристаллов типа ZnSe(S) представляют собой комплексы $\text{S}_{\text{Se}}\text{Zn}_i\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot-}$, а для кристаллов типа ZnS(Se) — комплексы $\text{Se}_{\text{S}}\text{Zn}_i\text{V}_{\text{Zn}}^{\cdot-}$. Термодинамические расчеты показывают возможность образования стабильных триплетов такого типа в ХС [13].

Наблюдаемое увеличение прозрачности и термостабильности параметров кристаллов ХС ZnS(Σ X) по сравнению с легированными кристаллами селенида цинка можно объяснить следующим. Ширина запрещенной зоны ZnS(Σ X) заметно больше, чем у ZnSe(Σ X) — соответственно, 3,6 и 2,8 эВ (рис. 4). При примерно одинаковой энергии излучаемых фотонов этих кристаллов ($h\nu \approx 2$ эВ, излучательные переходы «зона проводимости — центр свечения А») энергия активации термогашения люминесценции для ZnS(Σ X) E_{a2} на 0,8 эВ больше, чем E_{a1} для ZnSe(Σ X). Поэтому термоионизация центров свечения в ХС на основе ZnS(Σ X) происходит при температуре на 70–80 K выше, чем в ХС на основе ZnSe.

Кроме того, максимум спектра излучения ХС типа ZnS(Σ X) находится дальше от края поглощения, чем для ZnSe(Σ X), что обуславливает их разницу в прозрачности для собственного излучения.

Выводы

В результате исследования свойств новых сцинтилляционных материалов типа ZnS(Se, Al) и ZnSe(S, Al) установлено, что они обладают рядом преимуществ перед существующими оксидными, щелочно-галоидными и халькогенидными сцинтилляторами. Они позволяют существенно увеличить быстродействие систем мультиспектральной

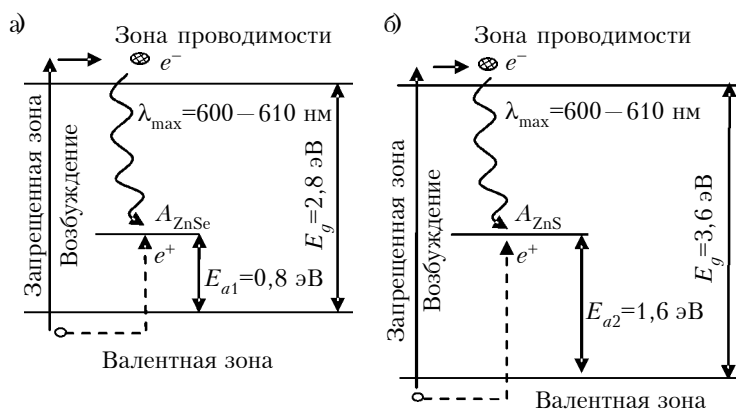


Рис. 4. Энергетическая структура излучательных процессов в ХС на основе ZnSe (а) и ZnS (б)

тической цифровой рентгеновской радиографии и других радиационно-чувствительных устройств. Низкое значение эффективного атомного номера $Z_{\text{эфф}}$ у таких материалов позволяет получать детальную информацию от объектов с низкой плотностью, высокая термостабильность выходных параметров повышает эксплуатационную надежность систем радиографии и достоверность получаемых результатов, а высокий световыход позволяет снизить радиационную нагрузку на изучаемый объект и обслуживающий персонал.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Гринёв Б. В., Рыжиков В. Д., Семиноженко В. П. Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе. — Киев: Наукова думка, 2007. [Grinyov B. V., Ryzhikov V. D., Seminozhenko V. P. Stsintillyatsionnye detektory i sistemy kontrolya radiatsii na ikh osnove. Kiev. Naukova Dumka. 2007]
2. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K., Gal'chinskii L. Absolute light yield of ZnSe(Te) and ZnSe(Te, O) scintillators // Functional Materials. — 2002. — Vol. 9, N 1. — P. 135–138.
3. Пат. 74998 Украины. Способ получения сцинтилляционного материала на основе активированного селенида цинка / Н. Г. Старжинский, Б. В. Гринёв, К. А. Катрунов и др. — 2006. — Бюл. № 2. [Pat. 74998 Ukrainy. N. G. Starzhinskii, B. V. Grinyov, K. A. Katrunov i dr. 2006. Bull. N 2]
4. Starzhinskiy N., Grinyov B., Zhenya I. et al. New trends in development of $A^{II}B^{VI}$ -based scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2008. — Vol. 55, N 3. — P. 1542–1546.
5. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K., Gal'chinskii L. Absolute light yield of ZnSe(Te) and ZnSe(Te, O) scintillators // Functional Materials. — 2002. — Vol. 9, N 1. — P. 135–138.
6. Старжинский Н. Г., Жуков А. В., Рыжиков В. Д. и др. Перспективные разработки сцинтилляторов на основе широкозонных бинарных полупроводниковых материалов // Тр. Междунар. конфер. студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «Эврика-2012». Украина, г. Львов. — 2012. — С. 2. [Starzhinskii N. G., Zhukov A. V., Ryzhikov V. D. i dr. // Tr. Mezhdunar. konfer. studentov i molodykh uchenykh po teoreticheskoi i eksperimental'noi fizike "Evrika-2012". Ukraine, L'vov. 2012. P. 2]
7. Катрунов К. А., Лалайяц А. И., Гальчинецкий Л. П. и др. Эффективные сцинтилляционные материалы на основе твердых растворов $ZnS_{1-x}Te_x$ и перспективы их применения // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2011. — № 1–2. — С. 60–64. [Katrunov K. A., Lalayants A. I., Gal'chinskii L. P. i dr. // Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparatyre. 2011. N 2. P. 60]
8. Старжинский Н. Г., Гринёв Б. В., Гальчинецкий Л. П., Рыжиков В. Д. Сцинтилляторы на основе соединений $A^{II}B^{VI}$. Получение, свойства и особенности применения. — Харьков: Институт монокристаллов, 2007. [Starzhinskii N. G., Grinyov B. V., Gal'chinskii L. P., Ryzhikov V. D. Stsintillyatory na osnove soedinenii $A^{II}B^{VI}$. Poluchenie, svoystva i osobennosti primeneniya. Khar'kov. Institut monokristallov. 2007]
9. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinskii L. P. et al. The role of oxygen in formation of radiative recombination centers in $ZnSe_{1-x}Te_x$ crystals // International Journal of Inorganic Materials. — 2001. — Vol. 8, N 3. — P. 1227–1229.
10. Ryzhikov V., Gashin P., Starzhinskiy N. et al. Luminescence properties of isovalently doped ZnSe crystals // Functional Materials. — 2003. — Vol. 10, N 2. — P. 207–210.
11. Koshkin V. M., Zazunov A. L., Ryzhikov V. D. et al. Thermodynamic and radiation peculiarities of isovalently doped semiconductor compounds // Book of Abstracts of 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. — Canada, Halifax. — 2000. — P. 38.
12. Koshkin V. M., Dulfan A. Ya., Ganina N. V. et al. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in ZnSe semiconductor // Functional Materials. — 2002. — Vol. 9, N 3. — P. 438–441.
13. Атрощенко Л. В., Гринёв Б. В., Рыжиков В. Д. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. — Киев: Наукова думка, 1998. [Atroshchenko L. V., Grinyov B. V., Ryzhikov V. D. i dr. Kristally stsintillyatorov i detektory ioniziruyushchikh izluchenii na ikh osnove. Kiev. Naukova dumka. 1998]

Дата поступления рукописи
в редакцию 05.06 2012 г.

Starzhinskiy N. G., Grinyov B. V., Ryzhikov V. D., Maliykin Yu. V., Zhukov A. V., Sidletskiy O. Ts., Zhenya I. M., Lalayants A. I. **Wide-band chalcogenide scintillators on the basis of $A^{II}B^{VI}$ compounds.**

Keywords: crystals of $A^{II}B^{VI}$ compounds, zinc sulfide, scintillation characteristics, luminescence centers, chalcogenide scintillators.

The formation characteristics of chalcogenide scintillators (CS) based on zinc sulfide and selenide are considered. The research has shown that such scintillators have high specific light yield, low afterglow level, short luminescence time, low value of the effective atomic number ($Z_{\text{eff}}=26-33$), large band gap ($E_g=2,8-3,6$ eV), high thermal stability of output parameters. The prospects of use of such scintillators in various devices of modern radiation instrumentation has been shown.

Ukraine, Kharkov, Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine.

Старжинський М. Г., Гриньов Б. В., Рижиков В. Д., Малюкін Ю. В., Жуков А. В., Сідлецький О. Ц., Зеня І. М., Лалайяц А. І. **Широкозонні халькогенідні сцинтилятори на основі сполук $A^{II}B^{VI}$.**

Ключові слова: кристали $A^{II}B^{VI}$ -сполук, сульфід цинку, сцинтиляційні характеристики, центри люмінесценції, халькогенідні сцинтилятори.

Розглянуто особливості отримання халькогенідних сцинтиляторів на основі сульфідів та селенідів цинку. Дослідження показали, що отримані сцинтилятори мають високий світловихід, низьке післясвітіння, малий термін висвічування, низьке значення ефективного атомного номеру ($Z_{\text{эфф}}=26-33$), велику ширину забороненої зони ($E_g=2,8-3,6$ eV), високу термостабільність вихідних параметрів. Показано перспективність їх використання у різних приладах сучасного радіаційного приладобудування.

Україна, м. Харків, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАНУ.