

О. Г. ТРУБАЕВА¹, М. А. ЧАЙКА², О. В. ЗЕЛЕНСКАЯ¹,
А. И. ЛАЛАЯНЦ¹, к. т. н. С. Н. ГАЛКИН¹

Украина, г. Харьков, ¹Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины;
Польша, г. Варшава, ²Институт физики ПАН

E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Сцинтилляторы на основе $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ являются перспективными люминесцентными материалами для рентгеновских и гамма-детекторов. В работе исследовано влияние содержания серы на основные свойства объемных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, выращенных методом Бриджмена — Стокбаргера, с различным содержанием компонентов ($x = 0,07–0,39$) и установлено, что интенсивность спектров рентгенолюминесценции максимальна при $x = 0,22$. Также показано, что по сравнению с коммерческими кристаллами $\text{ZnSe}(\text{Te})$ и $\text{ZnSe}(\text{Al})$ смешанные кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ обладают более высоким световыходом и лучшей термической стабильностью.

Ключевые слова: смешанные кристаллы, $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, детектор излучения, сцинтиллятор, рентгенолюминесценция.

Халькогенидные сцинтилляторы на основе селенида цинка широко используются во многих областях радиационного приборостроения (дозиметрия, неразрушающий контроль, интроскопия и др.) [1–5]. Однако с развитием технологий ужесточаются требования, предъявляемые к таким материалам. На данный момент нет идеальных сцинтилляторов, которые подходили бы для решения всех проблем радиационной физики, а наиболее распространенные в настоящее время сцинтилляционные материалы имеют недостатки, существенно ограничивающие область их использования. В частности, у кристаллов чистого ZnSe низкий световыход, в кристаллах $\text{ZnSe}(\text{Te})$ плохая кинетика люминесценции, а для $\text{ZnSe}(\text{Al})$ характерен высокий коэффициент термогашения [6].

К кристаллам для сцинтилляционных детекторов выдвигается ряд требований, а именно: они должны обладать высоким оптическим качеством, иметь достаточно большие размеры, быть прозрачными для собственной длины волны излучения, преобразовывать энергию рентгеновского или γ -луча в оптические фотоны с высокой сцинтилляционной эффективностью, послесвечение должно быть коротким, а световыход высоким.

С этой точки зрения, среди различных соединений A^2B^6 особый интерес могут представлять смешанные кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, поскольку такая система имеет неограниченную взаимную растворимость, т. е. существует возможность создавать материал с любым содержанием

компонентов [7], а за счет увеличения ширины запрещенной зоны можно значительно поднять температуру тушения [8].

Смешанным кристаллам $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ посвящено много публикаций, но в большинстве из них описаны кристаллы, выращенные из паровой фазы, и лишь в немногих — кристаллы, полученные методом выращивания из расплава [7–11]. Однако именно методы направленной кристаллизации позволяют создавать кристаллы $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ достаточно больших размеров, пригодные, как уже отмечалось, для создания детекторов частиц высокой энергии. Соответственно, практически нет данных о свойствах объемных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, как и доказательств их преимуществ над классическими сцинтилляторами ZnSe , $\text{ZnSe}(\text{Al})$ и $\text{ZnSe}(\text{Te})$, которые применяются в качестве рентгеновских и γ -детекторов.

В данной работе исследовано влияние концентрации серы на структурные, оптические, люминесцентные свойства объемных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и проведено сравнение их свойств со свойствами кристаллов ZnSe , $\text{ZnSe}(\text{Al})$, $\text{ZnSe}(\text{Te})$.

Образцы для исследований

Выращивание образцов смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ для исследований проводили из шихты шести составов: при $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$. Для удаления кислородных примесей шихту перед выращиванием прокаливали при $T = 1220$ К в течение 5 ч в атмосфере водорода в кварцевом тигле. Рост осуществляли

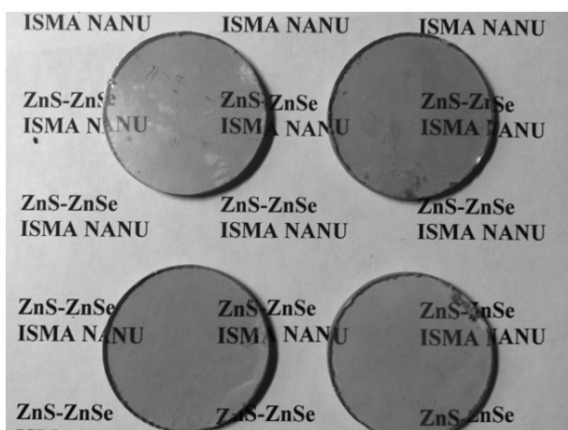


Рис. 1. Образцы кристаллов ZnS_xSe_{1-x} после полировки

методом Бриджмена — Стокбаргера в графитовых тиглях диаметром 25 мм под давлением инертного газа (Ar , $P_{Ar} = 10^7 - 10^9$ Па), скорость протяжки тигля через зону кристаллизации составляла 7 мм/ч, температуру нагревателя устанавливали от 1870 до 2000 К в зависимости от состава исходной шихты. Выращенные кристаллы с номинальным составом, соответствующим указанным значениям x , отжигали в парах цинка ($T = 1223$ К, $P_{Zn} = 5 \cdot 10^7$ Па, $t = 48$ ч), который использовался для окончательного образования люминесцентных центров, а также для подавления безызлучательных релаксационных каналов, возбуждаемых носителями заряда [11, 12]. После отжига кристаллы разрезали перпендикулярно направлению роста, проводили шлифовку и полировку алмазным порошком и получали образцы для исследований в форме таблеток диаметром 25 мм и толщиной 4 мм (рис. 1).

Кристаллы $ZnSe$, $ZnSe(Al)$ и $ZnSe(Te)$ выращивали в аналогичных условиях, более подробно описанных в [11, 12].

Для определения содержания катионных примесей был проведен химический анализ, который также позволил определить фактический состав образцов (табл. 1).

Методы исследований

Спектры рентгенолюминесценции регистрировали с применением спектрофотометрического комплекса КСВУ-23. В качестве источника рентгеновского излучения использовали рентгеновский аппарат РЕИС-И (Cu , $U = 10 - 45$ кВ).

Измерение уровня послесвечения и абсолютного светового выхода выполняли с использованием рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом и кремниевым фотодиодом PD-24 Smiths Heimann AMS-1 с последующей автоматической математической обработкой данных.

Спектры пропускания измеряли на однолучевом спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240. Структурные рентгеновские дифракционные измерения проводили с помощью излучения $Cu K\alpha_1$ с использованием порошкового дифрактометра Брэгга — Брентано (X'Pert Pro Alpha1MPD от Philips/PANalytical), оснащенного монохроматором Джоанссона с падающим лучом $Ge(111)$ и детектором полосы.

Относительный световой выход кристаллов определяли с помощью спектрофотометра Smiths Heimann AMS-1 спектрометрическим методом с использованием источников γ -квантов, таких как ^{123}Cs (с энергией $E_\gamma = 662$ кэВ) и ^{241}Am ($E_\gamma = 59,5$ кэВ), при рабочей температуре 294 К. В качестве фотоприемника использовали фотоумножитель (PMT) типа R1307, ГОСТ 17038.2-79 [13].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифракция

Сначала образцы ZnS_xSe_{1-x} были исследованы методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты показали отсутствие посторонних фаз. Приближение Ритвельда не удалось вычислить из-за предпочтительной ориентации кристаллитов. Приведенные в табл. 1 значения постоянной решетки исследованных образцов указывают на высокие структурные свойства объемных кристаллов ZnS_xSe_{1-x} .

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов кристаллов ZnS_xSe_{1-x}

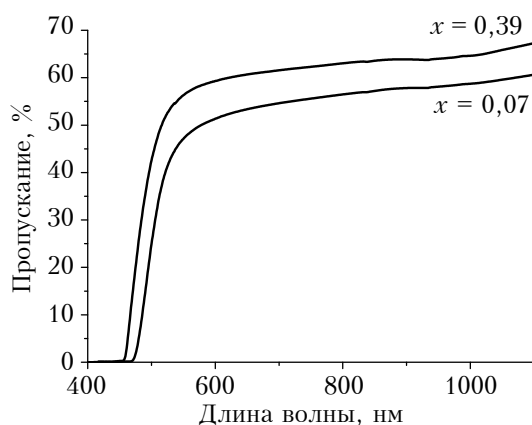
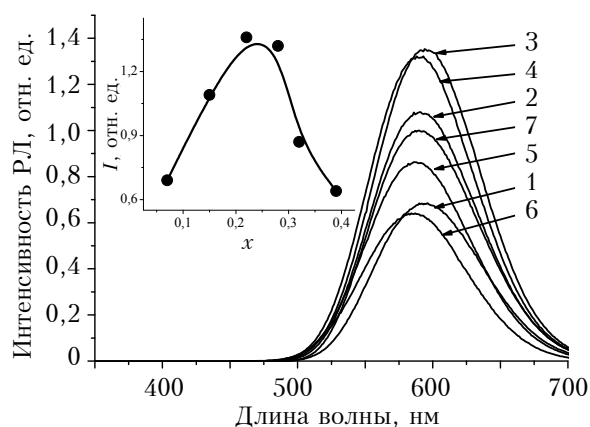
Номер образца	1	2	3	4	5	6
Номинальный состав	$ZnS_{0,05}Se_{0,95}$	$ZnS_{0,1}Se_{0,9}$	$ZnS_{0,15}Se_{0,85}$	$ZnS_{0,2}Se_{0,8}$	$ZnS_{0,25}Se_{0,75}$	$ZnS_{0,3}Se_{0,7}$
Фактический состав	$ZnS_{0,07}Se_{0,93}$	$ZnS_{0,15}Se_{0,85}$	$ZnS_{0,22}Se_{0,78}$	$ZnS_{0,28}Se_{0,72}$	$ZnS_{0,32}Se_{0,68}$	$ZnS_{0,39}Se_{0,61}$
Постоянная решетки, нм	0,566550	0,566427	0,56277	0,56164	0,56029	0,55913

Спектры пропускания

Оптические исследования проводились при комнатной температуре. Как видно из рис. 2, пропускание смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ различного состава ($x = 0,07 - 0,39$) находится в диапазоне 61–67% при $\gamma = 1100$ нм. Это указывает на высокое оптическое качество кристаллов.

Рентгенолюминесценция

Генерация света в кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ при преобразовании энергии рентгеновских или γ -квантов происходит на структуре дефектов, которые можно идентифицировать с помощью рентгенолюминесценции. На нормализованных спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) исследованных образцов кристаллов, показанных на рис. 3, наблюдается широкая полоса с максимумом от 591 до 584 нм. Здесь видно, что увеличение концентрации серы приводит к сдвигу максимума полосы люминесценции в коротковолновую область, что связано с увеличением ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации серы [14].

Рис. 2. Пропускание кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ Рис. 3. Нормализованные спектры рентгенолюминесценции и зависимость интенсивности полосы люминесценции от состава кристалла $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ (на вставке), полученные для образцов 1–6

Положение полос рентгенолюминесценции кристаллов ZnSe(Al) и $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ совпадает и соответствует свечению тройного комплекса $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i\text{O}_{\text{Se}}$, а следовательно механизм радиационных переходов этих кристаллов идентичен [15–17]. Нормализованная интенсивность рентгенолюминесценции возрастает с увеличением концентрации серы и достигает максимума для образца 3 состава $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$ (см. вставку на рис. 3) за счет образования в этих кристаллах оптимального количества тройных комплексов $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i\text{O}_{\text{Se}}$. Дальнейшее увеличение содержания серы приводит к снижению интенсивности рентгенолюминесценции из-за увеличения количества дефектов в кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Световыход

Световыход является одной из важных характеристик сцинтиллятора, которая определяет качество детектора, поэтому его измеряли двумя методами: при возбуждении рентгеновским излучением и спектрометрическим методом.

При возбуждении рентгеновским излучением величина светового выхода объемных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ практически всех составов была не ниже и даже выше, чем у кристаллов ZnSe(Te) (табл. 2). Например, для образца $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$ эта разница составляет более чем 1,5 раза.

Наряду со световыходом, было измерено также послесвечение, поскольку этот параметр определяет не только инерционность сцинтиллятора, но и динамический диапазон записанных сигналов. Послесвечение смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ составляло около 0,02% через 15 мс, за исключением образца 6, и было достаточно

Таблица 2
Относительный световой выход кристаллов при возбуждении рентгеновским излучением*

Образец	$C_{\text{отн ZnSe(Te)}}$, %	Послесвечение, %, через		
		5 мс	15 мс	25 мс
1, $\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$	98	0,24	<0,02	<0,02
2, $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$	84	0,15		
3, $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$	159	0,40		
4, $\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$	122	0,54		
5, $\text{ZnS}_{0,32}\text{Se}_{0,68}$	103	0,37		
6, $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$	136	0,46	0,07	
ZnSe(Te)	100	0,30	0,17	
ZnSe(Al)	95	0,40	<0,02	
ZnS	75	58,04	39,74	31,77

* $C_{\text{отн ZnSe(Te)}}$ — световыход кристалла, приведенный к световыходу ZnSe(Te)

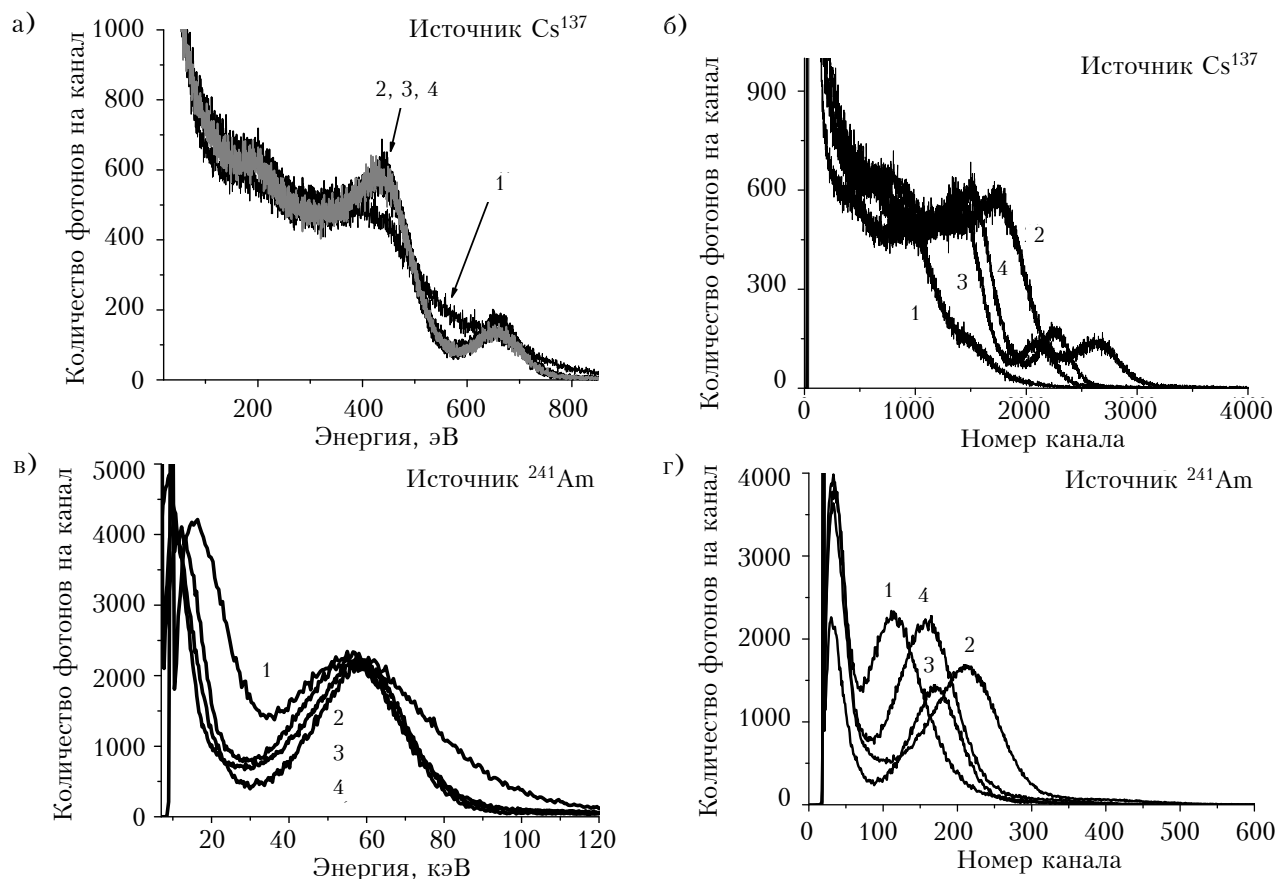


Рис. 4. Амплитудные спектры, полученные при измерениях с использованием источников ^{137}Cs (а, б) и ^{241}Am (в, г), четырех образцов кристаллов (а и в – энергетические спектры):

1 – $\text{ZnS}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$; 2 – $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$; 3 – $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$; 4 – $\text{ZnS}_{0,28}\text{Se}_{0,72}$

коротким по сравнению с послесвечением известных люминесцентных материалов, таких как ZnS (см. табл. 2), CsI (Tl) , $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$ [18–20].

Измерения световых спектров с использованием источников ^{241}Am и ^{137}Cs . Как видно из рис. 4, а, после возбуждения ^{137}Cs кристалла $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$ амплитуда пиков, соответствующих энергии 662 кэВ, невелика вследствие малого эффективного атомного номера данного сцинтиллятора [18, 19]. При измерениях с ^{241}Am наблюдается удовлетворительное разрешение (рис. 4, в) как для энергии

59,5 кэВ, так и для 16,7 кэВ, что подтверждает высокую эффективность регистрации данными сцинтилляторами низкоэнергетических квантов. Энергетическое положение пиков для обоих источников облучения (рис. 4, б, г) свидетельствует о большем световых выходе смешанных кристаллов $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$, чем кристалла ZnSe(Al) : на 116,6% при измерениях с ^{137}Cs и на 130% при измерениях с ^{241}Am . Спектроскопические параметры кристаллов $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ и $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$ хуже, чем $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$, как и при возбуждении рентгеновским излучением (см. табл. 3)

Таблица 3

Относительный световой выход кристаллов, измеренный в спектрометрическом режиме*

Образец	^{137}Cs , $E_\gamma = 662$ кэВ		^{241}Am , $E_\gamma = 59,5$ кэВ	
	E , кэВ	$C_{\text{отн ZnSe(Al)}}$, %	E , кэВ	$C_{\text{отн ZnSe(Al)}}$, %
ZnSe(Al)	649	100	47	100,0
2, $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$	443	68,3	33	70,7
3, $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$	756	116,6	61	129,9
6, $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$	606	93,4	46	98,8

* $C_{\text{отн ZnSe(Al)}}$ — световой выход кристалла, приведенный к световыходу ZnSe(Al)

Температурная зависимость световыхода

Увеличение концентрации серы в кристаллах $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ приводит к увеличению термической стабильности за счет увеличения ширины запрещенной зоны. Из рис. 5 видно, что при изменении температуры от 20 до 100°C падение световыхода кристаллов $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$ и $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$ меньше, чем коммерческих сцинтилляторов $\text{ZnSe}(\text{Te})$ и $\text{ZnSe}(\text{Al})$, что свидетельствует о лучшей термической стабильности световыхода объемных смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$.

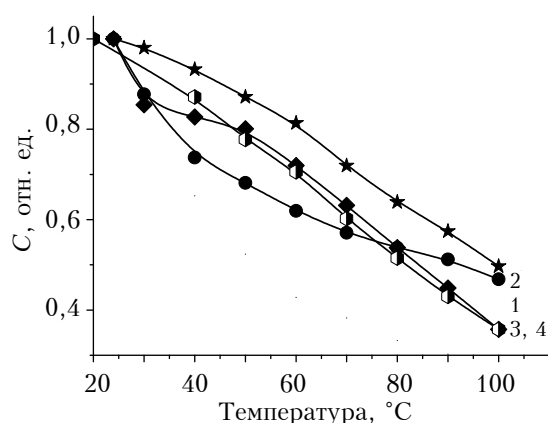


Рис. 5. Температурная зависимость световыхода четырех образцов кристаллов:

1 – $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$; 2 – $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$; 3, 4 – $\text{ZnSe}(\text{Te})$, $\text{ZnSe}(\text{Al})$

Повышение термической стабильности световыхода смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ по сравнению с кристаллами $\text{ZnSe}(\text{Te})$ и $\text{ZnSe}(\text{Al})$ можно объяснить тем, что при примерно одинаковой энергии излучаемых фотонов ($h\nu \approx 2$ эВ) энергия активации термогашения люминесценции кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0,05 - 0,3$) выше, чем $\text{ZnSe}(\text{Te})$ и $\text{ZnSe}(\text{Al})$ (0,8 эВ) [21], из-за чего термоионизация центров свечения в них происходит при более высокой температуре (70–80 К).

Выводы

Исследования выращенных методом Бриджмена – Стокбаргера объемных смешанных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ в диапазоне составов $x = 0,05 - 0,3$ методами рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии, сцинтилляционной спектроскопии и спектрометрическим методом показали их высокие структурные и оптические качества. Лучшие параметры были получены для состава $\text{ZnS}_{0,22}\text{Se}_{0,78}$: при возбуждении рентгеновским излучением световойход такого кристалла в 1,6 раза выше, чем $\text{ZnSe}(\text{Al})$, и в 1,3 раза выше при измерении спектрометрическим методом. Термическая стабильность смешанных

кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ также лучше, чем классических сцинтилляторов $\text{ZnSe}(\text{Al})$ и $\text{ZnSe}(\text{Te})$.

Таким образом, хорошие структурные и оптические свойства, высокая сцинтилляционная эффективность объемных кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ позволяют использовать их в качестве высокоэффективных рентгеновских детекторов. Более того, на их основе может быть создан новый тип низкоэнергетических рентгеновских и γ -детекторов, а дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск условий выращивания кристаллов $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ и возможностей расширения диапазона концентраций серы.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ryzhikov V., Galchinetzki L., Galkin S. et al. Combined detectors based on $\text{ZnSe}(\text{Te})$, $\text{CsI}(\text{Tl})$ and Si-PIN-PD for separate detection of alpha, beta and gamma radiation // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2000. – Vol. 47, iss. 6. – P. 1979–1981. <https://doi.org/10.1109/23.903832>
2. Focsha A.I., Gashin P.A., Ryzhikov V.D., Starzhinskiy N.G. Preparation and properties of an integrated system «photosensitive heterostructure-semiconductor scintillator» on the basis of compound $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ // International Journal of Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 21, iss. 8. – P. 1223–1225. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00134-9)
3. Emam-Ismael M., El-Hagary M., Ramadan E. et al. Influence of γ -irradiation on optical parameters of electron beam evaporated $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanocrystalline thin films // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2014. – Vol. 169, iss. 1. – P. 61–72. <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.811505>
4. Gavrilshchuk E.M. The polycrystalline zinc selenide for infrared optics // Inorganic Materials. – 2003. – Vol. 39, iss. 9. – P. 1031–1049. <https://doi.org/10.1023/A:1025529017192>
5. Atroshenko L.V., Galchinetzskii L.P., Galkin S.N. et al. Distribution of tellurium in melt-grown $\text{ZnSe}(\text{Te})$ crystals // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 197, iss. 3. – P. 471–474. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00963-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00963-4)
6. Старжинский Н.Г., Гринев Б.В., Гальчинецкий Л.П., Рыжиков В.Д. Сцинтилляторы на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Получение, свойства и особенности применения. – Харьков: Институт монокристаллов, 2007.
7. Hussein R. H., Pagis O., Doyen-Schuler S. et al. Percolation-type multi-phonon pattern of $\text{Zn}(\text{Se},\text{S})$: Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 644. – P. 704–720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
8. Fujita S., Mimoto H., Takebe H., Noguchi T. Growth of cubic ZnS , ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ single crystals by iodine transport // Journal of Crystal Growth. – 1979. – Vol. 47, iss. 3. – P. 326–334. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90195-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90195-7)
9. Hajj Hussein R., Pagés O., Firszt F. et al. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the $\text{Zn}(\text{Se},\text{S})$ alloy // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116, N 8. – P. 083511. <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
10. Hussein R. H., Pagis O., Polian A. et al. Pressure-induced phonon freezing in the ZnSeS II–VI mixed crystal: phonon-polaritons and ab initio calculations. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Vol. 28, N. 20. – P. 205401. <http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=20/a=205401>
11. Trukhanova E. L., Levchenko V. I., Postnova L. I. Crystal growth of $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid solutions at the lowest possible vapor pressure // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50, N 1. – P. 10–12. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010191>
12. Catano A., Kun Z. K. Growth and characterization of ZnSe and homogeneous $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals // Journal of

Crystal Growth. — 1976. — Vol. 33, iss. 2. — P. 324–330. — [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90059-2)

13. ГОСТ 17038.2-79 Детекторы ионизирующих излучений сцинтилляционные. Метод измерения светового выхода детектора по пику полного поглощения или краю комptonовского распределения

14. Larach S., Shrader R.E., Stocker C.F. Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides // Physics Review. — 1957. — Vol. 108, iss. 3. — P. 587–593. — <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.587>

15. Shirakawa Y., Kukimoto H. The electron trap associated with an anion vacancy in ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} // Solid State Compounds. — 1980. — Vol. 34, iss. 5. — P. 359–361. — [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90575-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90575-X)

16. Watkins G.D. Radiation effects in semiconductors. — Gordon & Breach, New York. — 1971. — P. 301–308.

17. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Galchinskii 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. 3, iss. 8. —

P. 1227–1229. — [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00138-6)

18. Берченко Н. Н., Кревс В. Е., Средин В. Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справ. табл. — Москва: Воениздат, 1982.

19. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — Москва: Высшая школа, 1971.

20. Kilgus U., Kotthaus R., Lange E. Prospect of CsI(Tl)-photodiode detectors for low-level spectroscopy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 1990. — Vol. 297, iss. 3. — P. 425–440. — [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(90\)91325-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(90)91325-6)

21. Pamplin B. R. Crystal growth // Kristall und Technik (Crystal Research and Technology). — 1975. — Vol. 10, iss. 7. — P. 707–794. — <https://doi.org/10.1002/crat.19750100725>

Дата поступления рукописи
в редакцию 3.01 2017 г.

О. Г. ТРУБАЄВА¹, М. А. ЧАЙКА², О. В. ЗЕЛЕНЬСКА¹, О. І. ЛАЛЯНЦ¹, С. М. ГАЛКІН¹

Україна, м. Харків, ¹Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України;

Польща, м. Варшава, ²Інститут фізики ПАН

E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

ВПЛИВ ВМІСТУ СІРКИ НА СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ ZnS_xSe_{1-x}

Халькогенідні сцинтилятори на основі селеніду цинку широко використовуються в багатьох областях радіаційного приладобудування, однак з розвитком технологій посилюються вимоги, що пред'являються до таких матеріалів. На даний момент немає ідеальних сцинтиляторів, які підходили б для вирішення всіх проблем радіаційної фізики, а найбільш поширені в даний час сцинтиляційні матеріали мають недоліки, що істотно обмежують область їх використання.

Серед люмінофорів на основі A²B⁶ особливий інтерес становлять змішані кристали ZnS_xSe_{1-x} завдяки необмеженій взаємній розчинності компонентів та можливості збільшення температури гасіння за рахунок збільшення ширини забороненої зони. В даній роботі було досліджено вплив вмісту сірки на основні властивості об'ємних кристалів ZnS_xSe_{1-x} і проведено порівняння їх властивостей з властивостями кристалів ZnSe, ZnSe (Al), ZnSe (Te). Зразки для досліджень були вирошені методом Бріджмена — Стокбаргера в графітових тиглях діаметром 25 мм під тиском інертного газу (Ar, P = 10⁷–10⁹ Па) при температурі 1870–2000 К залежно від складу вихідної шихти. Отримано об'ємні кристали ZnS_xSe_{1-x} з різним вмістом компонентів: при x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30. Встановлено, що сцинтиляційні властивості досліджених кристалів залежать від вмісту сірки, а кращі параметри були отримані при x = 0,22, тобто для зразків ZnS_{0,22}Se_{0,78}. Було показано, що максимум смуги рентгенолюмінесценції знаходиться в області 584–591 нм, що відповідає максимальній чутливості кремнієвих фотодіодів. Виявлено, що інтенсивність рентгенолюмінесценції кристалів зростає зі збільшенням вмісту сірки і досягає максимуму для складу ZnS_{0,22}Se_{0,78}.

Показано, що кристали ZnS_xSe_{1-x} мають кращий світловихід та кращу термічну стабільність у порівнянні з комерційними кристалами ZnSe(Te) і ZnSe(Al).

На основі проведених досліджень зроблено висновок, що об'ємні кристали ZnS_xSe_{1-x} можна використовувати як високоефективні детектори рентгенівського та γ-випромінювання.

Ключові слова: змішані кристали, ZnS_xSe_{1-x}, детектор випромінювання, сцинтилятор, рентгенолюмінесценція.

DOI: 10.15222/TKEA2017.1.36

UDC 535-34; 535-36

О. Г. ТРУБАЄВА¹, М. А. ЧАЙКА²,

О. В. ЗЕЛЕНЬСКА¹, О. І. ЛАЛЯНЦ¹, С. Н. ГАЛКІН¹

Ukraine, Kharkov, ¹Institute of scintillation materials of the National Academy of Sciences of Ukraine;

Poland, Warsaw, ²Institute of Physics, PAN

E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

EFFECT OF SULFUR ON THE SCINTILLATION PROPERTIES OF MIXED ZnS_xSe_{1-x} CRYSTALS

ZnS_xSe_{1-x} based luminescent materials are promising for use as X-ray and γ-ray detectors. The main advantage of ZnS_xSe_{1-x} crystals is the possibility of making of solid solutions over an entire X-range. It was found that varying

the composition of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals can change their luminescent properties. Many studies were focused on obtaining $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed crystals, most using a vapour phase growth methods, and only some of works used the directional solidification. The directional solidification techniques allow growing large $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals for high-energy particles detectors. Practical use, however, requires the knowledge about luminescent properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk crystals.

This study reports the effect of sulfur content on basic properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk crystals grown by Bridgman-Stockbarger method. Six different compounds were studied: $\text{ZnS}_{0.07}\text{Se}_{0.93}$, $\text{ZnS}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, $\text{ZnS}_{0.22}\text{Se}_{0.78}$, $\text{ZnS}_{0.28}\text{Se}_{0.72}$, $\text{ZnS}_{0.32}\text{Se}_{0.68}$, $\text{ZnS}_{0.39}\text{Se}_{0.61}$. The ZnSe(Al) and ZnSe(Te) crystals grown at the similar conditions were used as reference. X-ray luminescence was studied using PEIC-II (REIS-I) X-ray source (Cu, $U = 10-45$ kV). KCBY-23 (KSVU-23) spectrophotometer was used to analyse the emission spectra. The afterglow level $\eta(\%)$ was determined by Smiths Heimann AMS-1 spectrophotometer at excitation by such X-ray and γ -ray sources as ^{123}Cs and ^{241}Am (59.5 keV).

Light output is one of the main characteristics of the scintillator, which determines its quality as a detector. The $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals demonstrated increase in the intensity of X-ray induced luminescence spectra with increasing of sulfur content and reached maximum for $\text{ZnS}_{0.22}\text{Se}_{0.78}$ composition. Light output of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk crystals are higher than those of ZnSe(Te) and ZnSe(Al) commercial crystals. Moreover, thermal stability of scintillation light output of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ bulk crystals are also better than those. This investigation has revealed that basic properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ based scintillation detectors are better than those of ZnSe(Te) and ZnSe(Al) .

Keywords: $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ bulk crystals, radiation detector, scintillator, X-ray induced luminescence.

REFERENCES

- Ryzhikov V., Galchinetski L., Galkin S., Danshin E., Kvitnitskaya V., Silin, V., Chernikov V. Combined detectors based on ZnSe(Te) , CsI(Tl) and Si-PIN-PD for separate detection of alpha, beta and gamma radiation. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2000, vol. 47, iss. 6, pp. 1979-1981. <https://doi.org/10.1109/23.903832>
- Focsha A.I., Gashin P.A., Ryzhikov V.D., Starzhinskiy N.G. Preparation and properties of an integrated system «photosensitive heterostructure-semiconductor scintillator» on the basis of compound $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 21, iss. 8, pp. 1223-1225. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00134-9)
- Emam-Ismael M., El-Hagary M., Ramadan E., Matar A., El-Tajer A. Influence of γ -irradiation on optical parameters of electron beam evaporated $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ nanocrystalline thin films. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2014, vol. 169, iss. 1, pp. 61-72. <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.811505>
- Gavrishchuk E. M. The polycrystalline zinc selenide for infrared optics. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, iss. 9, pp. 1031-1049. <https://doi.org/10.1023/A:1025529017192>
- Atroshenko L.V., Galchinetskii L.P., Galkin S.N., Silin V.I., Shevtsov N.I. Distribution of tellurium in melt-grown ZnSe(Te) crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol. 197, iss. 3, pp. 471-474. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00963-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00963-4)
- Starzhinskiy N.G., Grinyov B.V., Galchinetskii L.P., Ryzhikov V.D. *Stsintillyatory na osnove soedinenii $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Poluchenie, svoistva i osobennosti primeneniya* [The scintillators based compounds $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Preparation, properties and features of the application]. Kharkov, Institute for Single Crystals, 2007, 296 p. (Rus)
- Hussein R. H., Pagés O., Doyen-Schuler S., Dicko H., Postnikov A. V., Firszt F., Gorochov O. Percolation-type multi-phonon pattern of Zn(Se,S) : Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 644, pp. 704-720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
- Fujita S., Mimoto H., Takebe H., Noguchi T. Growth of cubic ZnS , ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ single crystals by iodine transport. *Journal of Crystal Growth*, 1979, vol. 47, iss. 3, pp. 326-334. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90195-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90195-7)
- Hajj Hussein R., Pagés O., Firszt F., Marasek A., Paszkowicz W., Maillard A., Broch L. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the Zn(Se,S) alloy. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, no. 8, pp. 083511. <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
- Hussein R. H., Pagés O., Polian A., Postnikov A. V., Dicko H., Firszt F., Fertey P. Pressure-induced phonon freezing in the ZnSeS II-VI mixed crystal: phonon-polaritons and ab initio calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, vol. 28, no. 20, pp. 205401. <http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=20/a=205401>
- Trukhanova E. L., Levchenko V. I., Postnova L. I. Crystal growth of $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid solutions at the lowest possible vapor pressure. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 10-12. <https://doi.org/10.1134/S0020168514010191>
- Catano A., Kun Z. K. Growth and characterization of ZnSe and homogeneous $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1976, vol. 33, iss. 2, pp. 324-330. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90059-2)
- GOST 17038.2-79 Scintillation detectors of ionizing radiation. The method of measuring the light output of the detector at the peak of total absorption. (Rus)
- Larach S., Shrader R.E., Stocker C.F. Anomalous variation of band gap with composition in zinc sulfo- and seleno-tellurides. *Physics Review*, 1957, vol. 108, iss. 3, pp. 587-593. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.587>
- Shirakawa Y., Kukimoto H. The electron trap associated with an anion vacancy in ZnSe and $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$. *Solid State Compounds*, 1980, vol. 34, iss. 5, pp. 359-361. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90575-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90575-X)
- Watkins G.D. *Radiation Effects in Semiconductors*. Gordon & Breach, New York, 1971, pp. 301-308.
- Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Galchinetskii L. P., Silin V. I., Tamulaitis G., Lisetskaya E. K. The role of oxygen in formation of radiative recombination centers in $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ crystals. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, vol. 3, iss. 8, pp. 1227-1229. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00138-6)
- Berchenko N. N. et al. [Semiconductor solid solutions and their application: Reference tables]. Moscow, Military Publishing, 1982, 208 p. (Rus)
- Gurvich A. M. [Introduction to the physical chemistry of crystal phosphor]. Moscow, Graduate School, 1971, 336 p. (Rus)
- Kilgus, Kotthaus R., Lange E. Prospect of CsI(Tl) -photodiode detectors for low-level spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1990, vol. 297, iss. 3, pp. 425-440. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(90\)91325-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(90)91325-6)
- Pamplin B. R. Crystal growth. *Kristall und Technik (Crystal Research and Technology)*. 1975, vol. 10, iss. 7, pp. 707-794. <https://doi.org/10.1002/crat.19750100725>