

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ**

Лалаянц Олександр Іванович

УДК 548.5:[539.1.074.3:546.47'23]

**Отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних
томографічних систем та кріогенних детекторів**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України

Науковий керівник: кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Галкін Сергій Миколайович,
старший науковий співробітник Інституту
сцинтиляційних матеріалів НАН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Мігаль Валерій Павлович,
Національний аерокосмічний університет
ім.М.Є.Жуковського "Харківський
авіаційний інститут", МОН України,
професор кафедри фізики

доктор технічних наук, професор
Старіков Вадим Володимирович,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», МОН України,
завідувач кафедри технічної кріофізики

Захист відбудеться 22 вересня 2021 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України, 61072, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: www.isc.kharkov.ua

Автореферат розісланий _____ 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сцинтиляційні матеріали на основі селеніду цинку знайшли широке застосування в науці та техніці. Зокрема, це – сцинтиляційні елементи для рентгенівської інтроскопії, УФ-детектори на основі діодів Шотткі, детектори для рентгенівських сканерів багажу, композитні сцинтилятори для рентгенівських, альфа та бета детекторів.

Кристали ZnSe, леговані ізоелектронною домішкою телуру, мають високий квантовий вихід (65000 фотонів/MeV), високу радіаційну стійкість (10^7 Рад), малий рівень післясвітіння (0,02 % через 3 мс), що задовольняє вимоги до сцинтиляторів для рентгенівських сканерів багажу. Однак зараз рентгенівська техніка розвивається в напрямку 3-D сканування об'єктів, а саме комп'ютерної медичної томографії та технічної томографії. Для цієї техніки потрібні сцинтилятори з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності сцинтиляційних характеристик.

Тому необхідно було розробити нові склади сцинтиляторів, що задовольняють сучасним вимогам до рентгенівських детекторів для комп'ютерної томографії. Для цього необхідно було удосконалити або, в деяких випадках, повністю розробити нові методики отримання ростової шихти, вирощування кристалів та проведення післяростової обробки кристалів в контрольованому газовому середовищі з метою отримання сцинтиляційних матеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

Іншим напрямком роботи було створення низькофонового кріогенного сцинтилятора на основі кристалів селеніду цинку для експериментів з реєстрації безнейтринного подвійного бета розпаду. На всіх етапах цієї роботи потрібно використовувати конструкційні матеріали, що не вносять радіаційних забруднень в селенід цинку і, також, зважаючи на високу вартість ізотопу ^{82}Se , мінімізувати втрати Zn^{82}Se на стадіях від отримання вихідної сполуки до готових сцинтиляційних болометричних елементів.

В даній роботі визначено як перспективний сцинтилятор ZnSe(Al) , та проведено систематичне дослідження процесів його отримання для швидкодіючих комп'ютерних томографів а, також, розроблено технологічні засади отримання сцинтиляційних болометричних елементів для кріогенних спектрометрів на основі кристалів селеніду цинку, ізотопно збагачених ^{82}Se .

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем та тем за замовленням, а саме: "Дослідження термодинаміки утворення центрів випромінювальної рекомбінації та радіаційної стійкості кристалів $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ " («Нірвана», 2002-2004 р.р., № держреєстрації 0102U002468), "Розробка критеріїв створення матричних сцинтиляторів на основі халькогенідних та оксидних кристалів для комп'ютерної томографії" («Памір», 2004-2006 р.р., № держреєстрації 0104U000915), "Складно-леговані кристали сцинтиляторів сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, механізми випромінень та застосування в медицині" («Томограф», 2010-2012 р.р., № держреєстрації 0110U001616), "Розробка вискоєфективних сцинтиляторів для детектування іонізуючого випромінювання" («Сканер», 2012-2013 р.р., № держреєстрації 0112U008217), "Сцинтиляційні матеріали на основі сульфідних і

селенідних сполук $A^{IV}B^{VI}$ для датчиків мультиенергетичної радіографії» (2013 р., № держреєстрації 0112U006200), «Створення оксидних та халькогенідних композитних скінтиляторів для високочутливих двоенергетичних детекторів багатозрізової комп'ютерної томографії» («Томограф-2», 2013-2015 р.р. 0113U001832), «Створення високоефективних скінтиляційних неорганічних матеріалів для новітніх систем низькофоновий ядерної спектроскопії та медичної діагностики» (Шифр «Сфалерит», 2019-2021 р.р. № держреєстрації 0119U100764).

Мета роботи полягала у розробці технологічних засад отримання скінтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності люмінесцентного сигналу для сучасних детектуючих систем рентгенівських томографів та низькофонових скінтиляційних болометрів для криогенних спектроскопів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні **задачі**:

- Вивчити вплив домішок алюмінію, галію, індію, вісмуту та ін. на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe.
- Оптимізувати умови отримання кристалів селеніду цинку для використання в сучасних томографічних системах та криогенних детекторах.
- Розробити метод підготовки шихти для вирощування кристалів ZnSe(Al) для рентгенівських детекторів з низьким рівнем післясвітіння.
- Удосконалити технологію термічної обробки кристалів селеніду цинку в парах цинку з отриманням кристалів з високою інтенсивністю скінтиляційного сигналу та малим рівнем післясвітіння.
- Розробити спосіб синтезу високочистого селеніду цинку із елементарних компонентів, цинку та селену зі 100% виходом цільового продукту.
- Розробити технологічні засади одержання кристалів селеніду цинку з сировини, збагаченої ізотопом ^{82}Se .

Об'єктом дослідження були технологічні процеси синтезу селеніду цинку, процесів підготовки шихти, вирощування та термообробки скінтиляційних кристалів селеніду цинку.

Предмет дослідження: Параметри хімічної чистоти та однорідності складу синтезованого селеніду цинку, оптичні характеристики кристалів в залежності від домішкового складу та умов підготовки ростової шихти, кінетичні характеристики та однорідність люмінесцентних характеристик кристалів селеніду цинку, отриманих при різних режимах вирощування та термообробки кристалів, спектроскопічні характеристики та радіаційна чистота скінтиляційних болометричних елементів.

Методи дослідження: математичне моделювання теплових полів ростової печі, оптичні, люмінесцентні, спектроскопічні, електронна мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в таких, вперше встановлених положеннях:

1. Вивчено вплив домішок алюмінію, галію, індію та вісмуту на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe. Показана можливість отримання високоефективних скінтиляторів на основі ZnSe шляхом формування катіонзамісних структур.
2. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах ZnSe(Al) відбувається формування потрійних дефектних комплексів

($\text{Al}^+_{\text{Zn}}\text{-V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{-Zn}_i^*$), що обумовлюють випромінювальну рекомбінацію з максимумом люмінесценції 590 нм і часом висвічення 1,5 мкс.

3. Встановлено, що при концентрації донорної домішки алюмінію в діапазоні 0,001-0,005 ат.% в кристалах $\text{ZnSe}(\text{Al})$ можуть бути досягнуті параметри неоднорідності сцинтиляційного сигналу не більше, ніж 3 % при рівні післясвітіння 0,005 % через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.

4. Показано, що відпал кристалів $\text{ZnSe}(\text{Al})$ в парах цинку при температурі 980 °C та охолодженні зі швидкістю 800 градусів на годину призводить до зменшення концентрації власних точкових дефектів, що утворюють пастки носіїв зарядів, та покращує рівень післясвітіння до 0,005% через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.

5. Показана можливість отримання криогенних сцинтиляторів на основі кристалів Zn^{82}Se з поліпшеними сцинтиляційними параметрами шляхом цілеспрямованого легування шихти радіаційно чистим алюмінієм з ефектом генерації вакансій цинку в кристалах на рівні 10 ppm, що обумовлює формування центрів локалізації екситонів, які забезпечують високу сцинтиляційну ефективність та швидкодію при задовільних параметрах фонного сигналу.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблено принципово новий метод підготовки шихти для вирощування сцинтиляційних кристалів $\text{ZnSe}(\text{Al})$ з похибкою концентрації алюмінію в шихті не більше 5 %. Цей метод дозволив спростити та здешевити процес отримання шихти за рахунок відмови від використання обробки шихти у водні та поєднання процесу синтезу шихти з процесом вирощування сцинтиляційних кристалів.

2. Оптимізовано умови отримання сцинтиляційних кристалів для застосування в сучасних комп'ютерних томографах. За результатами комп'ютерного моделювання теплових полів ростової печі за різних умов проведення вирощування та різних конструкцій теплових вузлів і ростових тиглів удосконалено конструкцію 2-х зонної ростової печі з можливістю відпалу вирощених кристалів в низькоградієнтній зоні, що зменшило вірогідність розтріскування кристалічних буль на 20 % порівняно з однозонною піччю.

3. Розроблено принципово новий метод вирощування кристалів ZnSe з використанням спливаючого в розплаві ZnSe графітового диску. Це дозволило на 30% зменшити радіальний градієнт фронту кристалізації при вирощуванні кристалів ZnSe діаметром до 50 мм та збільшити вихід придатних до використання сцинтиляторів на 25 % відносно традиційного методу вирощування.

4. Запропоновано новий спосіб термічної обробки кристалів $\text{ZnSe}(\text{Al})$ в багаторазовому графітовому контейнері особливої конструкції. Це дало можливість відмовитись від використання одноразових кварцових ампул та досягти суттєвого поліпшення однорідності їх світлового виходу та рівня післясвітіння.

5. Розроблено метод газофазного синтезу особливо чистого Zn^{82}Se з елементарних компонентів для криогенних низькофонових сцинтиляційних болометрів, що дозволило отримати кристали з рекордно низьким вмістом радіоактивних та кисеньовмісних домішок. Двохстадійне проведення синтезу в інертному газі та в протоці водню дозволило досягти 100 % виходу цільового продукту стехіометричного складу. Запропоновано та реалізовано при виконанні контракту

технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe збагачених природним ізотопом ^{82}Se . Це дозволило виготовити на замовлення 24 сцинтиляційних болометричних елементи Zn^{82}Se діаметром 48 мм і довжиною 50 мм для подальшого їх тестування в експерименті CUPID в підземній лабораторії Гран Сассо (Італія).

Особистий внесок здобувача полягає у визначенні мети та задач досліджень, зборі літературних даних за темою дисертації, плануванні й виконанні експериментів з дослідження кристалічної структури, сцинтиляційних та електричних параметрів кристалів селеніду цинку, допованих донорними тривалентними елементами [1-4, 13, 15-17].; розробці методів вирощування кристалів та їх термічної обробки, визначенні оптимальних технологічних параметрів отримання сцинтиляційних кристалів ZnSe високої швидкодії [2, 3, 8-12] та низькофонових сцинтиляційних болометричних елементів [5, 7]; розробці та здійсненні разом з співавторами технічних рішень, що забезпечили удосконалення технології отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними функціональними параметрами [7-12]; обговоренні отриманих результатів та підготовці разом із співавторами до публікацій наукових праць й доповідей на наукових конференціях. Здобувачем разом з науковим керівником і співавторами проводився аналіз та обробка результатів досліджень.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на наукових конференціях та семінарах: Вторая Международная конференция по физике кристаллов “Кристаллофизика 21-го века” (Москва, Россия, 2003), IEEE Nuclear Science Symposium (Rome, Italy, 2004), International Conference “Crystal Materials 2005” (Kharkov, Ukraine, 2005), IEEE Medical Imaging Conference (Dresden, Germany, 2008), XIII Национальная конференция по росту кристаллов “НКРК-2008” (Москва, Россия, 2008), The 16th International Conference on Crystal Growth “ICCG-16” (Beijing, China, 2010), й опубліковані у збірниках тез доповідей цих конференцій.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 18 робіт, у тому числі 6 статей у фахових наукових виданнях, 6 патентів України та 6 тез доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел з 86 найменувань та 2 додатків, містить 60 рисунків, 21 таблицю і має загальний обсяг 164 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** дано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету й задачі дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, наведені відомості щодо апробації роботи та публікацій, в яких відображені основні результати дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Сцинтиляційні кристали селеніду цинку» наведено огляд літературних даних про напівпровідникові сполуки групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, зокрема $\text{ZnSe}(\text{Te})$ та $\text{ZnSe}(\text{Al})$. Розглянуто основні методи вирощування кристалів та способи їх легування. Описано процес отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку, що включає етапи отримання сировини, вирощування кристалів та їх термічної обробки в парах

цинку. Визначено напрямки досліджень, спрямовані на поліпшення спектрально кінетичних параметрів кристалів селеніду цинку.

Проведено аналіз наукових робіт, присвячених вивченню люмінесцентних та теплофізичних властивостей кристалів селеніду цинку при температурах 4-300 К. Відзначена відсутність даних про умови синтезу та вирощування сцинтиляційних кристалів з ізотопно збагаченими елементами. Зроблено висновок про необхідність проведення комплексного дослідження впливу умов отримання на параметри сцинтиляційних болометричних кристалів селеніду цинку, збагачених ізотопом ^{82}Se .

У другому розділі «Методи отримання та дослідження параметрів сцинтиляційних кристалів селеніду цинку» розглянуто обладнання та установки, що були використані при синтезі селеніду цинку з елементів і вирощування кристалів методом Бриджмена. Представлено опис методик досліджень теплових полів в ростовій печі, рентгено-структурного аналізу, та визначення домішкового складу сировини і кристалів, оптичних і сцинтиляційних властивостей кристалів.

У третьому розділі «Дослідження впливу катіонних домішок на функціональні параметри кристалів ZnSe для КТ та криогенних сцинтиляційних болометрів» досліджувались характеристики кристалів селеніду цинку з допованих катіонними домішками. На рис. 1 наведено кристалографічні радіуси іонів елементів, що заміщують цинк в ZnSe, а на рис. 2 параметри решітки відповідних сполук ZnSe-Me.

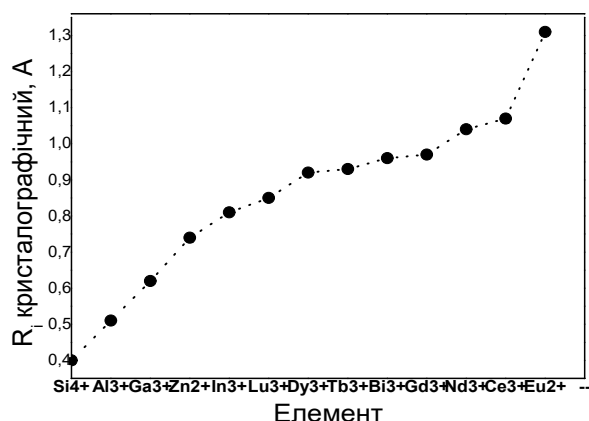


Рис. 1. Кристалографічні радіуси іонів елементів, що заміщують цинк у ZnSe.

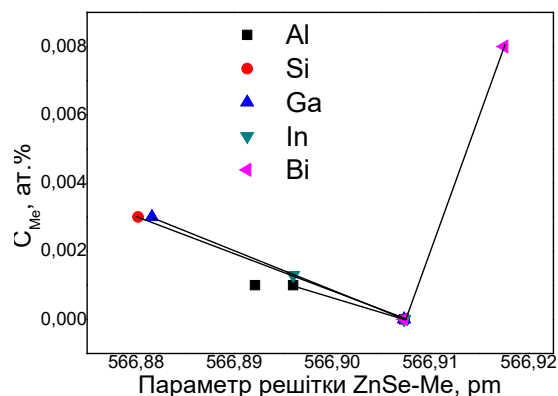


Рис. 2. Концентраційні залежності параметру решітки для сполук ZnSe-Me. Me – Al, Ga, In, Bi, Si.

Визначено закономірну зміну параметру решітки селеніду цинку при введенні катіонної домішки. Враховуючи кристалографічні радіуси іонів елементів, що заміщають цинк в ZnSe, було обрано такі легуючі елементи: Al, Ga, In, Bi, Eu, що здатні утворювати з матрицею ZnSe тверді розчини заміщення. Діапазон концентрацій легуючих елементів складав $10^{-2} \div 10^{-4}$ ат. %.

Тривалентні іони Al, Ga, In, що вводились в катіонну підрешітку, відповідно до зарядового стану іону заміщення генерують вакансії цинку на два введені атоми заміщення в прилеглому катіонному оточенні донорного елементу. В результаті електростатичної взаємодії іону заміщення й вакансії в кристалах селеніду цинку утворюються пари точкових дефектів типу $(M_{Zn}^{+}-V_{Zn}^{-})$, $(V_{Se}^{2+}-V_{Zn}^{2-})$. При подальшому відпалі легованих кристалів в парах цинку утворювались потрібні дефектні

комплекси типу ($M_{Zn}^{+}-V_{Zn}^{2-}-Zn_i^{*}$), які обумовлюють високоінтенсивну донорно-акцепторну рекомбінацію нерівноважних носіїв зарядів.

Були визначені параметри кристалічної решітки твердих розчинів, а також кінетичні характеристики радіolumінесценції для кристалів ZnSe, легованих Al, Ga, In та Bi. При введенні Al, Ga та In параметри решітки зменшуються внаслідок генерації вакансій цинку. Введення вісмуту навпаки призводить до збільшення параметру решітки через його великий іонний радіус, а спектр люмінесценції значно відрізняється від кристалів ZnSe, легованих Al, Ga та In.

На рис. 3 зображено розподіл легуючих елементів вздовж кристалу ZnSe. Встановлено, що з розглянутих легуючих елементів найбільш рівномірний розподіл вздовж кристалу ZnSe спостерігається для алюмінію. Розкид концентрації алюмінію на довжині 100 мм не перевищує $\pm 5\%$. На рис. 4 показані криві радіolumінесценції носової та хвостової частин кристалу ZnSe(Al) й ZnSe(Te). Із рис. 5 видно, що різниця світлового виходу між носовою та хвостовою частинами в кристалі ZnSe(Al) не перевищує 5 %, у той час як для ZnSe(Te) ця величина може різнитися в 1,5÷2 рази.

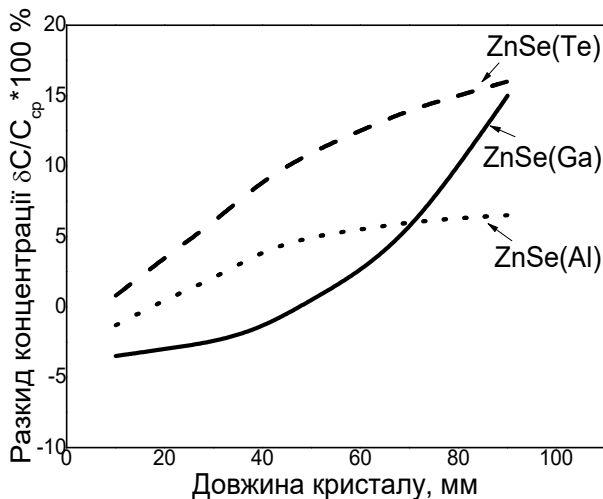


Рис. 3. Розподіл легуючих елементів вздовж кристалу ZnSe

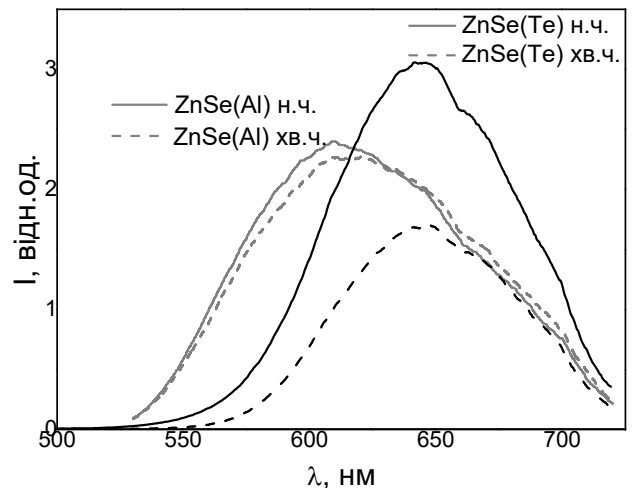


Рис. 4. Спектри радіolumінесценції носової та хвостової частин кристалів ZnSe(Al) і ZnSe(Te).

В таблиці 1 наведено сцинтиляційні параметри легованих кристалів селеніду цинку.

Таблиця 1. Сцинтиляційні параметри легованих кристалів селеніду цинку.

Сцинтилятор	Концентрація легуючої домішки, $N \cdot \text{см}^{-3}$	Питомий електричний опір, Ом·м	Час висвітлення, мкс	Рівень післясвітіння через 3 мс після радіоімпульсу, %
ZnSe(Te)	$3 \cdot 10^{20}$	1000	60	0,2
ZnSe(Al)	$5 \cdot 10^{19}$	100	2	0,015
ZnSe(Ga)	$4 \cdot 10^{19}$	150	6	0,06
ZnSe(Bi)	$3 \cdot 10^{19}$	5000	13	0,1

З таблиці видно, що серед досліджених кристалів відмінні кінетичні параметри має ZnSe(Al), задовільні – у ZnSe(Ga).

Таким чином нами показана можливість керування дефектною структурою кристалів ZnSe за рахунок введення різних легуючих елементів. Встановлено, що домішки алюмінію, галію та індію за рахунок утворення катіонзамісних структур сприяють утворенню вакансій цинку з формуванням мілких акцепторних рівнів близ валентної зони. Це дозволило за рахунок вакансійного механізму дифузії насичувати кристали міжвузельним цинком і формувати потрібні дефектні комплекси ($D_{Zn}^{+}-V_{Zn}^{2-}-Zn_i^{*}$), що являють собою високоефективні центри випромінювальної рекомбінації.

В подальшому для розробки сцинтиляторів для комп'ютерної томографії ми використовували ZnSe(Al).

У четвертому розділі «Оптимізація методів отримання сцинтиляційних кристалів ZnSe з поліпшеними функціональними параметрами для рентгенівських детекторів» розглянуто та оптимізовано стадії отримання ростової шихти, вирощування кристалів та їх відпалу в парах цинку.

Технологічний процес отримання шихти для вирощування кристалів ZnSe(Al) має принципові відмінності від технології отримання шихти ZnSe(Te). По-перше, при приготуванні шихти таких кристалів термічна обробка у водні не застосовується. По-друге, необхідна концентрація алюмінію в шихті та кристалах складає $0,001 \div 0,005$ ат.%, тобто алюміній при вирощуванні практично повністю входить в кристалічний злиток. По-третє, для легування кристалів домішкою алюмінію можна використовувати елементарний Al та сполуки Al_2O_3 або Al_2Se_3 , причому на сцинтиляційні параметри кристалу це не впливає. Нарешті, через настільки малу концентрацію активатора і необхідності рівномірного розподілу алюмінію в шихті, її необхідно готувати в 2 етапи. Спочатку треба одержати «концентрат», а саме виростити кристалічний злиток при більш високій швидкості ($10 \div 20$ мм/год) з концентрацією алюмінію на 2 порядки вище необхідної. Потім цей кристал необхідно подрібнити і змішати з порошком чистого ZnSe з подальшим вмістом алюмінію на рівні $0,001 \div 0,005$ ат.%.

Кристали вирощували методом Бриджмена-Стокбаргера у вертикальних компресійних печах під тиском інертного газу близько 2 МПа. Вирощування з моменту розігріву печі до заданої температури проводили в автоматичному режимі. Програмування температурного режиму проводили відповідно до положення ростового тигля із використанням даних калібрування теплових полів та даних моделювання теплових полів.

За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано дані про розподіл температур та інтенсивності конвекційних потоків газів в ростовій камері з різними конструкціями ростових вузлів та ростових тиглів. Визначено теплові профілі в об'ємі печі та зв'язок між потужністю, що підводиться до нагрівача, і формою зони розплаву й фронту кристалізації (Рис.5). Для досягнення необхідних теплових умов вирощування кристалів запропонована конструкція та виготовлена двохзонна ростова установка (рис.6), що дозволяє здійснювати післяростовий термічний відпал для перерозподілу термопружних напружень в кристалічному злитку. Завдяки цьому вдалося збільшити кількісний вихід якісного сцинтиляційного матеріалу на $20 \div 25$ %.

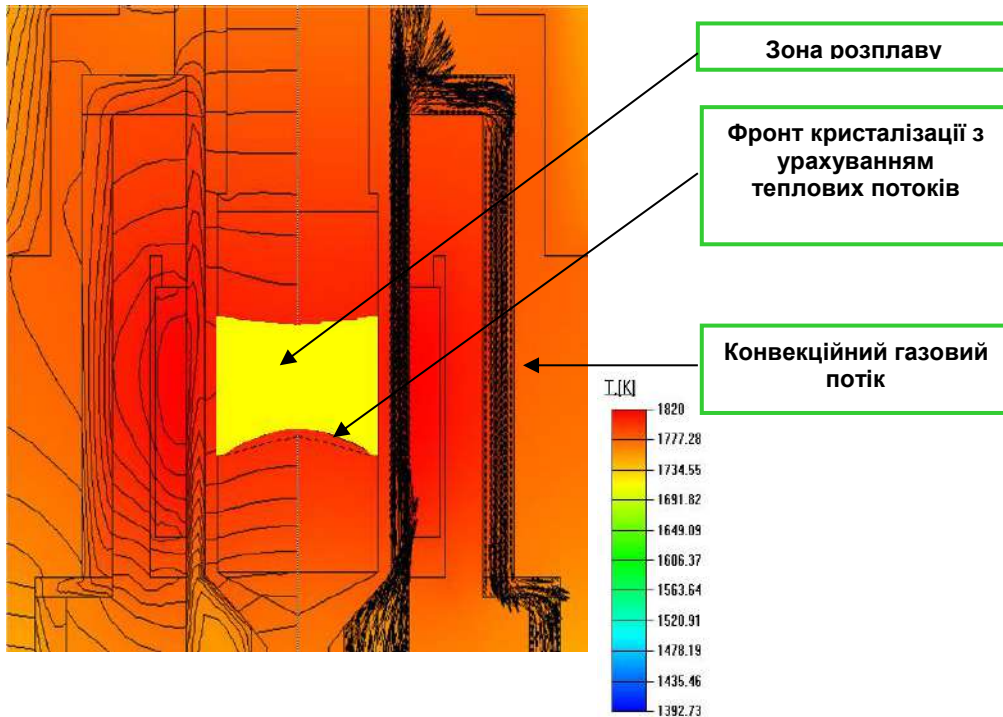


Рис. 5. Розрахований тепловий профіль печі вирощування кристалів селеніду цинку з одним нагрівачем та зони розплаву в графітовому тиглі діаметром 40 мм.

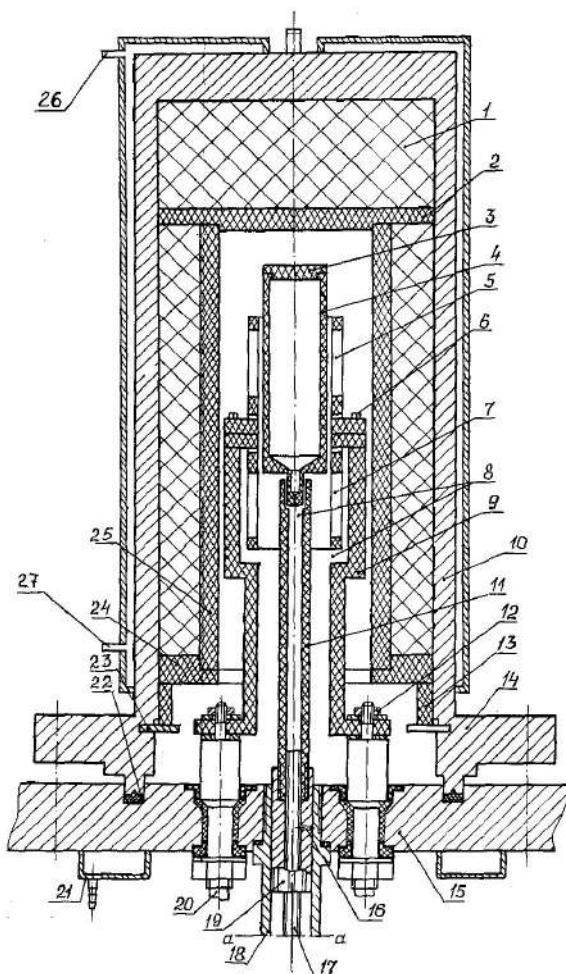


Рис. 6. Схема ростової установки
1 – графітова повсть; 2 – диск; 3 – кришка; 4 – тигель; 5 – верхній нагрівач; 6 – болт; 7 – нижній нагрівач; 8 – термопара; 9 – підставка; 10 – камера; 11 – подовжувач; 12 – гайка; 13 – труба; 14 – фланець; 15 – плита-основа; 16 – стопорний штифт; 17 – шток; 18 – напрямна труба; 19 – повзун; 20 – електрод; 21 – водяне охолодження; 22 – ущільнювальне кільце; 23 – стопорне кільце; 24 – кільце; 25 – труба; 26 – вихід води; 27 – вхід води.

Розроблено спосіб вирощування кристалів селеніду цинку із застосуванням графітового диска, що знаходиться в ростовому тиглі (Рис. 7). В процесі вирощування графітовий диск рухається разом із зоною розплаву, перебуваючи у верхній його частині через меншу щільність. Це призводить до зменшення радіального температурного градієнту з $12 \div 15$ град/см до $3 \div 5$ град/см, зниження необхідної потужності, що підводиться до нагрівача, та, як наслідок,

зменшення термодесорбції розплаву з 20 % до $5 \div 10$ %, збільшення довжини ефективної частини кристалу з $70 \div 75$ % до $80 \div 90$ % та поліпшення радіальної однорідності світлового виходу сцинтиляційного елементу з 15 % до $3 \div 6$ %.

Докорінно було модернізовано заключний етап отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку – термічної обробки кристалів в парах цинку для формування необхідної структури і концентрації дефектних комплексів. В результаті термічної обробки в атмосфері цинку відбувається формування комплексів точкових дефектів типу $(Zn_i-V_{Zn}-Te_{Se})$ – в кристалах, що леговані домішкою телуру $ZnSe(Te)$, $(Zn_i-V_{Zn}-Al_{Zn})$ – в кристалах, що леговані домішкою алюмінію $ZnSe(Al)$. Такі потрібні комплекси точкових дефектів є центрами люмінесценції в досліджених кристалах.

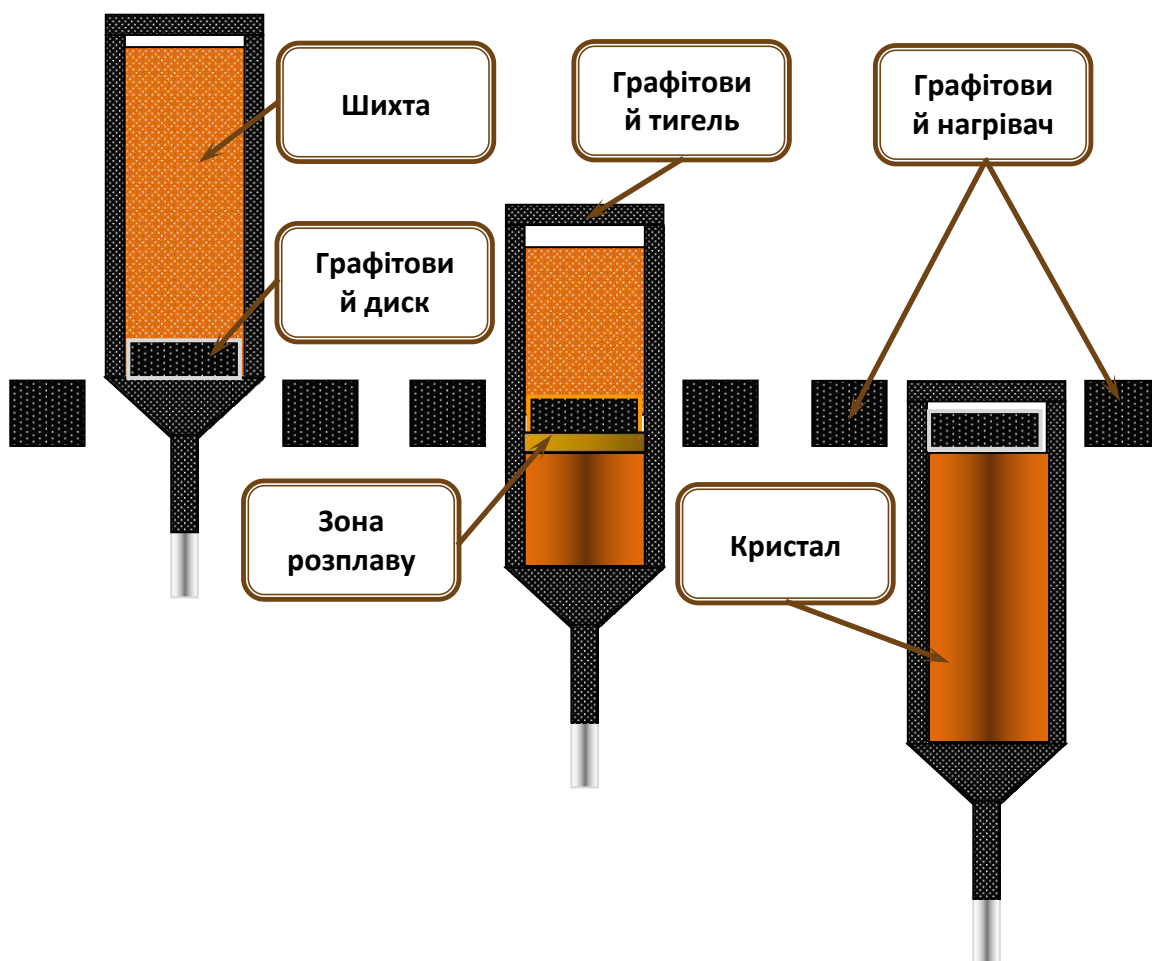


Рис. 7. Схема вирощування кристалів $ZnSe(Al)$ з графітовим диском

Показано, що потрібні комплекси $(Zn_i-V_{Zn}-Al_{Zn})$, які формуються у $ZnSe(Al)$, також утворюються і в кристалах $ZnSe(Ga)$ та $ZnSe(In)$, тобто легування $ZnSe$ донорними елементами призводить до генерування катіонних вакансій на стадії вирощування кристалів і сприяє входженню міжвузельного цинку.

Термічна обробка кристалів селеніду цинку в парах цинку при температурі $950 \div 1000$ °C дозволяє отримати сцинтиляційний матеріал із світловим виходом на рівні $100 \div 120$ % відносно $CsI(Tl)$, при цьому рівень післясвітіння не перевищує 0,005% через 3 мс після припинення дії збуджуючого імпульсу, а питомий

електричний опір знижується до 10^2 Ом · см та нижче. Інтенсивність смуги люмінесценції на довжині хвилі $\lambda_{\max} = 630$ нм (для ZnSe(Te)) та $\lambda_{\max} = 605$ нм (ZnSe(Al)) зростає у 5÷10 разів.

Було проведено серію теоретичних розрахунків та розроблено технічне рішення, що дозволило замість відомого способу термічної обробки кристалів селеніду цинку в запаяних кварцових ампулах проводити відпал кристалів в парах цинку в багаторазовому графітовому тиглі, що дозволило відмовитися від застосування технічно складного процесу відпалу з використанням оптичного кварцового скла. Конструкція графітового тигля, захищеного патентом, така, що він має два відсіки, які розділені газопроникною перегородкою. Розділення відсіків дозволяє проводити випаровування цинку та відпал кристалів при оптимальних температурах для кожного процесу.

Запропоновано оригінальний спосіб термічної обробки, який дозволив поліпшити кінетичні параметри сцинтиляторів на основі ZnSe. Він полягає у тому, що після витримки кристалу в парах цинку при температурі $950 \div 1000$ °С охолодження проводять в 2 етапи: на першому етапі охолоджують до температури 600 ± 10 °С зі швидкістю 100 ± 10 град/хв, на другому – до кімнатної температури зі швидкістю $2 \div 3$ град/хв. На рис. 5 наведені криві «швидкого» та «нормального» охолодження.

Завдяки «швидкому» охолодженню кристалу забезпечується можливість зменшити дифузну рухливість атомів Zn_i , що вивільняються при розпаді потрійних комплексів. Для кристалів, що пройшли таку термічну обробку, величина післясвітіння через 3 мс після припинення дії збуджуючого рентгенівського випромінювання знижується в 3 рази – з 0,015 % до 0,005 %.

У п'ятому розділі «Розробка методів отримання низькофонових кристалів ZnSe для кріогенних болометричних детекторів з реєстрації рідкісних подій» наведено результати розробки технології отримання низькофонових сцинтиляційних болометричних кристалів ZnSe, збагачених природним ізотопом ^{82}Se , для кріогенних спектрометрів. Основними вимогами до цих кристалів є:

- Інтенсивна люмінесценція при температурі 4 К з часом висвічення менше 1 мкс.
- Збагачення до рівня не менше 90 % ізотопом з енергією безнейтринного бета розпаду ≥ 3 MeV.
- Мінімальний вміст радіоактивних домішок.
- Негігроскопічність, висока оптична прозорість в широкому діапазоні спектра. Висока теплопровідність та структурна досконалість кристалу.
- Максимально можливий розмір вирощуваних кристалів та розкид їх характеристик в межах $\pm 5\%$.
- Максимально можливе альфа-бета відношення.

Тому при розробці технології головна увага приділялась питанням високої хімічної інертності і радіаційній чистоті конструкційних матеріалів, високому виходу цільових продуктів при одночасному забезпеченні високих сцинтиляційних параметрів і структурної досконалості вирощених кристалів.

Було розроблено метод синтезу Zn^{82}Se з елементів та оригінальна методика і установка (рис. 8) очищення синтезованого матеріалу від надстехіометричних компонентів та оксидних домішок.

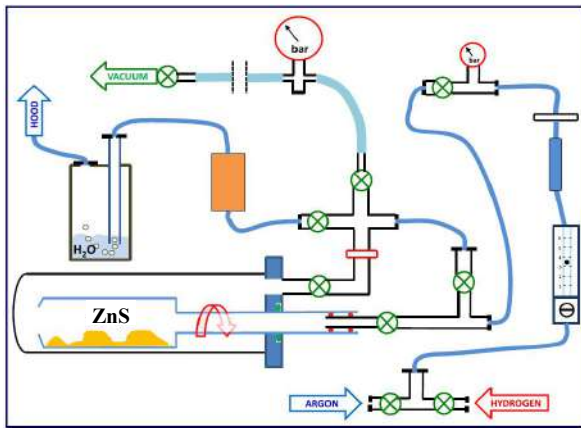


Рис. 8. Схема установки очищення синтезованого матеріалу від надстехіометричних компонентів та оксидних домішок.

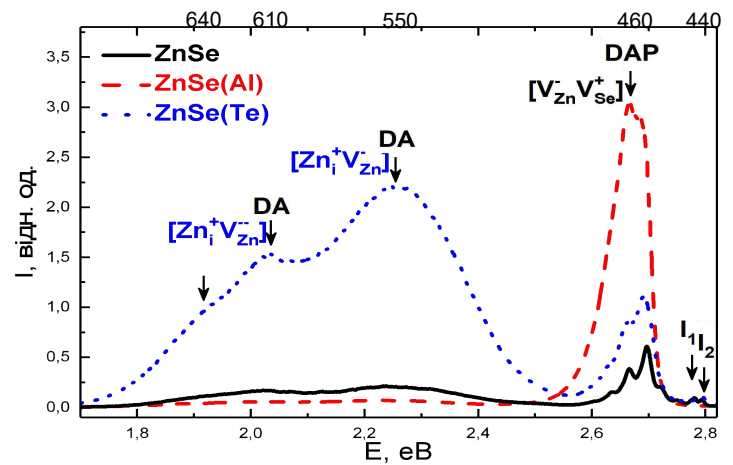


Рис. 9. Спектри низькотемпературної ФЛ кристалів ZnSe , $\text{ZnSe}(\text{Al})$ та $\text{ZnSe}(\text{Te})$.

($\lambda_{\text{збуд.}} = 325 \text{ нм}$, $T = 5 \text{ К}$).

На початковій стадії досліджень оптимального складу шихти встановлено, що при легуванні ZnSe алюмінієм структура точкових дефектів змінюється таким чином (рис. 9), що відбувається гасіння дефектної люмінесценції та передача енергії на рівень крайової люмінесценції. Саме для отримання ефективних болометрів ZnSe , за рахунок високої інтенсивності крайової люмінесценції при низьких температурах, доцільно проводити його легування домішкою алюмінію, що сприятиме підвищенню чутливості детектору при болометричних іспитах та більш ефективній реєстрації сцинтиляційної складової сигналу детектору.

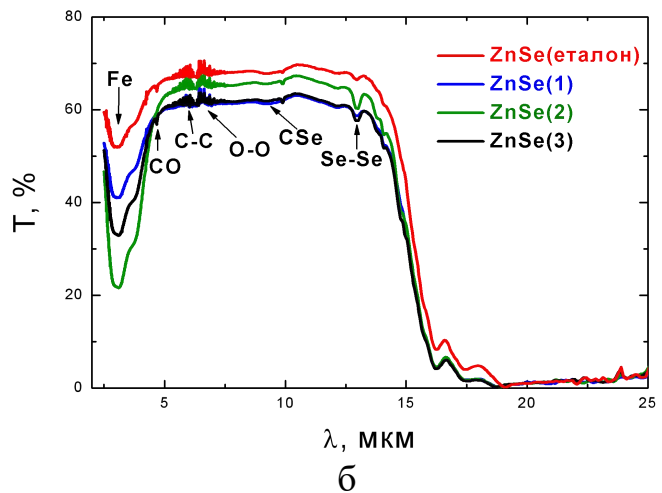
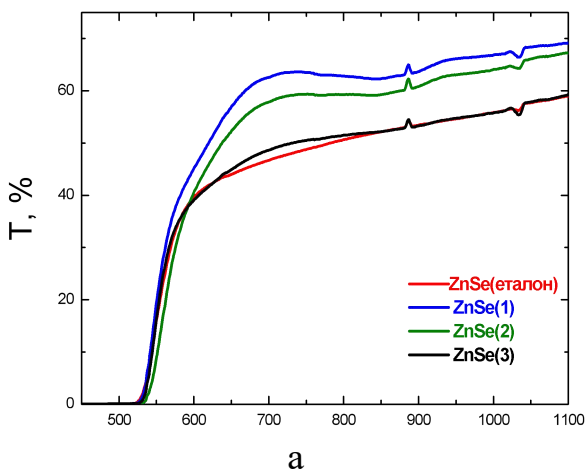


Рис. 10. Спектри оптичного пропускання кристалів ZnSe у видимому (а) та ІЧ (б) діапазонах.

При легуванні ZnSe телуrom співвідношення інтенсивностей смуг крайової і дефектної люмінесценції змінюється на користь дефектної, що неприйнятно через в 10 разів більший час висвічення дефектної люмінесценції порівняно з крайовою.

Кристали Zn^{82}Se вирощували модифікованим для високочистих матеріалів методом Бриджмена.

З даних оптичного пропускання у видимому та ІЧ діапазонах експериментальної серії кристалів ZnSe, (рис. 10.) встановлено критичні смуги поглинання, що впливають на сцинтиляційні та болометричні параметри (таб. 1.).

Таблиця 1.

Болометричні показники та оптичні характеристики експериментальної серії кристалів ZnSe

Зразок	Амплітуда теплового імпульсу, мкВ/MeV	Світловий вихід (β/γ), кеВ/MeV	Концентрація точкових дефектів, см^{-3}	Концентрація домішкових дефектів, см^{-3}	Концентрація Fe, ppm
1	4	2,6	$2 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{17}$	2
2	6	2,6	$5 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{18}$	5
3	35	6,1	$2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{18}$	3
«еталон»	10÷50	6,41	$5 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{17}$	1,2

Таким чином, управляючи структурою точкових дефектів в кристалах ZnSe, можливо варіювати вклад кожної смуги люмінесценції (екситонної, крайової (зв'язаних екситонів), дефектної).

Таблиця 2.

Активності найбільш критичних радіоактивних домішок в кристалах Zn^{82}Se порівняно з кристалам вольфрамату кадмію та йодиду натрію, легованого талієм.

Ізотопи	Активність, мБк/кг		
	CdWO_4	$\text{NaI}(\text{Tl})$	Zn^{82}Se
^{238}U	0,01	0,18	0,01
^{230}Th	0,02	0,18	0,017
^{226}Ra	0,007	0,002	0,02
^{210}Pb	0,06	0,02	0,1
α (U+Th)	0,26	0,08	0,04

Важливим параметром сцинтиляційних болометрів є радіаційна чистота по ізотопам, що можуть заважати реєструвати корисний сигнал. Дані активностей найбільш критичних радіоактивних домішок в кристалах Zn^{82}Se порівняно з традиційними сцинтиляторами свідчить про високу радіаційну чистоту.

В таб. 3. наведені основні параметри – роздільна здатність детекторів та світловий вихід сцинтиляційних болометрів, побудованих з використанням попередніх даних, отриманих для трьох кристалів Zn^{82}Se для проекту «CUPID». Енергетичне розділення в області, що цікава для очікуваної події $0\nu\beta\beta$ ^{82}Se , було однаковим серед трьох кристалів, що доводить відтворюваність болометричних характеристик отриманих зразків. Встановлено, що при гелієвих температурах альфа-бета відношення сцинтиляційного сигналу для вирощених нами кристалів дорівнює 3. Це свідчить про можливість ефективної ідентифікації бета-часток на фоні шкідливого альфа фону, наведеного домішками урану і торію.

За результатами тестувань в лабораторії Гран Сассо визначено, що кристали Zn^{82}Se забезпечили найнижчий для криогенних детекторів рівень фонові активності $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ імпл}/(\text{keV} \cdot \text{кг} \cdot \text{рік})$.

Таким чином за результатами роботи було запропоновано та реалізовано технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe , збагачених природним ізотопом ^{82}Se . Показана можливість отримання криогенних сцинтиляторів на основі Zn^{82}Se з поліпшеними сцинтиляційними параметрами шляхом цілеспрямованої генерації вакансій цинку в діапазоні концентрацій 0,0005-0,001 % ат. Це обумовило формування центрів локалізації екситонів, які забезпечують високу сцинтиляційну ефективність та швидкодію при задовільних параметрах фонові сигналу.

Таблиця 3.

Роздільна здатність детекторів та світловий вихід сцинтиляційних болометрів, виготовлених з трьох тестових кристалів Zn^{82}Se .

№ зразка	Енергетичне розрізнення [keV FWHM]	Квантовий вихід при реєстрації бета-гама випромінень [keV/MeV]	Квантовий вихід при реєстрації альфа часток [keV/MeV]
$\text{Zn}^{82}\text{Se-1}$	$30,1 \pm 1,7$	5,2	14,1
$\text{Zn}^{82}\text{Se-2}$	$29,7 \pm 1,4$	3,3	9,1
$\text{Zn}^{82}\text{Se-3}$	$30,2 \pm 1,7$	4,6	13,7

ВИСНОВКИ

В роботі розроблено технологічні засади отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних детектуючих систем рентгенівських комп'ютерних томографів та криогенних сцинтиляційних болометрів. Отримано такі наукові і практичні результати:

1. Вивчено вплив домішок алюмінію, галію, індію та вісмуту на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe. Показана можливість отримання сцинтиляторів на основі ZnSe шляхом формування катіонзамісних структур. Встановлено, що домішки алюмінію, галію та індію за рахунок утворення катіонзамісних структур сприяють утворенню вакансій цинку з формуванням мілких акцепторних рівнів близ валентної зони.
2. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах ZnSe(Al) відбувається формування потрібних дефектних комплексів ($\text{Al}_{\text{Zn}}^{+}-\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}-\text{Zn}_i^{*}$), що обумовлюють випромінювальну рекомбінацію з максимумом люмінесценції 590 нм і часом висвічення 1,5 мкс.
3. Встановлено, що при концентрації донорної домішки алюмінію 0,001-0,005 ат. % в кристалах ZnSe можуть бути досягнуті параметри неоднорідності сцинтиляційного сигналу не більше, ніж 3% при рівні післясвітіння 0,005 % через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.
4. Розроблено принципово новий метод підготовки шихти для вирощування сцинтиляційних кристалів ZnSe(Al) з похибкою концентрації алюмінію в шихті не більше 5 %. Цей метод дозволив спростити та здешевити процес отримання шихти за рахунок відмови від використання обробки шихти у водні та поєднання процесу синтезу шихти з процесом вирощування сцинтиляційних кристалів.
5. Оптимізовано умови отримання сцинтиляційних кристалів для застосування в сучасних комп'ютерних томографах. За результатами комп'ютерного моделювання теплових полів ростової печі за різних умов проведення вирощування та різних конструкцій теплових вузлів і ростових тиглів удосконалено конструкцію 2-х зонної ростової печі з можливістю відпалу вирощених кристалів в низькоградієнтній зоні, що зменшило вірогідність розтріскування кристалічних буль на 20 % порівняно з однозонною піччю. Також розроблено принципово новий метод вирощування кристалів ZnSe з використанням спливаючого в розплаві ZnSe графітового диску. Це дозволило на 30% зменшити радіальний градієнт фронту кристалізації при вирощуванні кристалів ZnSe діаметром до 50 мм та збільшити вихід придатних до використання сцинтиляторів на 25 % відносно традиційного методу вирощування.
6. Запропоновано новий спосіб термічної обробки кристалів ZnSe(Al) в багаторазовому графітовому контейнері особливої конструкції. Це дало можливість відмовитись від використання одноразових кварцових ампул та

досягти суттєвого поліпшення однорідності їх світлового виходу та рівня післясвітіння.

7. Розроблено метод газофазного синтезу особливо чистого Zn^{82}Se з елементарних компонентів для криогенних низькофонових сцинтиляційних болометрів, що дозволило отримати кристали з рекордно низьким вмістом радіоактивних та кисеньвмісних домішок. Двохстадійне проведення синтезу в інертному газі та в протоці водню дозволило досягти 100 % виходу цільового продукту стехіометричного складу. Запропоновано та реалізовано при виконанні контракту технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe збагачених природним ізотопом ^{82}Se . Показана можливість отримання криогенних сцинтиляторів на основі Zn^{82}Se з поліпшеними сцинтиляційними параметрами шляхом цілеспрямованого легування шихти радіаційно чистим алюмінієм з ефектом генерації вакансій цинку в кристалах на рівні 10 ppm і формування центрів локалізації екситонів, які забезпечують високу сцинтиляційну ефективність та швидкодію при задовільних параметрах фонного сигналу.

Основні публікації за темою дисертаційної роботи:

1. Chemical interaction in the $\text{ZnSe-ZnTe-Se-H}_2\text{-C}$ system / **A.I.Lalayants**, L.P.Gal'chinetskii, S.N.Galkin, V.D.Ryzhikov, I.A.Rybalka, E.F.Voronkin, N.G.Starzhinskii, V.I.Silin // *Inorganic Materials*. – 2005. – V.41, No.9. – P.934-938.
2. Analysis of thermal treatment effects upon optico-luminescent and scintillation characteristics of oxide and chalcogenide crystals / **A.I.Lalayants**, V.D.Ryzhikov, B.V.Grinyov, E.N.Pirigov, S.N.Galkin, L.L.Nagornaya, V.G.Bondar, I.P.Babiyshuk, V.I.Krivoshein, V.I.Silin, E.F.Voronkin, K.A.Katrunov, G.M.Onishchenko, Y.Y.Vostretsov, P.Y.Malyi, E.K.Lisetskaya, L.N.Lisetskii // *Nuclear Instruments and Method in Physics Research (A)*. – 2005. – V.537. – P.223-227.
3. Вплив повітряного середовища на фізичні характеристики сцинтиляційного кристала $\text{ZnSe}(\text{X}_{\text{Se}})$ / Л.П. Гальчинецький, Б.В. Гриньов, К.О. Катрунов, **О.І. Лалаянц**, Т.В. Русакова, В.Д. Рижиков, В.І. Сілін, М.Г. Старжинський// *Питання атомної науки та технологій*. –2008. № 5 (50), –р.189-193.
4. Interaction of hydrogen with lattice defects in $\text{ZnSe}(\text{X})$ crystals / **A.I.Lalayants**, L.P.Gal'chinetskii, G.M.Onishchenko, S.N.Galkin, M.V.Dobrotvorskaya, R.F.Kamalieddin // *Functional materials*. – 2011. V.18, No.2. – P.259-265.

5. Production of ^{82}Se enriched Zinc Selenide (ZnSe) crystals for the study of neutrinoless double beta decay/ I. Dafinei, S. Nagorny, S. Pirro, L. Cardani, M. Clemenza, F. Ferroni, M. Laubenstein, S. Nisi, L. Pattavina, K. Schaeffner, M. L. di Vacri, A. Boyarintsev, I. Breslavskii, S. Galkin, **A. Lalayants**, I. Rybalka, V. Zvereva, M. Enculescu. // Journal of Crystal Growth –2017. v475 –158–170.
6. Luminescent properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ mixed crystals obtained by solid-phase synthesis and melt-growing/ S.M. Galkin, O.G. Trubayeva, **O.I. Lalayants**, I.A. Rybalka, O.A. Shevchenko, K.Yu. Bryleva, L.O. Golinka-Bezshyyko. // Functional Materials Functional Materials.-2018.-V. 25, № 1. - P. 21-27.
7. Патент 114584 Україна, С30В 29/46. Спосіб отримання шихти селеніду цинку / **О.І.Лалаянц**, С.М.Галкін, І.А.Рибалка, В.С.Зверєва заявник і патентовласник Науково-технологічний центр радіаційного приладобудування НТК «Інститут монокристалів» НАН України. – а 2016 11326; заявл. 09.11.2016; опубл. 10.03.2017, Бюл. №5.
8. Патент 87331 Україна, МПК (2009), С30В33/02, С30В29/00, С01В19/00, С01Г9/00. Спосіб термообробки активованих кристалів селеніду цинку / **О.І.Лалаянц**, М.Г.Старжинський, Б.В.Гриньов, К.О.Катрунов, Л.П.Гальчинецький, В.І.Силін, О.Г.Трубаєва, В.Д.Рижиков; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – а200703969; заявл. 10.04.2007; опубл. 10.07.2009, Бюл. №13.
9. Патент 87944 Україна, МПК (2009), С30В15/20. Пристрій для вирощування монокристалів групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ / **О.І.Лалаянц**, В.С.Суздаль, Ю.М.Спіфанов, С.М.Стрельников, Є.Ф.Воронкін; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – а200809356; заявл. 17.07.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл. №16.
10. Патент 87953 Україна, МПК (2009), С30В13/00, С30В29/48. Спосіб вирощування монокристалів сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ / **О.І.Лалаянц**, С.М.Галкін, В.Д.Рижиков, Є.Ф.Воронкін, І.А.Бреславський; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – а200815199; заявл. 29.12.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл. №16.
11. Патент 89341 Україна, МПК (2009), С30В33/02, С30В29/46, С01В19/00, С01Г9/00. Спосіб термообробки активованих кристалів селеніду цинку / **О.І.Лалаянц**, Л.П.Гальчинецький, С.М.Галкін, Б.В.Гриньов, К.О.Катрунов, В.Д.Рижиков, М.Г.Старжинський; заявник і патентовласник Інститут

- сцинтиляційних матеріалів НАН України. – а200906128; заявл. 15.06.2009; опубл. 11.01.2010, Бюл. №1.
12. Патент 92286 Україна, МПК (2009), С30В29/10, G01Т1/202, С30В29/46. напівпровідниковий сцинтиляційний матеріал на основі активованого селеніду цинку та спосіб його одержання / **О.І.Лалаянц**, І.А.Бреславський, Є.Ф.Воронкін, С.М.Галкін, Б.В.Гриньов, В.Д.Рижиков; заявник і патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України. – а200910906; заявл. 29.10.2009; опубл. 11.10.2010, Бюл. №19.
 13. Оптическая однородность и механические свойства кристаллов ZnSe и $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ после изотермического отжига в Zn / **А.И.Лалаянц**, Л.В.Атрощенко, Е.Ф.Воронкин, С.Н.Галкин, И.А.Рыбалка, В.Д.Рыжиков // Вторая Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века». – 28-30 октября 2003: Тезисы докладов. – Москва, Россия. – С.250.
 14. Effect of a thermal treatment upon optical and mechanical properties of ZnSe(Te) crystals / **A.I.Lalajants**, S.N.Galkin, V.D.Ryzhikov, E.F.Voronkin, I.A.Rybalka // IEEE Nuclear Science Symposium. – 16-22 October 2004: Book of Abstracts. – Rome, Italy. – P.252.
 15. Determination of the impurity diffusion constant in zinc selenide crystals in 1000-1300 K temperature interval / **A.I.Lalajants**, S.N.Galkin, V.D.Ryzhikov, I.A.Rybalka, V.I.Silin, E.F.Voronkin // International Conference “Crystal Materials 2005”. – 30 May – 2 June 2005: Book of Abstracts. – Kharkov, Ukraine. – P.175.
 16. Main Parameters and Applications of ZnSe Scintillators / **O.I.Lalajants**, B.V.Grynyov, V.D.Ryzhikov, S.M.Galkin, Y.F.Voronkin, E.K.Lisetskaya, I.A.Rybalka // IEEE Medical Imaging Conference. – 19-25 October 2008: Book of Abstracts. – Dresden, Germany. – P.67.
 17. Термодинамика точечных дефектов и кинетические параметры сцинтилляторов на основе кристаллов селенида цинка для цифровой радиографии / **А.И.Лалаянц**, С.Н.Галкин, В.Д.Рыжиков, И.П. Бабийчук, К.Н. Беликов, В.Н. Баумер // XIII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2008. – 17-22 ноября 2008: Тезисы докладов. – Москва, Россия. – С. 64.
 18. Optimization of heat conditions at growth of large ZnSe crystals by Brigman-Stockbarger method / **O.Lalajants**, S.Galkin, A.Kolesnikov, O.Sidletskiy, I.Breslavskiy, K.Mazaev, V.Kalaev // The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16). – 8-13 August 2010: Book of Abstracts. – Beijing, China. – P.90.

АНОТАЦІЯ

Лалаянц О.І. Отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних томографічних систем та кріогенних детекторів. – Рукопис

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

В роботі розроблено технологічні засади отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності люмінесцентного сигналу для сучасних детектуючих систем ретгенівських томографів та низькофонових сцинтиляційних болометрів для кріогенних спектрометрів.

Встановлено, що домішка алюмінію сприяє утворенню вакансій цинку з формуванням мілких акцепторних рівнів близ валентної зони кристалів ZnSe. При концентрації Al в межах 0,001-0,005 % ат. в кристалах ZnSe(Al) можуть бути досягнуті параметри неоднорідності сцинтиляційного сигналу не більше, ніж 3% при рівні післясвітіння 0,005 % через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.

Запропоновано конструкцію 2-х зонної ростової печі з можливістю відпалу вирощених кристалів в низькоградієнтній зоні, та новий метод вирощування кристалів ZnSe з використанням спливаючого в розплаві ZnSe графітового диску.

Розроблено та реалізовано технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів Zn^{82}Se , що успішно пройшли тестування в лабораторії Гран Сассо (Італія).

Ключові слова: сцинтилятор, селенід цинку, детектор для комп'ютерної томографії, кристали селеніду цинку збагачені ^{82}Se , низькофонові сцинтиляційні болометри.

АННОТАЦИЯ

Лалаянц А.И. Получение сцинтилляционных кристаллов селенида цинка для современных томографических систем и криогенных детекторов. - Рукопись

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 - материаловедение. - Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

Работа посвящена разработке методов получения шихты, выращиванию и термообработке сцинтилляционных кристаллов селенида цинка с улучшенными

сцинтилляционными параметрами для детекторов рентгеновских компьютерных томографов и низкофоновых сцинтилляционных болометров для криогенных спектрометров.

Установлено, что примеси алюминия, галлия и индия за счет образования катионзамещенных структур способствуют образованию вакансий цинка с формированием мелких акцепторных уровней валентной зоны. Это позволило за счет вакансионного механизма диффузии насыщать кристаллы межузельным цинком и формировать тройные дефектные комплексы ($D_{Zn}^* - V_{Zn}^{//} - Zn_i^*$), представляющие собой высокоэффективные центры излучательной рекомбинации.

Показана возможность замены кварцевых запаянных ампул на графитовый контейнер особой конструкции для проведения термической обработки кристаллов селенида цинка в парах цинка. Это позволило в 10 раз уменьшить затраты на термообработку сцинтилляторов и стабилизировать их параметры светового выхода и послесвечения.

Разработана конструкция 2-х зонной ростовой печи с возможностью отжига выращенных кристаллов в низкоградиентной зоне, что уменьшило вероятность растрескивания буль на 20% по сравнению с однозонной печью, и принципиально новый метод выращивания кристаллов ZnSe с использованием всплывающего в расплаве ZnSe графитового диска. Это позволило на 30% уменьшить радиальный градиент фронта кристаллизации при выращивании кристаллов ZnSe диаметром до 50 мм и увеличить выход годных к использованию сцинтилляторов на 25% относительно традиционного метода.

Установлено, что при концентрации донорной примеси алюминия 0,001-0,005 ат.% в кристаллах ZnSe(Al) могут быть достигнуты параметры неоднородности сцинтилляционного сигнала не более, чем 3% при уровне послесвечения 0,005% через 3 мс после воздействия рентгеновского импульса.

Разработан метод газофазного синтеза особо чистого $Zn^{82}Se$ из элементарных компонентов для криогенных низкофоновых сцинтилляционных болометров, что позволило получить кристаллы с рекордно низким содержанием радиоактивных и кислородсодержащих примесей;

Предложена и реализована технологическая схема изготовления сцинтилляционных болометров на основе кристаллов $Zn^{82}Se$, что позволило выполнить контракт на поставку 24 сцинтилляционных болометрических элементов в лабораторию Гран Сассо для эксперимента "CUPID".

Ключевые слова: сцинтиллятор, селенид цинка, детектор для компьютерной томографии, кристаллы селенида цинка обогащенные ^{82}Se , низкофоновые сцинтилляционные болометры.

ABSTRACT

Lalayants O.I. Obtaining of scintillation crystals of zinc selenide for modern tomographic systems and cryogenic detectors. - Manuscript

Thesis for scientific degree of candidate of Technical Sciences in the specialty 05.02.01 - materials science. - Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, Kharkiv, 2021.

In order to improve the scintillation parameters of X-ray and cryogenic scintillators, methods for obtaining the charge, growing and heat treatment of ZnSe scintillation crystals were developed.

It was found that the aluminum impurity promotes the formation of zinc vacancies with the formation of shallow acceptor levels near the valence band of ZnSe crystals. It was determined that at the concentration of Al in ZnSe crystals in the range of 0.001-0.005 at.%, the parameters of scintillation signal inhomogeneity can be achieved by no more than 3% at an afterglow level of 0.005% in 3 ms after the action of the X-ray pulse.

Based on the results of modeling the thermal fields of the growth furnace, the design of a 2-zone growth furnace with the possibility of annealing the grown crystals in the low-gradient zone is proposed, and a new method of growing ZnSe crystals using a ZnSe melt graphite disk is proposed. A technological scheme for the manufacture of bolometric scintillators based on ZnSe crystals enriched with the natural isotope ^{82}Se , which have been successfully tested in the laboratory of Gran Sasso (Italy), has been developed and implemented.

Key words: scintillator, zinc selenide, computed tomography detector, ^{82}Se enriched zinc selenide crystals, low-background scintillation bolometers.