

ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

УДК 548.5:[539.1.074.3:546.47'23]

Лалаянц Олександр Іванович

ДИСЕРТАЦІЯ
ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ ДЛЯ
СУЧАСНИХ ТОМОГРАФІЧНИХ СИСТЕМ ТА КРІОГЕННИХ
ДЕТЕКТОРІВ

05.02.01 – матеріалознавство

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О.І.Лалаянц

Науковий керівник

Галкін Сергій Миколайович,
кандидат технічних наук, с.н.с.

Харків – 2021

АНОТАЦІЯ

Лалаянц О.І. Отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних томографічних систем та кріогенних детекторів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

В роботі розроблено технологічні засади отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних детектуючих систем рентгенівських комп'ютерних томографів та кріогенних 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 $(Al^{+}_{Zn}-V_{Zn}^{2-}-Zn_i^{*})$, 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 кріогенних 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 кріогенних

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 фононного сигналу.

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 сцинтиляторів на основі ZnSe шляхом формування катіонзамісних структур.
2. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах $\text{ZnSe}(\text{Al})$ 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 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 кріогенних 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 обумовило формування центрів локалізації екситонів, які забезпечують високу сцинтиляційну ефективність та швидкодію при задовільних параметрах фононного сигналу.

Практичне значення одержаних результатів:

1. 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.
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 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.

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 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 . 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).

За темою дисертації опубліковано 18 робіт, у тому числі 6 статей у фахових наукових виданнях, 6 патентів України та 6 тез доповідей. Дисертація викладена на 164 сторінках, складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (92 найменувань), містить 60 рисунків і 21 таблицю.

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

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

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.Babiychuk, 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. Лалаєнц**, Т.В. Русакова, В.Д. Рижигов, В.І. Сілін, М.Г. Старжинський// Problems of atomic science and technology. 2008. № 5 Series: Nuclear Physics Investigations (50), p.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.Kamaliaddin // Functional materials. – 2011. – V.18, No.2. – P.259-265.

5. 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. Production of ^{82}Se enriched Zinc Selenide (ZnSe) crystals for the study of neutrinoless double beta decay// Journal of Crystal Growth 475 (2017) 158–170.

6. S.M. Galkin, O.G. Trubayeva, **O.I. Lalayants**, I.A. Rybalka, O.A. Shevchenko, K.Yu. Bryleva_L.O. Golinka-Bezshyyko. Luminescent properties of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ mixed crystals obtained by solid-phase synthesis and melt-growing// 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.Лалаєнц**, 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 $A^{IV}V^{VI}$ / **О.І.Лалаянц**, В.С.Суздаль, Ю.М.Єпіфанов, 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 $A^{IV}V^{VI}$ / **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 $ZnSe_{1-x}Te_x$ 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.

ABSTRACT

Lalajants 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.

The thesis is devoted to developing of the technologies of zinc selenide scintillators with improved parameters of luminescent signal kinetics and homogeneity for CT and low - background scintillation bolometers for cryogenic spectrometers.

It was found that impurities of aluminum, gallium and indium contribute to the formation of zinc vacancies with the formation of shallow acceptor levels near the valence band. This allowed to saturate the crystals with interstitial zinc due to the vacancy diffusion mechanism and to form triple defect complexes ($D_{Zn}^+ - V_{Zn}^{2-} - Zn_i^*$), which are highly efficient centers of radiative recombination.

It is established that at the concentration of the donor aluminum impurity 0.001-0.005% at. in ZnSe crystals, 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.

According to computing modeling of the thermal fields of the growth furnace under different growing conditions and different designs of thermal units and growth crucibles proposed:

- design of a 2-zone growth furnace with the possibility of annealing of grown crystals in the low-gradient zone, which reduced the probability of cracking of the bulbs by 20% compared to a single-zone furnace;
- the fundamentally new method of growing ZnSe crystals using a graphite disk floating in the ZnSe melt. This allowed to reduce by 30% the radial gradient of the crystallization front when growing ZnSe crystals with a diameter of up to 50 mm and to increase the yield of usable scintillators by 25% compared to the traditional method.

A method for the gas-phase synthesis of radiopure $Zn^{82}Se$ from elementary components for cryogenic low-background scintillation bolometers has been

developed, which has made it possible to obtain crystals with a record low content of radioactive and oxygen-containing impurities. The two-stage synthesis in the inert gas and in the hydrogen flow allowed achieving 100% yield of the target product of stoichiometric composition. A technological scheme for the obtaining of bolometric scintillators based on ZnSe crystals enriched with the natural isotope ^{82}Se is proposed and implemented. The possibility of obtaining cryogenic scintillators based on Zn^{82}Se with improved scintillation parameters by targeted doping of the charge with radiation-pure aluminum with the effect of generating zinc vacancies in crystals at the level of 10 ppm and formation of exciton localization centers, which provide high scintillation signal efficiency at cryogenic temperature.

The scientific novelty of the obtained results lies in the following, for the first time established provisions:

1. The influence of impurities of aluminum, gallium, indium and bismuth on the luminescent properties of ZnSe crystals has been studied. The possibility of obtaining highly efficient ZnSe-based scintillators by forming cation-substituting structures is shown.
2. It is shown that due to the vacancy mechanism of diffusion of interstitial zinc in ZnSe (Al) crystals there is a formation of triple defective complexes ($\text{Al}_{\text{Zn}}^+ - \text{V}_{\text{Zn}}^{2-} - \text{Zn}_i^*$), which cause radiative recombination with a maximum luminescence of 590 nm and a luminescence time of 1.5 μs
3. It is established that at the concentration of the donor impurity of aluminum in the range of 0.001-0.005% at. in ZnSe (Al) crystals, the scintillation signal inhomogeneity parameters is no more than 3% and the afterglow level is 0.005% after 3 ms of the X-ray pulse.
4. It is shown that annealing of ZnSe (Al) crystals in zinc vapor at a temperature of 980 °C and cooling at the rate of 800 degrees per hour leads to a decrease in the concentration of intrinsic point defects forming traps of charge carriers and

improves the afterglow level to 0.005% after 3 ms after the action of the X-ray pulse.

5. The possibility of obtaining cryogenic scintillators based on Zn^{82}Se crystals with improved scintillation parameters by targeted doping of the charge with radiation-pure aluminum with the effect of generating zinc vacancies in crystals at the level of 10 ppm and caused the formation of centers of exciton localization by normal level of the phonon signal.

Practical significance of the obtained results:

1. A fundamentally new method of charge preparation for growing ZnSe (Al) scintillation crystals with the deviation of aluminum concentration in the charge of not more than 5% have been developed. This method allowed simplifying and reducing of the cost of the charge obtaining process for growing of ZnSe (Al) scintillation crystals.

2. According to the results of computer modeling of thermal fields of the growth furnace under different growing conditions and different designs of heat assemblies and growth crucibles, the design of 2-zone growth furnace with the possibility of annealing grown crystals in the low gradient zone was improved, which reduced on 20 % the cracking probability.

3. A fundamentally new method of growing ZnSe crystals using a graphite disk floating in the ZnSe melt have been developed. This allowed to reduce by 30% the radial gradient of the crystallization front when growing ZnSe crystals with a diameter of up to 50 mm and to increase the yield of usable scintillators by 25% compared to the traditional method of growing.

4. A new method of heat treatment of ZnSe (Al) crystals in a reusable graphite container of special design is proposed. This made it possible to abandon the use of disposable quartz ampoules and achieve a significant improvement in the homogeneity of their light output and the afterglow parameter.

5. It was develop the method of gas-phase synthesis of radio pure Zn^{82}Se powder from elementary components for cryogenic low-background scintillation

bolometers, which allowed obtaining crystals with a record low contamination of radioactive and oxygen-containing impurities. The two-stage synthesis in the inert gas and in the hydrogen channel allowed achieving 100% yield of the target product of stoichiometric composition. The technological scheme of manufacturing bolometric scintillators based on ZnSe crystals enriched with the natural isotope ^{82}Se is proposed and implemented during the execution of the contract. This allowed making of 24 scintillation bolometric elements Zn^{82}Se with a diameter of 48 mm and a length of 50 mm for further testing in the CUPID experiment in the underground laboratory of Gran Sasso (Italy).

On the topic of the dissertation, the applicant in co-authorship has published 18 scientific works, including. Among them, there are 6 articles published in professional scientific journals, 6 patents of Ukraine and 6 theses of regional and international conferences.

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

MAIN PUBLICATIONS ON THE TOPIC OF THE DISSERTATION:

1. Doping methods and properties of the solid solutions on $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ crystals base / **A.I.Lalayants**, L.V.Atroshchenko, L.P.Gal'chinetskii, S.N.Galkin, K.A.Katrunov, E.K.Lisetskaya, I.A.Rybalka, V.D.Ryzhikov, V.I.Silin, N.G.Starzhinskii, E.F.Voronkin // Functional Materials. – 2005. – V.12, No.4. – P.610-615.

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. Termicheski- i radiatsionno-stimulirovannyye defekty v poluprovodnikovyykh kristallakh selenida tsinka / **A.I.Lalayants**, L.V.Atroshchenko, Ye.F.Voronkin, S.N.Galkin, S.Ye.Tret'yak, V.D.Ryzhikov, I.A.Rybalka, A.N.Vodin // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. – 2006. – №4. – S.239-240.

4. Interaction of hydrogen with lattice defects in ZnSe(X) crystals / **A.I.Lalayants**, L.P.Gal'chinetskii, G.M.Onishchenko, S.N.Galkin, M.V.Dobrotvorskaya, R.F.Kamaliyeddin // 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 475 (2017) 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. Patent 2267 Ukrayina, S30V11/00. Tygel dlya vyroshchuvannya krystaliv hrupy AIIIVI / **O.I.Lalayants**, S.M.Galkin, L.P.Hal'chynets'kyi, V.D.Ryzhykov, V.I.Silin; zayavnyk i patentovlasnyk Naukovo-tekhnologichnyy tsentr radiatsiynoho pryladobuduvannya NTK «Instytut monokrystaliv» NAN Ukrayiny. – 2003044013; zayavl. 30.04.2003; opubl. 15.01.2004, Byul. №1.

8. Patent 87331 Ukrayina, MPK (2009), S30V33/02, S30V29/00, S01V19/00, S01G9/00. Sposib termoobrobky aktyvovanykh krystaliv selenidu tsynku / **O.I.Lalayants**, M.H.Starzhyns'kyi, B.V.Grynov, K.O.Katrunov, L.P.Hal'chynets'kyi, V.I.Sylin, O.H.Trubayeva, V.D.Ryzhykov; zayavnyk i

patentovlasnyk Instytut stsyntylyatsiynykh materialiv NAN Ukrayiny. – a200703969; zayavl. 10.04.2007; opubl. 10.07.2009, Byul. №13.

9. Patent 87944 Ukrayina, MPK (2009), S30V15/20. Prystriy dlya vyroshchuvannya monokrystaliv hrupy AIIIVI / **O.I.Lalayants**, V.S.Suzdal', YU.M.Yepifanov, S.M.Strel'nikov, YE.F.Voronkin; zayavnyk i patentovlasnyk Instytut stsyntylyatsiynykh materialiv NAN Ukrayiny. – a200809356; zayavl. 17.07.2008; opubl. 25.08.2009, Byul. №16.

10. Patent 87953 Ukrayina, MPK (2009), S30V13/00, S30V29/48. Sposib vyroshchuvannya monokrystaliv spoluk AIIIVI / **O.I.Lalayants**, S.M.Galkin, V.D.Ryzhykov, YE.F.Voronkin, I.A.Breslavs'kyi; zayavnyk i patentovlasnyk Instytut stsyntylyatsiynykh materialiv NAN Ukrayiny. – a200815199; zayavl. 29.12.2008; opubl. 25.08.2009, Byul. №16.

11. Patent 89341 Ukrayina, MPK (2009), S30V33/02, S30V29/46, S01V19/00, S01G9/00. Sposib termoobrobky aktyvovanykh krystaliv selenidu tsynku / **O.I.Lalayants**, L.P.Hal'chynets'kiy, S.M.Galkin, B.V.Grynov, K.O.Katrunov, V.D.Ryzhykov, M.H.Starzhyns'kyi; zayavnyk i patentovlasnyk Instytut stsyntylyatsiynykh materialiv NAN Ukrayiny. – a200906128; zayavl. 15.06.2009; opubl. 11.01.2010, Byul. №1.

12. Patent 92286 Ukrayina, MPK (2009), S30V29/10, G01T1/202, S30V29/46. napivprovodnykovyy stsyntylyatsiynyy material na osnovi aktyvovanoho selenidu zinku ta sposib yoho oderzhannya / **O.I.Lalayants**, I.A.Breslavs'kyi, YE.F.Voronkin, S.M.Galkin, B.V.Hryn'ov, V.D.Ryzhykov; zayavnyk i patentovlasnyk Instytut stsyntylyatsiynykh materialiv NAN Ukrayiny. – a200910906; zayavl. 29.10.2009; opubl. 11.10.2010, Byul. №19.

13. Opticheskaya odnorodnost' i mekhanicheskiye svoystva kristallov ZnSe i ZnSe_{1-x}Tex posle izotermicheskogo otzhiga v Zn / **A.I.Lalayants**, L.V.Atroshchenko, Ye.F.Voronkin, S.N.Galkin, I.A.Rybalka, V.D.Ryzhikov // Vtoraya Mezhdunarodnaya konferentsiya po fizike kristallov «Kristallofizika

21-go veka». – 28-30 oktyabrya 2003: Tezisy dokladov. – Moskva, Rossiya. – S.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 радиологии / **А.И.Лалаянц**, С.Н.Галкин, В.Д.Рыжигов, 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.

18. Optimization of heat conditions at growth of large ZnSe crystals by Bridgman-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.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 СЦИНТИЛЯЦІЙНІ КРИСТАЛИ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ (Літературний огляд).....	12
1.1 Фізичні властивості і механізми дефектоутворення в кристалах селеніду цинку.....	13
1.2 Природа люмінесцентних смуг в кристалах ZnSe.....	20
1.3 Сцинтилятори для рентгенівських детекторів	22
1.4 Низькофонові сцинтиляційні болометричні елементи для кріогенних спектрометрів	26
1.5 Методи отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку.....	31
1.5.1 Методи синтезу селеніду цинку.....	31
1.5.2 Вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку.....	32
1.5.3 Відпал кристалічних заготовок ZnSe в парах цинку.....	35
1.6 Висновок до огляду літератури та постановка мети роботи.....	36
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ.....	38
2.1 Вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку методом Бриджмена	38
2.2 Комп'ютерне моделювання теплових полів ростової установки	40
2.3 Післяростовий відпал сцинтиляційних кристалів ZnSe	41
2.4 Методи аналізу домішкового складу сировини та кристалів ZnSe	43
2.5 Вимірювання оптичного пропускання та поглинання кристалів ZnSe..	44
2.6 Вимірювання спектрів люмінесценції кристалів ZnSe	44
2.7. Вимірювання часу загасання люмінесценції сцинтиляційних кристалів селеніду цинку.....	45
2.8 Вимірювання світлового виходу та його однорідності по площині зразку.....	45
2.9 Вимірювання рівня післясвітіння заготовок елементів ZnSe	49
2.10 Висновки до розділу 2.....	50

РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ КАТІОННИХ ДОМІШОК НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ ZnSe.....	51
3.1 Дослідження дефектоутворення в кристалах ZnSe при їх легуванні катіонними домішками.....	51
3.2 Оптичні параметри кристалів селеніду цинку, легованих катіонними домішками.....	53
3.3 Випромінювальні процеси в кристалах селеніду цинку	57
3.4 Вплив стану поверхні на фотолюмінесценцію кристалів ZnSe.....	60
3.5 Дослідження сцинтиляційних параметрів легованих кристалів селеніду цинку методом імпульсної радіолюмінесценції (ІРЛ).....	65
3.6 Генерація комплексів дефектів в кристалах селеніду цинку	74
3.6.1 Особливості одержання сцинтиляторів з підвищеною швидкодією.....	79
3.7 Дослідження сцинтиляційних та люмінесцентних характеристик кристалів ZnSe різної дефектності.....	81
3.8 Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції ZnSe, ZnSe(Al) і ZnSe(Te).....	84
3.9 Висновки до розділу 3.....	87
РОЗДІЛ 4 ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛІВ ZnSe З ПОЛІПШЕНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ДЕТЕКТОРІВ.....	88
4.1 Розробка методу підготовки шихти для вирощування кристалів ZnSe(Al) для рентгенівських детекторів з низьким рівнем післясвітіння	88
4.2 Удосконалення методики вирощування сцинтиляційних кристалів ZnSe	92
4.2.1 Оптимізація оптичної однорідності та сцинтиляційної швидкодії кристалів ZnSe(Al).....	93

4.2.2 Моделювання теплових полів ростової установки на різних етапах вирощування кристалів ZnSe.....	94
4.3 Вдосконалення основних вузлів установок з вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку.....	96
4.4 Конструктивні вузли ростового апарату.....	98
4.5 Характеристики базової дослідно-промислової установки для вирощування сцинтиляторів на основі кристалів селеніду цинку ZnSe(Al).	104
4.6 Розробка методу вирощування кристалів ZnSe(Al) з використанням спливаючого в розплаві графітового диску.....	109
4.7 Удосконалення методики відпалу кристалів ZnSe(Al) в парах цинку.....	111
4.8 Виготовлення сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe(Al) для детекторів КТ.....	115
4.9 Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe(Al), отриманих за вдосконаленою технологією.....	120
4.10 Висновки до розділу	121
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОФОНОВИХ КРИСТАЛІВ ZnSe ДЛЯ КРІОГЕННИХ БОЛОМЕТРИЧНИХ ДЕТЕКТОРІВ З РЕЄСТРАЦІЇ РІДКІСНИХ ПОДІЙ.....	
5.1 Характеристики структурно досконалих кристалів ZnSe	123
5.2 Про можливість застосування кристалів ZnSe в кріогенних детекторах.....	127
5.2.1 Особливі вимоги до кристалів, що застосовуються у експериментах з реєстрації рідкісних подій	128
5.2.2 Радіаційна чистота кристалів ZnSe	127
5.3 Одержання сировини та вирощування кристалів ZnSe	131
5.3.1 Синтез та обробка ZnSe порошку для вирощування кристалів....	133
5.4 Вирощування кристалів ZnSe для кріогенних детекторів.....	140
5.5 Механічна обробка кристалів ZnSe	143

5.6 Дослідження фото- та рентгено- люмінесцентних властивостей при кімнатній та низьких температурах допованих кристалів ZnSe.....	144
5.7 Температурні залежності інтенсивності радіолюмінесценції та кінетики висвічування кристалів ZnSe(Al).....	147
5.8 Структурна досконалість кристалів ZnSe.....	149
5.9 Оптичні характеристики кристалів ZnSe.....	152
5.10 Випробування кристалів ZnSe в кріостаті при температурі 15 мК...157	
5.11 Висновки до розділу 5.....	159
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	162
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	164
ДОДАТКИ.....	177

ВСТУП

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 ізоотопу ^{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 криогенних 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 $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ " («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 $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, механізми випромінень та застосування в медицині" («Томограф», 2010-2012 р.р., № держреєстрації 0110U001616), "Розробка високоефективних сцинтиляторів для детектування іонізуючого випромінювання" («Сканер», 2012-2013 р.р., № держреєстрації 0112U008217), "Сцинтиляційні матеріали на основі сульфідних і селенідних сполук $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ для датчиків мультиенергетичної радіографії" (2013 р., № держреєстрації 0112U006200), «Створення оксидних та халькогенідних композитних сцинтиляторів для високочутливих двохенергетичних детекторів багатозрізової комп'ютерної томографії» («Томограф-2», 2013-2015 р.р. 0113U001832), «Створення високоефективних сцинтиляційних неорганічних матеріалів для новітніх систем низькофоновий ядерної спектрометрії та медичної діагностики» (Шифр «Сфалерит», 2019-2021 р.р. № держреєстрації 0119U100764).

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

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 кріогенних 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 сцинтиляційного 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 сцинтиляційних 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, спектрометричні характеристики та радіаційна чистота сцинтиляційних 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:

4. Вивчено вплив домішок алюмінію, галію, індію та вісмуту на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe. Показана можливість отримання високоефективних сцинтиляторів на основі ZnSe шляхом формування катіонзамісних структур.

5. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах ZnSe(Al) відбувається формування потрібних дефектних комплексів ($\text{Al}_{\text{Zn}}^{+}\text{-V}_{\text{Zn}}^{2-}\text{-Zn}_{\text{i}}^{*}$), що обумовлюють випромінювальну рекомбінацію з максимумом люмінесценції 590 нм і часом висвічення 1,5 мкс.

6. Встановлено, що при концентрації донорної домішки алюмінію в діапазоні 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.

4. Показано, що відпал кристалів ZnSe(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 фононного сигналу.

Практичне значення одержаних результатів:

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Розроблено метод газозфазного синтезу особливо чистого Zn^{82}Se з елементарних компонентів для кріогенних 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 . 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.

РОЗДІЛ 1.

СЦИНТИЛЯЦІЙНІ КРИСТАЛИ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ ТА МЕТОДИ ЇХ
ОТРИМАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Стрімкий розвиток таких областей радіаційного приладобудування, як рентгенівська медична й технічна томографія, дозиметрія іонізуючих випромінювань різної природи, низькофонова спектрометрія при криогенних температурах потребує нових сцинтиляційних матеріалів, що мають комплекс відповідних оптимальних властивостей: високий світловихід та швидкодія, температурна й радіаційна стабільність вихідних параметрів, спектральне узгодження з діапазоном чутливості фотоприймача, негігроскопічність, радіаційна чистота. Однак, одні з кращих сцинтиляторів, що використовуються на цей час, наприклад, NaI(Tl), CsI(Tl), - мають низьку радіаційну стійкість (до 10^4 рад) і високий рівень післясвітіння [21]. Крім цього, вони не водостійкі, що потребує їх захисту від впливу атмосфери. Відомі оксидні сцинтилятори $Gd_2O_2S:Pr,Ce,F$; $CdWO_4$, $PbWO_4$, $Bi_4Ge_3O_{12}$, Gd_2SiO_5 мають порівняно з $ZnSe(Te)$ низьку конверсійну ефективність [22]. Тому питання створення нових високоефективних халькогенідних сцинтиляторів на основі кристалів $ZnSe$, легованих спеціальними домішками, та розробка технологій їх виготовлення мають велике значення з точки зору виведення України на передові позиції в галузі сцинтиляційного матеріалознавства. Для нових складів сцинтиляторів необхідно 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.

З усього сімейства напівпровідникових сполук групи II - VI саме $ZnSe$ завдяки своїм фізико-хімічним властивостям знаходить все більше застосування в оптоелектроніці та радіаційному приладобудуванні. Так, він

використовується в якості матеріалу для сцинтиляторів, фотодетекторів, лазерів, а також виготовлення вихідних вікон для лазерів високих енергій [22]. Останнім часом ZnSe розглядають також як один з найбільш перспективних матеріалів для застосування в якості низькотемпературних болометрів в експериментах з реєстрації безнейтринного подвійного бета-розпаду [23].

У зв'язку зі стійким зростанням потреби в люмінесцентних матеріалах даного типу актуальним питанням на сьогоднішній день є вивчення природи і механізму їх світіння і розробка технології виготовлення чистих і легованих кристалів ZnSe із заданими відтворюваними властивостями для рентгенівських детекторів з поліпшеними кінетичними параметрами і кристалів селеніду цинку, збагачених природним ізотопом ^{82}Se для сцинтиляційних болометрів.

1.1 Фізичні властивості і механізми дефектоутворення в кристалах селеніду цинку

Селенід цинку є прямозонним напівпровідником, що існує в гексагональній структурі при високих температурах і кубічній при температурі нижче 1684 К. Фізичні властивості кристалічного селеніду цинку приведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1- Фізичні властивості кристалів ZnSe [19].

Параметр	Значення
Температурний коефіцієнт лінійного розширення α_t , $^{\circ}\text{C}^{-1}$ при 300 К	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Теплопровідність, Вт/(м · град) при 20 $^{\circ}\text{C}$	14.1
Питиома теплоємність, Дж/(кг · град) при 300К	367,0

Питомий опір невідпаленого, Ом·см	$10^{10} - 10^{12}$
Ширина забороненої зони при 300 К	2,67
Діелектрич. пост. ВЧ	5,9
Діелектрич. пост. Стат.	8,1-8,8
Температура плавлення, К	1792 +/-15
Сингонія	Кубічна
Клас симетрії	4 3 m
Параметри решітки, А	a=5,668 c=a
Спайність	Досконала по (100)
Показник заломлення, n _e	2,6645
Діапазон оптичної прозорості, мкм	0,55÷18
Щільність, при 20 °С, г/см ³	5,27
Твердість по Моосу	4
Мікротвердість, Па	$(101 \pm 3) \cdot 10^7$
Коефіцієнт поперечної деформації	0,311
Модуль пружності Е, Па	$7,76 \cdot 10^{10}$
Реакційна здатність	Нерозчинний у воді, реагує з окислювальними речовинами

Кристалл це матеріальний об'єкт із періодичним порядком чергування найменшого набору атомів або іонів, що складають елементарну комірку, у геометричному просторі цього об'єкту. На рис. 1.1 та 1.2 зображена структура сульфиду цинку ZnS. Цим структурним типом характеризуються бінарні сполуки типу A^{II}B^{VI}, у тому числі і ZnSe. У природі ZnS зустрічається в двох модифікаціях: Звичайна цинкова обманка, або сфалерит (рис. 1.1), має в основі кубічну упаковку аніонів цинку Zn, одна половина тетраедричних пустот якої зайнята катіонами сірки S. Структуру сфалериту можна описати

як дві ГЦК-гратки - сірки і цинку, зміщені один щодо одного на чверть просторової діагоналі куба.

Всі реальні тверді тіла (монокристалічні і полікристалічні) містять дефекти структури, що є порушеннями періодичності просторового розташування атомів. Вплив дефектів на фізичні властивості кристалів надзвичайно різноманітні. Вони визначаються характером сил зв'язку в кристалах, їх енергетичною структурою (метали, напівпровідники або діелектрики). Якщо фундаментальні фізичні властивості речовини визначаються його хімічним складом і ідеальною структурою, то деякі зміни цих властивостей і додання нових оптичних, електронних, механічних та інших характеристик можна здійснити введенням або зміною концентрації дефектів в них. Створення достатньо повного уявлення про природу і поведінку різних дефектів є необхідною умовою наукового підходу до управління структурно-чутливими властивостями і процесами в твердих тілах.

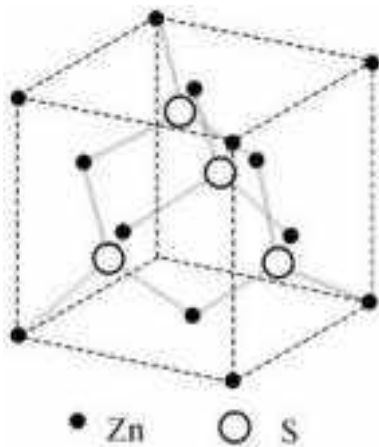


Рис. 1.1 – Структура сфалериту

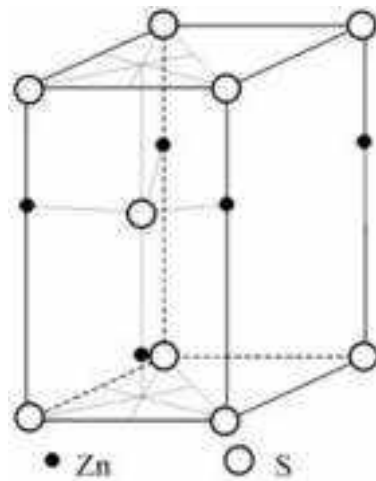


Рис. 1.2 – Структура вюрциту

Найбільш характерними порушеннями кристалічної структури є точкові дефекти, які у великій концентрації утворюються при високотемпературних процесах кристалізації.

Інше характерне порушення, це наявність домішкових атомів, що утворюють з основною речовиною твердий розчин заміщення або проникнення.

Тверді розчини заміщення – це коли домішкові атоми (або іони) розташовуються у вузлах кристалічної решітки замість атомів розчинника. Важливо, щоб кристалічна структура замісника та компонента, що заміщується були досить близькі за радіусами атомів (іонів) і розрізнялися не дуже сильно (в межах 15%). При цих умовах стійкими можуть виявитися тверді розчини будь-якого складу і в цьому випадку можлива необмежена розчинність компонентів бінарної суміші з утворенням безперервного ряду твердих розчинів від 0 до 100% кожного компонента.

У якості домішок кристалу можливо прийняти також власні точкові дефекти.

Типи дефектів, що можуть існувати в кристалах сполук $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, можливо розділити на 4 групи [24, 25]:

1. Вакансії катіону чи аніону – V_A , V_B . Атом може бути відсутнім в деякому вузлі кристалічної решітки. Таке порожнє місце називають вакансією. Часто вакансія з'являється при кристалізації - один вузол виявляється порожнім, і, якщо наступний шар атомів закриває підхід атомів з розчину або розплаву до порожнього вузлу-вакансії, то вузол може виявитися порожнім. Вакансію часто називають - дефект по Шотткі;

2. Міжвузлові атоми – A_i , B_i . Атом може розміститися не у вузлі кристалічної решітки, а в проміжку між атомами - міжвузля, такий дефект називають міжвузольний атом. З'являється міжвузольний атом, як і вакансія, часто при кристалізації - один з атомів в результаті теплового руху потрапляє у проміжок між сусідніми атомами, і, якщо його місце займе якийсь інший атом, то міжвузольний атом так і залишиться в новому ненормальному положенні.

3. Дефект по Френкелю. Часто вакансія та міжвузольний атом утворюють пари. В цьому випадку один з атомів перескакує з вузлового положення в сусіднє міжвузольне положення. Причиною такого перескоку може бути тепловий рух при порівняно високих температурах, порядку температури плавлення, чи вибивання атома радіаційною часткою (радіаційний дефект). Така пара дефектів називається дефектом по Френкелю.

4. Атом домішки. Як мінімум один з атомів основи може бути заміщений атомом домішки. При цьому утворюється дефект, званий домішковим атомом заміщення. Домішковий атом може розміститися і в міжвузля, як би упродившись в нього. Такий дефект, званий домішковим атомом впровадження, часто з'являється у випадку, коли атом домішки значно менше атомів кристала і в решітці кристала є міжвузля достатнього розміру; часто домішками впровадження виявляються малорозмірні атоми водню, бору, вуглецю. Якщо атом домішки перевершує за розмірами атоми кристала, то, як правило, він заміщає атоми кристалу. Часто атоми домішки, що відрізняються валентністю від атомів кристала, зумовлюють появу вакансій, як це відбувається в кристалах ZnSe при додаванні до нього тривалентного алюмінію Al^{3+} , так, що кристал в цілому залишається нейтральним. У такому випадку 2 атоми тривалентного алюмінію займають місця 2-х атомів цинку, а місце, де повинен був би знаходитися третій атом цинку, виявляється порожнім. Це приклад цілеспрямованого легування напівпровідникового кристалу донорною домішкою з генеруванням у кристалі точкових дефектів – вакансій. У подальшому буде показано, що даний метод генерації точкових дефектів є ефективним для утворення люмінесцентних комплексів дефектів.

Енергія утворення дефекту. У разі вакансії (це енергія, необхідна для видалення атому на поверхню кристалу. У разі впровадженого атома це енергія необхідна для переміщення атома з поверхні кристала в міжвузля.

В кристалах сполук $A^{II}B^{VI}$ концентрація власних точкових дефектів при температурі T відповідає мінімуму енергії Гіббса:

$$G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Концентрацію точкових дефектів при вибраній температурі можливо розрахувати за формулою Больцмана:

$$C_d = N_d / N_A = \exp(-E_d / kT) \quad (1.2)$$

де: N_A – число Авогадро, N_d – кількість точкових дефектів у грам-молекулі, E_d – енергія утворення дефекту.

Якщо E_d є близькою до 1 еВ, то при температурі плавлення селеніду цинку 1800 К концентрація точкових дефектів становитиме $1,4 \cdot 10^{-3}$ атомних долей. Відповідно до рівняння 2, ця концентрація спадає експоненціально і при кімнатній температурі вона повинна значно спадати. Однак внаслідок швидкого охолодження кристалів і утворення термодинамічно стійких асоціатів дефектів спостерігається збереження концентрації точкових дефектів в кристалах напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ на рівні $10^{-4} \%$ ат. Це досить висока концентрація, що впливає на різноманітні фізичні характеристики кристалів.

Вплив точкових дефектів на дифузію. Точкові дефекти надають найбільш значний вплив на швидкість дифузії в кристалах і на електропровідність в діелектричних кристалах. Зупинимося насамперед на можливих механізмах дифузії в кристалах.

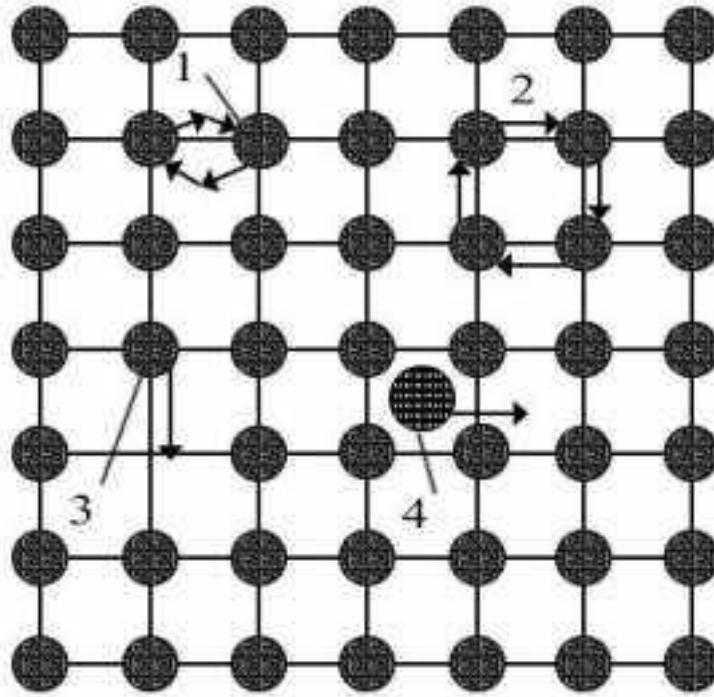


Рисунок 1.3 – Найбільш поширені механізми дифузії атомів в кристалах:
 1 - обмін місцями двох сусідніх атомів; 2 - обмін місцями кількох сусідніх атомів; 3 - перескок атома в вакансію; 4 - перескоки межузельних атомів в сусідні міжвузля

Атоми в кристалах можуть перескакувати з одного положення в інше. Можливі варіанти таких перескоків зображені на рис. 1.3. Два або чотири атоми можуть помінятися місцями (див. рис. 1.3 (1, 2)). Атому набагато легше протиснутися між іншими, і перескакувати у вакансію (3). Також порівняно легко перескакувати межузельний атом, особливо якщо він невеликого розміру (4). Тому основними механізмами дифузії в твердих тілах вважають вакансійний, пов'язаний з перегрупуванням атомів поблизу вакансій (3) та межузельний, пов'язаний з переміщеннями, як правило, порівняно малорозмірних атомів по межузельникам (4).

У бінарному напівпровіднику, наприклад селеніді цинку, переміщення міжвузельного цинку значно полегшується при досягненні концентрації вакансій цинку до деякого порогового значення. За деякими оцінками цей

поріг сягає значення 10^{-4} % (ат), якого можливо досягти цілеспрямованим легуванням кристалів.

1.2. Природа люмінесцентних смуг в кристалах ZnSe

Перші відомості про дослідження люмінесцентних характеристик кристалів ZnSe при низьких температурах з'явилися в 1960-х рр., В яких повідомлялося про крайове випромінювання, що спостерігалось у вигляді великої кількості чітких ліній в спектрах фотолюмінесценції ZnSe при близько 440 і 460 нм в діапазоні температур 4,2-77 К [24], і дефектно-домішковому випромінюванні, що проявляється у вигляді широких смуг в більш довгохвильовій області спектру [26]. Однак до сих пір не існує єдиної точки зору щодо механізму виникнення крайового випромінювання в кристалах ZnSe. Автори [27] припускають, що смуги крайового світіння обумовлені рекомбінацією вільних електронів з дірками, пов'язаними на акцепторах, інші автори [28-30] вважають, що воно обумовлено рекомбінацією на донорно-акцепторних парах. В роботі [31] центри крайового випромінювання зв'язуються з ізольованими кисневими O_{Se} -центрами і далекими O_{Se} - O_{Se} -парами. Природа і механізм дефектно-домішкової люмінесценції кристалів ZnSe також викликає бурхливі дискусії серед дослідників.

Наявність смуг люмінесценції в оранжево-червоній області спектра з високим квантовим виходом і малою тривалістю висвітлювання робить леговані кристали ZnSe високоефективним сцинтилятором, область люмінесценції якого відповідає максимальній спектральній чутливості сучасних Si-фотодетекторів.

Проблема ідентифікації й пояснення властивостей дефектів у кристалах ZnSe становить інтерес через їх вплив на їх оптико-люмінесцентні й електричні параметри.

У роботі [46] описані різні варіанти створення різноманітних дефектів у кристалах сполук A_2B_6 . Зокрема розглянуто спосіб генерації дефектів введенням ізовалентних аніонних і катіонних домішок. Показано, що введення в кристали ZnSe телуру, електропозитивного відносно селену, приводить до генерації негативно заряджених вакансій цинку ($V_{Zn}^{//}$). Були розглянуті механізми утворення подвійних комплексів дефектів $V_{Zn}^{//}$ і міжвузельного цинку (Zn_i), із зарядом від 0 до 2 в залежності від концентрації [19].

У роботах [19, 22] на прикладі твердих розчинів ZnSe-ZnTe-Zn наведено механізми утворення складних потрійних дефектів складу $Te_{Se}-V_{Zn}^{//}-Zn_i$. Основним висновком роботи [22] є теза про зовсім різні механізми формування комплексів дефектів у системах ZnSe-ZnTe і ZnSe-Zn: у першому випадку в стехіометричних кристалах утворюються потрійні комплекси $\{Te_{Se}-V_{Zn}^{//}-Zn_i^{**}\}$, а при надлишку селену подвійні $\{Te_{Se}-V_{Zn}^{//}\}$. Для випадку ZnSe-Zn необхідне відхилення від стехіометрії убік надлишку цинку для утворення комплексу $\{O_{Se}-Zn_i\}$. Залежно від складу комплексів дефектів істотно змінюються люмінесцентні властивості. Нижче будуть наведені зведені дані цих параметрів для різних кристалів.

У роботах [31, 32] показано, що в основній області складів n-типу провідності ZnSe, тобто при надлишку Zn, можливі тільки два типи комплексів $\{Zn_i \cdot V_{Zn}^{//}\}^{\cdot}$ і $\{V_{Zn}^{//} \cdot Zn_i^{**}\}^{\times}$. Перший з них більш глибокий акцепторний рівень центра рекомбінації. Це відомий центр, відповідальний за самоактивоване SA світіння. Для кристалів стехіометричного складу або з надлишком металоїду тип самоактивованого випромінювання змінюється: зникає SA і виникає більш короткохвильове SAL світіння. При цьому відбувається перезарядження комплексів. Самоактивоване світіння не обмежується тільки SA смугою. При зміні стехіометрії воно переміняється більше KB смугами, певними як SAL. Для ZnSe - це дві смуги 460 і 490 нм. Виникнення SAL світіння спостерігалось при невеликому надлишку Se і

досягє максимальної інтенсивності поблизу стехіометричного складу. Вклад розчиненого кисню, що залежить від зміни стехіометрії, для таких кристалів з переважної SAL світінням, звичайно невелике й може досягати 0,2 %. У нелегованому ZnSe як правило виникає звичайне самоактивоване світіння в області 600 - 635 нм а також друга смуга з максимумом 540 нм. Природа другої смуги, дотепер точно не ясна й тому часто її зв'язують із домішкою Cu [31].

Ці приклади ізоелектронного легування ZnSe демонструють закономірності утворення комплексів дефектів, однак не завжди дозволяють дати чітку інтерпретацію спектральних ліній люмінесценції. Це пов'язано з недостатньою вивченістю енергетичних рівнів залягання дефектів і механізмів випромінювальних і безвипромінювальних переходів.

На наш погляд, необхідно шляхом цілеспрямованого вибору легуючих домішок та проведення комплексу технологічних операцій досягти певної структури точкових дефектів в кристалах ZnSe, що можуть забезпечити необхідні параметри часу загасання сцинтиляційного сигналу, рівня післясвітіння та однорідності сцинтиляційних характеристик кристалу.

1.3. Сцинтилятори для рентгенівських детекторів

Світова практика демонструє, що найбільш ефективним засобом неруйнівного контролю виробів і біологічних об'єктів є метод цифрової радіографії. В службах безпеки й митного контролю ефективно використовують інспекційні сканери, у медицині – рентгенівські комп'ютерні томографи. Остання генерація цих систем обох призначень використовує двохенергетичну цифрову радіографію з роздільною реєстрацією високо- і низькоенергетичного випромінювання різними детектуючими трактами.

Основним елементом, що визначає найважливіші параметри сучасних рентгенівських приладів, є кристалічний рентгенівський детектор.

Підвищення швидкодії, світлового виходу, зниження рівня післясвітіння, температурної залежності детектору може привести до істотного підвищення якості зображення й досягнення можливості розрізняти речовини з малою різницею ефективного атомного номеру при інспектуванні, наприклад, багажу, а також, раннього діагностування кардіологічних змін, онкології, остеопорозу організму людини.

Головною складовою частиною детекторів є сцинтилятор, в якому відбувається поглинання іонізуючого випромінювання, далі відбувається складний процес генерації носіїв струму (електрон та дірка) і випромінювальна рекомбінація цих носіїв в оптичне випромінювання, що реєструється фотоприймачем. Від того, наскільки ефективно протікають процеси передачі енергії іонізуючого випромінювання в кінцеву стадію сцинтиляційного випромінювання залежать кінцеві параметри вказаних детекторів.

Важливим для забезпечення широкого динамічного діапазону реєстрації іонізуючого випромінювання є використання сцинтиляторів з високим квантовим виходом, а саме селеніду цинку. Застосування в сцинтиляційних детекторах кристалів селеніду цинку в низькоенергетичному тракті детектування дозволяє значно підвищити точність реєстрації тіньових рентгенівських зображень і наблизити її до теоретичної межі, що дозволить в комп'ютерній томографії суттєво підвищити здатність виявляти захворювання судин. Для цього необхідно приблизно в 10 разів зменшити, порівняно з існуючими матеріалами, час висвітлення (з 40 до 1-3 мкс), на порядок знизити рівень післясвітіння, суттєво підвищити однорідність кристалів за світловим виходом, забезпечити стабільність параметрів при значних дозах рентгенівського опромінення.

Низький рівень післясвітіння, високий світловий вихід та радіаційна стабільність є найбільш важливими параметрами сцинтиляторів для комп'ютерних томографів (КТ) [20].

В КТ необхідно надійно реєструвати різницю в щільності матеріалів у межах $\pm 5\%$. Це може забезпечити система сканування об'єктів із застосуванням енергоселективних детекторів. Тому візуалізація внутрішньої структури об'єктів за допомогою енергоселективних сцинтиляційних детекторів є ефективним інструментом для візуалізації внутрішньої структури біологічних об'єктів, а параметри сцинтиляторів в значній мірі визначають якість одержуваних зображень.

У таблиці 1.2. наведено основні параметри сцинтиляторів, що застосовувались або застосовуються у рентгенівських детекторах.

Таблиця 1.2 – Порівняльні параметри сцинтиляторів для КТ [19, 20]

Сцинтилятор	Положення максимуму люмінесценції, λ , нм	Світловий вихід відносно CsI(Tl) (%)	Час висвічення, μ s	Післясвітіння через 10мс, %	Щільність, г/см
Вимоги до сцинтиляторів для КТ	500-700	40-120	1	0,001	>5
CsI(Tl)	540	100	1	>1	4.51
CdWO ₄	490	30	5	<0.01	7.9
Gd ₂ O ₂ S(Tb,Ce)	545	90	10	0.3	7.3
Gd ₂ O ₂ S(Pr,Ce, F) (UFC)	510	80	3	<0.01	7.3
Gd _{2,7} Al _{2,5} Ga _{2,5} O ₁₂ : Ce	520	95	0.13-0.5	<0.01	5.5
ZnSe(Te)	640	120-140	40-50	<0.01	5.27

Кристали CsI(Tl) використовували у перших моделях рентгенівських сканерів[21], однак, через високий рівень післясвітіння, вони не застосовуються в детекторах сучасних комп'ютерних томографів.

Вольфрамат кадмію має високу густину та задовільні кінетичні параметри, а саме час висвічення та рівень післясвітіння. Основним недоліком цього сцинтилятора є наявність токсичного кадмію. Через це в країнах Євросоюзу він заборонений до використання.

Сцинтиляційні кераміки $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Tb})$ (GOS (Tb)) мають високий світловий вихід, проте також володіють тривалим післясвітінням [20]. Нові сцинтиляційні матеріали на основі $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Pr,Ce,F})$ (торгова назва “UFS Ceramic”) мають хороші характеристики післясвітіння і світлового виходу, проте їх застосування обмежується високою вартістю вихідних матеріалів і складністю технологічного процесу одержання даних матеріалів.

За найбільш важливими параметрами, такими як світловий вихід і рівень післясвітіння кристал $\text{ZnSe}(\text{Te})$ має істотні переваги відносно $\text{CsI}(\text{Tl})$ і $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Tb})$ (див. табл. 1). Також до переваг селеніду цинку можна віднести високий коефіцієнт спектрального узгодження його максимуму спектру випромінювання з максимумом спектра чутливості кремнієвого фотодіода (Si-ФД) [19]. Коефіцієнт оптичного поглинання власного випромінювання в $\text{ZnSe}(\text{Te})$ і $\text{ZnSe}(\text{Al})$ менший, ніж у кераміки ($0,3 - 0,5 \text{ см}^{-1}$) [33]. Таким чином, сцинтилятор $\text{ZnSe}(\text{Te})$ є більш ефективним сцинтилятором для детекторів рентгенівської інтроскопії однак не за кінетичними параметрами не відповідає вимогам до сцинтиляторів для комп'ютерної томографії. Тому важливими є питання удосконалення сцинтиляційних матеріалів на основі селеніду цинку шляхом розробки методів синтезу шихти, вирощування та термообробки сцинтиляційних кристалів з поліпшеними сцинтиляційними параметрами, що ґрунтується на нових даних про умови твердофазного синтезу, розподілу легуючих домішок у кристалах селеніду цинку при їх вирощуванні методом Бриджмена.

1.4. Низькофонові сцинтиляційні болометричні елементи для кріогенних спектрометрів

Проблема подвійного бета-розпаду виникла практично відразу ж після появи в 1930 р гіпотези В. Паулі про існування нейтрино і створення в 1933 р теорії бета-розпаду Е. Фермі. Для опису бета-розпаду Фермі ввів новий тип взаємодії - слабе. У 1935 р в роботі М. Гепперт-Майер вперше було вказано на можливість існування процесу двохнейтринного подвійного бета-розпаду (2β (2ν)), тобто процесу, в якому перетворення ядра (A, Z) в $(A, Z + 2)$ супроводжується випусканням двох електронів і двох антинейтрино. У 1937р Е. Майорана теоретично показав, що якщо допустити існування нейтрино лише одного типу, тобто вважати частку і античастку тотожними, то основи теорії бета- розпаду не зміняться. У тому ж році Г. Рака звернув увагу на те, що в цьому випадку, в принципі, стає можливим процес безнейтринного подвійного бета-розпаду (2β (0ν)), коли перетворення ядра (A, Z) в $(A, Z + 2)$ супроводжується випусканням тільки двох електронів.

На сьогоднішній день достовірно встановлено наявність лише $2\nu\beta\beta$, що допускається класичною теорією і тому не представляє особливого інтересу з точки зору Стандартної Моделі слабких взаємодій. Відразу ж після відкриття антинейтрино виникло очевидне питання - чи тотожна відкрита частка нейтрино чи ні. Оскільки нейтрино не має електричного заряду, теоретично не виключено, що воно за своїми властивостями тотожне антинейтрино, тобто є істинно нейтральною частинкою. Таке нейтрино вперше було розглянуто італійським фізиком Майорана і тому називалося «майоранівским». На противагу цьому типу, нейтрино, яке не є істинно нейтральним, було названо «Діраковским». У Діраковській теорії нейтрино не є аналогом своїй античастці, тому для неї прийнятна Стандартна Модель слабких взаємодій. Доведено, що для здійснення $0\nu\beta\beta$ необхідно, щоб нейтрино було майоранівською часткою (тобто являло собою власну античастку), і нейтрино мало масу. При реалізації $0\nu\beta\beta$ нейтрино, що вилетіли при розпаді першого нейтрону, може бути поглинений при розпаді

другого нейтрона. Вперше Фарі в 1939 році вказав на можливість реалізації такого процесу - утворення нейтрино майоранівського типу в процесі $0\nu\beta\beta$. Даний розпад йде з порушенням лептонного числа і заборонений в рамках Стандартної Моделі слабких взаємодій. Але він дозволений у певних теоріях великого об'єднання. Тому становить особливий інтерес. На даний момент $0\nu\beta\beta$ не був достовірно зареєстрований і це є дуже складною і надзвичайно важливою фізичною задачею. Складною, оскільки характерні енергії продуктів розпаду не перевищують декількох MeV, а період розпаду ($T_{1/2}(0\nu\beta\beta)$) перевищує 10^{25} років, тобто в одиницю часу, наприклад місяць або рік, кількість подій розпаду в кілограмі необхідного ізотопу може рахуватися одиницями на фоні сигналів радіаційного фону. Для надійної реєстрації цього ефекту необхідно мати велику масу ізотопу, в якому можливий $0\nu\beta\beta$ розпад, великий час реєстрації, високу чутливість детекторної системи і низький рівень шуму, який спричиняють радіоактивні домішки та космічне випромінювання.

Чутливість такого болометричного експерименту з реєстрації $0\nu\beta\beta$ розпаду можливо розрахувати за формулою [34]:

$$T_{1/2}^{0\nu} \approx F = \frac{N_A \cdot \varepsilon \cdot \eta}{M} \sqrt{\frac{m \cdot T}{b \cdot \Delta E}}, \quad (1)$$

де: ε - ефективність детектора (%);

η - атомна доля ізотопу, для якого очікується $0\nu\beta\beta$ розпад;

N_A - число Авогадро (1/моль);

M - молярна маса речовини, що використовується у якості сцинтиляційного болометра (кг/моль);

m - маса детектору (кг);

T - час експозиції (років);

b – радіаційний фон (подій/кeB·кг·рік);

ΔE - енергетичне розрізнення детектору (кeV).

У 2008 році взяв старт науково-дослідний проект «LUCIFER», що фінансувався фондом ERC Advanced Grants of the European Commission. Робота була ініційована співробітниками Національного інституту ядерної фізики в Мілані на базі міжнародної лабораторії в Гран Сассо [34]. Ця лабораторія знаходиться в тунелі гірського масиву і закрита товщею в 2500 м гірських порід від космічного випромінювання.

Кристали ZnSe розглядались як найбільш перспективні кандидати для застосування в сцинтиляційних болометрах в експериментах пошуку подвійного бета-розпаду. - Ізотоп Se^{82} , що знаходиться в природному селені, може бути виділений шляхом центрифугування гексафториду селену і в елементарному вигляді застосований для синтезу селеніду цинку, збагаченого Se^{82} . З обчислень ядерних матричних елементів Se для ізотопу період напіврозпаду лежить в інтервалі $1-8 \cdot 10^{26}$ років для величини маси нейтрино близько 50 меВ (при тих же умовах прогнозований період напіврозпаду для Ge^{76} приблизно в 4 рази більший). Величина кінетичної енергії розпаду достатня для неврахування впливу зовнішнього фону і становить $2995,5 \pm 2,7$ кеВ. У природній сполуці ZnSe даного ізотопу міститься близько 8,9%, що досить мало, з точки зору вмісту цільового ізотопу в кінцевому матеріалі детектору [36]. При реалізації високочутливого експерименту подвійного бета-розпаду це може стати серйозною проблемою, адже ймовірність виявлення явища залежить від числа ізотопів-кандидатів у загальному об'ємі кристалу. Однак дана проблема може вирішитися шляхом збагачення кристала даними ізотопом. Причому в цьому випадку ZnSe має великі переваги. Справа в тому, що ця бінарна сполука з молярною масою 144 г/моль, тобто масова доля ^{82}Se в ньому буде 56 %, що більше, ніж у других сцинтиляторів. Приміром, для кристала CdWO_4 , який теж перспективний з точки зору досліджень подвійного бета-розпаду, ізотопом-кандидатом є Cd^{116} . Він становить 1/6 частина сполуки, а точніше, 31%. Збагативши кристал на 95% Cd^{116} , ми отримаємо 32% корисної речовини,

тобто збільшимо чутливість кристала, але в порівнянні з ZnSe ізотопів-кандидатів буде менше, а, отже, менше і ймовірність знайти $0\nu\beta\beta$ розпад. Аналогічно для ZnMoO_4 , корисного матеріалу в збагаченому кристалі буде 44%. Тобто ZnSe має в цьому плані значні переваги.

Основні вимоги до сцинтиляційних болометричних елементів такі [35]:

- Інтенсивна люмінесценція при температурі 4 К з часом висвічення менше 1 мкс.

- Мінімальний вміст радіоактивних домішок. Збагачення до рівня не менше 90 % ізотопом з енергією безнейтринного бета розпаду ≥ 3 MeV. 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.

Халькогеніди цинку ZnX ($X = \text{S}, \text{Se}$ і Te), активовані ізовалентними домішками, належать до родини перспективних напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів, відомих завдяки притаманному їм високому світловому виходу. $\text{ZnS}(\text{Ag})$, який був відкритий на початку минулого століття [37], досі є одним з найефективніших сцинтиляторів зі світловим виходом 75000 фотонів/MeV. Монокристалічний $\text{ZnSe}(\text{Te})$ має близький світловий вихід [38]. Однак йому притаманний значний час висвічення (50 мкс), та загасання сцинтиляційного сигналу при низьких температурах.

До головних чинників, які сприяють високому світловому виходу, можна віднести такі властивості напівпровідникових сцинтиляторів, як менша ширина забороненої зони порівняно з діелектричними сцинтиляторами та більша рухливість вільних носіїв. Справді, світловий вихід на одиницю поглинутої енергії обернено пропорційний до ширини забороненої зони матеріалу E_g , тому зменшення цього параметра безпосередньо впливає на збільшення світлового виходу. Крім цього, завдяки

високій мобільності вільні електрони й дірки швидко покидають зону іонізаційного треку з великою густиною збудження в напівпровіднику, де є висока ймовірність безвипромінювального гасіння [39-44]. Водночас це сприяє передачі енергії збудження до активаторів. Отже, завдяки високому світловому виходу активовані халькогеніди, як сцинтилятори, використовують для детектування високоенергетичних фотонів і частинок [45, 46].

Завдяки своїм унікальним сцинтиляційним властивостям халькогеніди цинку стали об'єктом численних досліджень. На основі аналізу люмінесцентних властивостей ZnSe, вивчених до температури 10 K, зроблено висновки про те, що цей матеріал має великий потенціал для реєстрації $0\nu\beta\beta$ в ^{82}Se за криогенних температур [47]. В експериментах з визначення маси спокою нейтрино $0\nu\beta\beta$ необхідно застосовувати сцинтиляційні болометричні кристали ZnSe збагачені природним ізотопом ^{82}Se . При цьому чутливість реєстрації подій, пов'язаних з цим розпадом, згідно формули (2) пропорційна масі ^{82}Se в детекторній збірці [48, 49].

$$S_{\nu\nu} = \frac{m_{^{82}\text{Se}}}{M_{\text{det}} \sqrt{\frac{M_{\text{det}} \cdot t}{B \cdot \Delta E}}} \quad (2)$$

де: $S_{\nu\nu}$ - чутливість детектора, $m_{^{82}\text{Se}}$ - маса ізоотопу ^{82}Se в детекторі, M_{det} - маса детектору, t - термін експозиції детектору, B - радіаційний фон, ΔE - енергетичне розділення.

Таким чином, відповідно до вище наведеного виразу, на чутливість детектору впливають вміст необхідного ізоотопу в детекторній збірці, маса детектору, час експозиції, радіаційний фон детектору та енергетичне розділення детекторної збірки.

Виходячи з параметрів, що обумовлюють чутливість криогенного спектрометричного детектору та необхідності виділення бета сигналу на фоні інших нами були сформульовані вимоги до сцинтиляційних болометричних кристалів:

- 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.

Ці фактори ми вибрали головними при розробці технології виготовлення сцинтиляційних болометричних кристалів Zn^{82}Se .

1.5. Методи отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку

1.5.1 Методи синтезу селеніду цинку

При нагріванні до високих температур в інертному середовищі селенід цинку конгруентно дисоціює на одноатомний цинк і бінарну молекулу селену. Константа рівноваги реакції $\text{ZnSe}(\text{к, ж}) = \text{Zn}(\text{г}) + 1/2\text{Se}_2(\text{г})$ визначена з високою достовірністю для інтервалу температур 700- 2000 К. Ця реакція має важливе значення для визначення умов синтезу селеніду цинку з елементарних компонентів та оптимізації умов вирощування кристалів з розплаву. Ці процеси протікають при високих температурах, при яких необхідно враховувати можливість взаємодії напівпровідника з конструкційними матеріалами та газами, що використовуються при синтезі та вирощуванні кристалів.

Серед поширених методів синтезу бінарної сполуки є хімічне осадження з пару (CVD) від аглійського Cemical Vapor Deposition [50] та газофазний синтез з елементарних компонентів [51]. Менш поширеними є самопоширюваний високотемпературний синтез (CBC) метод[52], та синтез ZnSe у висококоплячому вуглеводні [53].

Найбільш продуктивним методом є CVD метод, що дозволяє отримувати полікристалічний матеріал високого ступеню стехіометрії та щільності. Однак цей метод непридатний для лабораторних умов через те, що потребує використання високотоксичного селеноводню. Зазвичай цей метод використовують в промисловості для отримання полікристалічних блоків для ІЧ оптики. У якості сцинтиляційного матеріалу полікристалічний селенід цинку отриманий CVD методом не використовується через відсутність необхідного комплексу точкових дефектів, що сприяють донорно-акцепторній рекомбінації радіаційних збуджень.

Зважаючи на необхідність отримання високочистого матеріалу і потенційну простоту реалізації ми в подальшому зосередились на синтезі ZnSe з елементарних компонентів.

1.5.2 Вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку

На практиці вирощування кристалів селеніду цинку (і пов'язане з цим апаратурне забезпечення) можна умовно розділити на три основні групи: вирощування з газової фази, вирощування з розчинів і кристалізація з розплавів [54]. Головна перевага вирощування з розплаву – швидкість, з якою можуть бути отримані кристали досить великих розмірів. Тільки розплавні методи (за Бриджменом, зонна плавка, градієнтне охолодження і їхні модифікації) поєднують у собі високі швидкості росту кристалів з досить доброю кристалічністю матеріалу і його чистотою. Крім того, тільки ці методи на сьогоднішній день забезпечують можливість одержання кристалів

великих розмірів і, отже, високу продуктивність технологічного устаткування.

Незважаючи на те, що в даний час розробкою ростової апаратури для зазначених цілей займається близько трьох десятків фірм і дослідницьких організацій в світі, однак таке обладнання для вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку комерційно мало доступне і виготовляється, як правило, за окремими замовленнями.

Метод Бриджмена дозволяє одержувати кристали діаметром до 50 мм, за порівняно короткий (кілька діб) час. Високий тиск (близько 10^7 Па) інертного газу дозволяє знизити термічну дисоціацію вихідної речовини. Тиск компонентів селеніду цинку в рідкій фазі обумовлюється протіканням реакцій термічної дисоціації бінарних сполук ZnSe та ZnTe [25].

В процесі вирощування кристалів температура розплаву перевищує температуру плавлення сполук $A^{II}B^{VI}$ на 50-100 °С. Тигель із вихідною шихтою переміщають вертикально зі швидкістю 0,5-5 мм/год крізь нагрівач. Після проходження через зону максимальної температури нагрівача розплав кристалізується в зоні температурного градієнта, який задають в діапазоні 30-100 град/см. Метод Бриджмена застосовується при отриманні твердих розчинів сполук $A^{II}B^{VI}$. Однак за рахунок сегрегації компонентів часто спостерігають нерівномірний розподіл легуючих домішок вздовж кристалу. Це може впливати на фізичні його властивості, основними з яких є оптико-люмінесцентні, суттєво знижуючи вихід придатного до використання продукту.

Вихідна сировина для вирощування кристалічних злитків являє собою порошкоподібні селенід цинку та телурид цинку. ZnSe та ZnTe перед твердофазним синтезом змішують у масовому співвідношенні 30:1. Шихту спікають в атмосфері водню протягом 4 годин при температурі 1300 К и тиску 0,11 МПа. Після спікання шихту подрібнюють і засипають у графітовий ростовий тигель. Вирощування кристалів відбувається в ростових

печах. При вирощуванні осьовий та радіальний градієнти температур, що формуються при температурі розплаву 1520°C , суттєво впливають на кристалічну структуру та залишкові механічні напружки, що можуть приводити до розтріскування кристалів [55].

При плавленні $\text{ZnSe}(\text{Te})$ відбуваються процеси термічної дисоціації селеніду цинку й телуриду цинку.

З метою зниження технологічно шкідливого прояву термічної дисоціації, кристалізацію розплаву здійснюють під тиском інертного газу (аргону) у ростовій камері.

Оптимальні значення параметрів процесу вирощування (швидкість росту, тиск інертного газу, перегрів у зоні розплаву і т.д.) на вказаному ростовому обладнанні обумовлюються розміром вирощуваного кристала та конструкцією застосованих тиглів. Вирощування сцинтиляційних кристалів здійснюється в графітових тиглях діаметром 40 мм і довжиною 200 мм.

Для забезпечення якісного вирощування сцинтиляційних кристалів ZnSe з розплаву під тиском інертного газу основні вузли ростової печі повинні відповідати таким вимогам:

- камера ростової печі - потрібна висока надійність для роботи при температурі нагрівача близько 1800 К і тиску інертного газу до 5 МПа;
- механізм переміщення тигля - повинен забезпечувати рівномірний рух тигля із заданою швидкістю в інтервалі швидкостей від 0,5 до 5 мм / год а також швидке переміщення при обслуговуванні печі;
- тепловий вузол - повинен забезпечити оптимальні умови для розплавлення шихти, кристалізації розплаву й охолодження кристалічної булі з мінімальними залишковими напруженнями кристалу.

Природно, що оптимізація конструкції цих вузлів повинна відбуватися з урахуванням всіх факторів, що визначають якість вирощуваного кристала, які встановлюються на підставі комп'ютерного моделювання теплових полів

ростової печі та результатів ростових експериментів і відповідних досліджень параметрів одержуваних кристалів.

Моделювання теплових полів ростової камери для вирощування кристалів селеніду цинку необхідно проводити, зважаючи на високу агресивність випарів селену та температуру плавлення ZnSe. Це не дозволяє постійно тримати в зоні кристалізації термопари через незначний час їх дієздатності. Також необхідно враховувати вплив конвекційних потоків газів, що по різному впливають на тепловий розподіл температур на різних етапах зрощування кристалу.

1.5.3 Відпал кристалічних заготовок ZnSe в парах цинку

Технологічна стадія відпалу кристалічних заготовок ZnSe в парах цинку є обов'язковою при виготовленні сцинтиляторів з донорно-акцепторним механізмом люмінесценції. Відомо [25], що кристалам селеніду цинку, як і більшості сполук $A^{II}B^{VI}$, властивим є відхилення від стехіометрії. Можливим є відхилення як в сторону надлишку Zn (з утворенням вакансій селену V_{Se}), так і в бік надлишку Se (з утворенням вакансій цинку V_{Zn}). Крім вакансій, дефектів по Шоттки, в кристалах ZnSe можуть утворюватися дефекти міжвузельних атомів Zn_i , Se_i і пари, що складаються з вакансій і міжвузельних атомів - дефекти по Френкелю. Точкові дефекти, як правило заряджені, і можуть компенсувати заряди донорних і акцепторних домішкових іонів. Ефекти самокомпенсації часто виявляються при спробах легування ZnSe донорною або акцепторною домішкою і отримання напівпровідника з високою електронною або дірчастою провідністю. У селеніді цинку енергетично вигідно існування потрійного комплексу по Френкелю $V_{Zn}^{2-} - Zn_i^{+} - D^{+}$. Взаємодію заряджених дефектів, відповідно до теорії Вагнера-Шоттки, можна розглядати як хімічну реакцію в твердому тілі. При високотемпературному відпалі кристалів ZnSe в парах цинку

відбувається дифузія атомів цинку в кристал і утворення міжвузельних заряджених дефектів Zn_i . Ступінь іонізації міжвузельного цинку залежить від концентрації міжвузельних атомів і інших дефектних центрів. Вивільнені електрони потрапляють в зону провідності, що на 3-5 порядків збільшує електропровідність кристалів відносно невідпалених зразків $ZnSe$.

В лабораторних умовах відпал кристалічних пластин проводять в запаяних кварцових ампулах з додаванням в кожену ампулу точної наважки цинку. Наважка цинку розраховується за формулою Менделєєва-Клапейрона відповідно до внутрішнього об'єму ампули та тиску 100 кПа при температурі 1225 К. Позитивною стороною цієї методики є висока інертність кварцового скла та можливість точно розрахувати тиск цинку ампулі. Однак така методика відпалу дуже витратна через використання дороговартісного оптичного кварцового скла та малу продуктивність і не може використовуватись при промисловому виготовленні сцинтиляторів. Тому постало завдання розробки іншої, більш продуктивної і менш затратної технології відпалу кристалів $ZnSe$ в парах цинку.

1.6 Висновок до огляду літератури та постановка мети роботи

Аналіз літературних даних свідчить, що досягти поліпшення основних параметрів сцинтиляторів на основі кристалів $ZnSe$ і детекторів на їх основі можливо лише шляхом фундаментальних досліджень природи центрів випромінювання, типу активатора й умов його введення, зонної структури й механізмом люмінесценції, технологічних умов вирощування кристалів.

Такі дослідження дозволять одержати кристали з наперед заданими властивостями, що задовольняють вимогам сучасної комп'ютерної томографії.

Виходячи з вищезазначеного для розробки технологічних засад отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності люмінесцентного сигналу для

сучасних детектуючих систем рентгенівських томографів та низькофонових сцинтиляційних болометрів для кріогенних спектрометрів необхідно буде:

- 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 кріогенних 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 сцинтиляційного 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 .

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

2.1 Вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку методом Бриджмена

В роботі для отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку застосовували метод вертикального вирощування з розплаву методом Бриджмена [54, 56] в графітовому тиглі в атмосфері інертного газу аргону. Цей метод відзначають відносно високі швидкості росту кристалів (1-3 мм/год) з можливістю проведення попереднього сплавлення шихти в ростовому тиглі і подальшого вирощування з ущільненого злитку. Цей метод на сьогоднішній день єдиний, що дає можливість одержання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку масою близько 1 кг в злитку і, отже, високу продуктивність технологічного процесу. Швидкості росту порядку декількох міліметрів за годину є звичайними, хоча багато менші швидкості можливо застосувати у випадку, коли потрібно підвищити структурну досконалість кристалів.

На рис. 2.1 схематично показано розташування основних вузлів і механізмів ростової установки методу Бриджмена, що містить у собі: товстостінну сталеву камеру високого тиску (2), охолоджувану водою (іноді - повітрям); усередині камери розташовуються: система теплоізоляції; тигель із розплавом і тепловий вузол, що забезпечує розігрів деякої частини об'єму печі до температури, вищої температури плавлення речовини, що завантажується. Переміщення тигля усередині камери забезпечується спеціальним механізмом (9), який передає плавний поступальний рух за допомогою штока (15) через герметичне ущільнення у днищі камери. До складу ростової установки входять також системи регулювання, газо-, водо-,

та електро- забезпечення (інертний газ, охолоджувальна вода, електроживлення, системи контролю ростових параметрів і режимів).

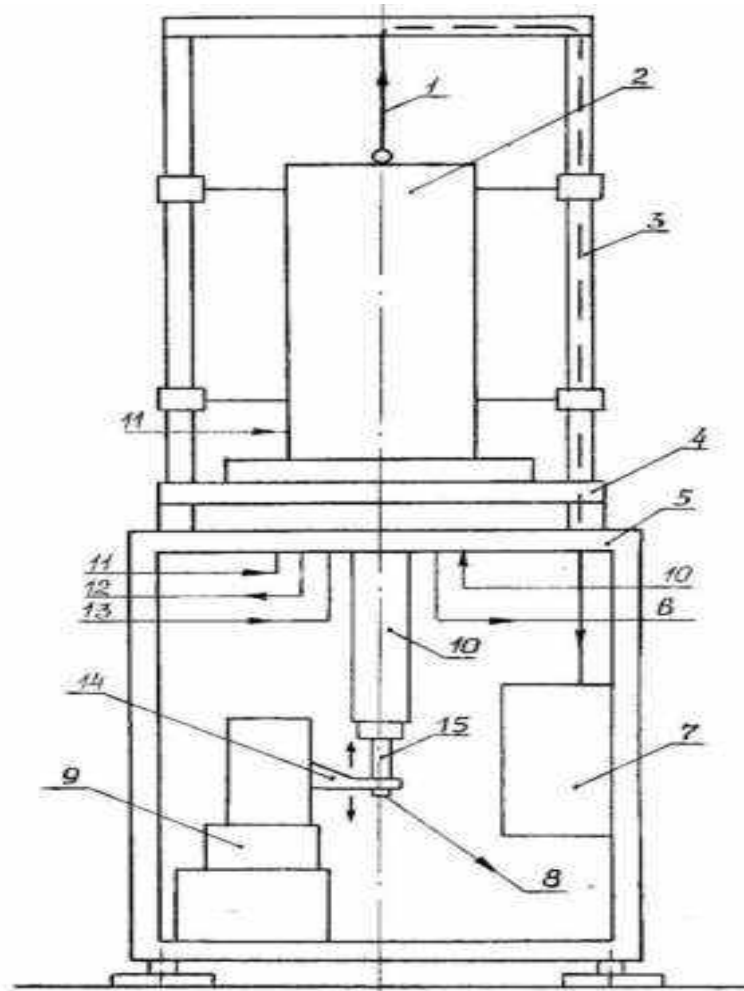


Рис. 2.1. Розташування основних вузлів установки:

1 – сталевий трос; 2 – камера; 3 – напрямна колона; 4 – плита-основа; 5 – сталевий стіл; 6 – термопара 1; 7 – механізм підйому камери; 8 – термопара 2; 9 – механізм опускання тигля; 10 – напрямна труба; 11 – водяне охолодження; 12 – вакуумний насос; 13 – інертний газ; 14 – каретка; 15 – шток.

При короткому розгляді складу установки для вирощування кристалів з розплаву під тиском інертного газу можна вказати такі основні вимоги до її конструкції:

- камера високого тиску – повинна мати термоізоляцію, що не містить забруднюючих речовин, а корпус камери повинен мати високу надійність

для роботи при значних перепадах температур і внутрішньому тиску інертного газу до 5 МПа;

- механізм переміщення тигля – повинен забезпечувати рівномірний рух тигля із ростовою шихтою усередині нагрівача камери;
- тепловий вузол – повинен забезпечувати необхідні теплові профілі для стадій розплавлювання і синтезу шихти, кристалізації розплаву й охолодження вирощеного кристала в умовах мінімального осьового градієнту і радіального градієнту.

Оптимізація конструкції цих вузлів повинна відбуватися з урахуванням всіх факторів, що впливають на функціональні параметри сцинтиляційного кристала, оптичну однорідність та структурну досконалість для випадку отримання кристалів для сцинтиляційних болометрів.

2.2 Комп'ютерне моделювання теплових полів ростової установки

Для розрахунку теплового стану об'єкту складної структури його умовно розбивають на досить малі частки так, що можна вважати температуру і потужність внутрішніх елементів стабільними протягом певного проміжку часу. Температура визначається у вузлових точках, що лежать в межах обсягів розбиття.

Таким чином, поєднання фігур відбувається не через вузлові точки, а за допомогою контакту границь осередків просторової сітки. Модель теплообміну між фігурами таким чином адекватна моделі передачі тепла між осередками сітки. Задача сполучення і реконструкції теплових профілів практично зводиться до розрахунку теплових опорів між поверхневими осередками розбиття фігур.

На практиці спочатку вводяться вихідні дані, що повністю характеризують конструкцію об'єкту моделювання (ОМ), умови його теплообміну всередині і поза ОМ, експлуатаційні параметри ОМ, потужності

споживання, розташування джерел тепла, контактні теплові опори, теплофізичні параметри матеріалів, координати і розміри елементів ОМ, умови монтажу та ін. Для вхідних даних задаються нижні і верхні межі інтервалів їх зміни в ході технологічного процесу та ін.. За введених даних здійснюється розрахунок усереднених температур і потужностей всіх елементів в ОМ, взаємодіючих між собою. Розрахунки проводяться по матрично-топологічному методу за допомогою програмного комплексу STF-Electron Mod [1-4]. За процедурою статистичних моделей проводиться розігрування різних комбінацій реалізацій стохастичних вхідних даних і накопичується статистика для розрахунків статистичних даних усереднених температур і потужностей джерел і стоків тепла в ОМ.

Слід вказати, що застосовуваний в даний час детермінований підхід при моделюванні температурних полів ОМ не цілком адекватний реальним даним, які мають місце на практиці, однак дозволяє в межах похибки в 15% отримати картину розподілу температур в ОМ причому в умовах динаміки технологічного процесу.

2.3 Післяростовий відпал сцинтиляційних кристалів ZnSe

Важливим етапом технологічного процесу одержання сцинтиляційних болометрів на основі кристалів ZnSe, за допомогою якого можливе регулювання фізико-хімічними і оптико-люмінесцентними параметрами цього матеріалу, є післяростова термічна обробка (ТО) кристалів. Для підвищення однорідності структурних, механічних і оптичних характеристик вирощених кристалів був проведений ряд експериментів і запропонований спосіб термообробки в інертному середовищі.

Порядок проведення відпалу.

1. Кристалічний злиток ZnSe розрізають на елементи – циліндри діаметром 50 мм і висотою до 50 мм – на розрізному верстаті алмазними

дисками й шліфують алмазними порошками до необхідного ступеня чистоти обробки поверхні. Після цього елементи відмивають в ультразвуковій ванні, що заповнена бензином, від технологічних забруднень, що з'явилися під час різання та шліфування.

2. Очищені й висушені на повітрі елементи поміщають в ампулу з оптичного кварцу, один кінець якої відкритий. Ампулу закривають спеціальною кришкою з гумовою прокладкою, через яку здійснюється відкачка повітря. Повітря відкачують за допомогою форвакуумного й дифузійного насоса, заповнюють ампулу аргоном до тиску 81 кПа.

3. Ампулу із кристалічними елементами поміщають у вертикальну шахтну електропіч типу СШОЛ для відпалу; протягом 8 годин нагрівають до температури 1273 К й витримують при цій температурі 36 годин. Потім за допомогою програматору РИФ-101 включають програму зниження температури печі таким чином, щоб забезпечити швидкість зниження температури ампули 1 град/хв. По досягненні температури ампули 473 К піч вимикають і відбувається природне остигання до кімнатної температури протягом 15 годин. Після остаточного остигання ампулу з елементами витягають, накачують повітря, знімають кришку й виймають елементи.

4. За допомогою алмазного порошку з розміром зерна 10-14 мкм здійснюють фінішне шліфування елемента, щоб видалити порушений поверхневий шар, після цього його промивають етиловим спиртом і висушують.

Завдяки плавному повільному охолодженню зразка зі швидкістю 1 град/хв забезпечується можливість керування дифузійною рухливістю міжвузельних атомів Zn_i й вакансій V_{Zn} , що утворюються в кристалі при вирощуванні з розплаву. В результаті такої термообробки відбувається перерозподіл комплексу точкових дефектів у кристалі, а отже відбувається стабілізація кристалічної решітки, що призводить до підвищення оптичної однорідності матеріалу. Другим позитивним моментом впливу ТО є зняття

локальних термопружних напруг, а значить підвищення механічної міцності кристала. Збільшення або зменшення швидкості охолодження відносно 1 град/хв недоцільно з наступної причини. Як показує експеримент, при меншій швидкості оптико-люмінесцентні характеристики не змінюються; при більшій швидкості спостерігається зниження механічної міцності кристалів, що пов'язано з утворенням локальних термічностимульованих напруг.

2.4. Методи аналізу домішкового складу сировини та кристалів ZnSe

В роботі застосовувались класичні методи аналізу домішкового складу, а саме хіміко спектральний та оптико емісійна спектроскопія в індуктивно зв'язаній плазмі (ICP OES).

Хіміко спектральний аналіз виконували за допомогою спектрографа ДФС-8. В приладі дугу змінного струму отримували за допомогою генератора ІВС-28. У роботі використовували спектральні графітові електроди «осч» 7-3 та графітовий порошок «осч» 7-4. На його основі готували калібрувальні зразки з домішками елементів, що визначаються, в пробі з діапазоном $5 \times 10^{-5} \dots 3 \times 10^{-2} \%$. Зразки, для аналізу поміщали в кратери нижніх електродів глибиною 4 мм і діаметром 4,5 мм. Фотореєстрацію на фотопластинах проводили у діапазоні 250-350 нм. Умови газифікації проб проводили при силі струму дуги – 16 А, і проміжком між електродами – 2 мм, фаза підпалу – 60°. Чутливість методу складає $10^{-4} - 10^{-6} \%$. Похибка визначення мікродомішок у вихідних порошках складала не більше, ніж 0,15 %.

Аналіз зразків методом ICP OES с проводився на спектрометрі Trace ScanAdvantage Termo Jarrell Asv. Спочатку виконували приготування калібрувальних розчинів елементів, які аналізуються. Потім проводили розчинення досліджуваних зразків в окислювальному розчиннику і за тим

вимірювання інтенсивності емісії в плазмі з температурою 4000 К і потоці аргону. Чутливість методу для різних елементів була в діапазоні $10^{-3} - 10^{-5} \%$. Похибка складала не більше, ніж 0,5 %.

2.5 Вимірювання оптичного пропускання та поглинання кристалів ZnSe

Оптичну прозорість реєстрували за допомогою однопроменевого спектрофотометра Shimadzu UVmini-1240 та спектрофотометра СФ-256. Дані вимірювань перераховували на одиницю товщини кристалічного зразка.

Коефіцієнти поглинання розраховували відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 * e^{-\beta d}, \quad (2.1)$$

$$\beta = -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{d}. \quad (2.2)$$

Вимірювання проводили в інтервалі довжин хвиль 500-1100 нм на зразках механічно полірованих пластин селеніду цинку товщиною від 2 до 50 мм.

2.6 Вимірювання спектрів люмінесценції кристалів ZnSe

Спектральний склад випромінення заготовок елементів ZnSe в широкому діапазоні температур вимірювали за допомогою цифрового спектрометричного комплексу типу КСВУ-23. В якості джерела збудження

використовували рентгенівський апарат PEIC-I ($U_a \leq 40$ кВ, $i_a \leq 50$ мкА, Cu-анод).

Крок сканування довжини хвилі складав 0,5 нм, напруга на аноді рентгенівської трубки складала 1,2 кВ, температура досліджуваних зразків підтримувалась в діапазоні 20-25 °С.

2.7 Вимірювання часу загасання люмінесценції сцинтиляційних кристалів селеніду цинку

Криві загасання фотолюмінесценції вимірювали з використанням методики часокорельованого підрахунку фотонів. Збудження здійснювалося другою та 3-ю гармоніками лазера NL -202 PS6100 на основі YAG: Nd виробництва Ekspla, Литва. Система реєстрації складалася з детектора РМА - 182 і плати TimeHarp 260 Nano, виробництва PicoQuant, Німеччина. Виділення необхідної довжини хвилі здійснювалося за допомогою монохроматора МДР- 23. Аналіз кривих загасання проводився за допомогою програмного забезпечення FluoFit, PicoQuant, Німеччина.

Час загасання рентгенолюмінесценції експериментальних зразків вимірювали осцилографічним методом за допомогою установки, яка складається з рентгенівського випромінювача типу MIRA-2D ($\tau_x=10$ нс, $E_x = 160$ кеВ), досліджуваного сцинтиляційного зразка, коліматора, світловода, фотоелектронного помножувача Hamamatsu R1527, осцилографа RIGOL DS1302CA.

2.8 Вимірювання світлового виходу та його однорідності по площині зразку

Для сцинтиляторів на основі селеніду цинку основним фактором, що впливає на можливість застосування в КТ є однорідність світлового виходу

по площині кожної сцинтиляційної заготовки. Для отримання розкиду світлового виходу 2D-матриці в межах $\pm 5\%$ необхідно мати розкид цього параметру в кристалічній заготовці не більше, ніж 6%.

При тестуванні заготовок сцинтиляторів необхідно отримати дані про середній світловий вихід по всій пластині, найбільші відхилення від середнього рівня і характер зміни світлового виходу по площині пластини. Тестування заготовок проводили за розробленою оригінальною методикою.

Для цього використовується програмно керований координатний стіл та системи радіаційного опромінення зразка і реєстрації інтенсивності люмінесценції. Схема установки наведена в рис. 2.2. Даний метод дозволяє отримати в табличному вигляді інформацію про світловий вихід пластин та матриць. Отримані дані можна оброблювати в табличному процесорі EXEL, і будувати графіки розподілу світлового виходу, або інші залежності.

Установка вимірювання середньої величини світлового виходу пластин ZnSe та його однорідності по площині зразка базується на послідовному скануванні сцинтиляційного зразка. Система керована ПЕОМ забезпечує можливість двохкоординатного переміщення об'єкта – сцинтилятора щодо нерухомих джерела випромінювання і фотоприймача. В якості механізму переміщення використовується графічний пристрій «Нейрон». Дискретність переміщення по обох осях складає 0,1 мм, а розміри робочої зони 200 × 200 мм.

Установка вимірювання однорідності світлового виходу сцинтиляторів має такі технічні характеристики:

1. Джерело рентгенівського випромінювання..... рентгенівська трубка з W-анодом
2. Напруга анода випромінювача 60 ... 140 кВ
3. Діаметр коліматору 1 ... 4 мм
4. Розмір активної області фотоприймача 5×5 мм
5. Товщина досліджуваного зразка..... 0,5 ... 15 мм

6. Розміри поля переміщення зразка..... 200×200 мм

7. Дискретність переміщення зразка 0,1 мм

У стенді була застосована схема дослідження об'єкта, при якій джерело збуджуючого випромінювання та вимірювальний фотоприймач розташовуються по різні боки досліджуваного зразка (рис.2.2).

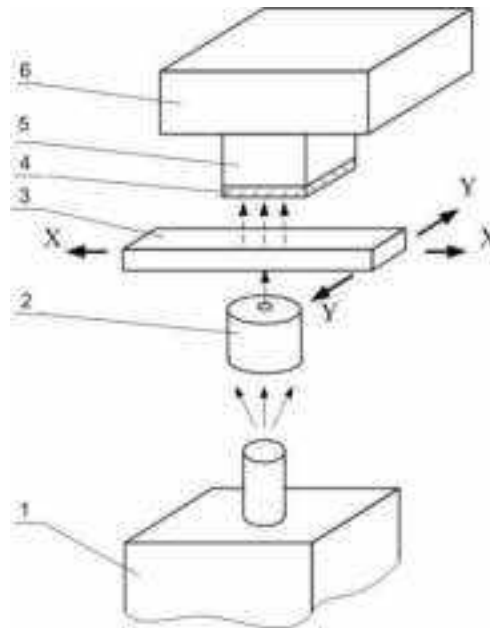


Рисунок 2.2 – Схема стенду вимірювання відносного світлового виходу пластин сцинтиляторів та його розкиду по площині

1 – рентгенівська трубка; 2 – коліматор; 3 – об'єкт вимірювання (сцинтилятор); 4 – захисний фільтр; 5 – фотоприймач; 6 – підсилювач.

Джерелом випромінювання при тестах був рентгенівський апарат РАП-150. Напруга аноду регулюється від 60 до 140 кВ. Для локалізації зони опромінення встановлюються свинцеві коліматори. Діаметр вихідної частини коліматора варіюється від 1 до 4 мм залежно від досліджуваних зразків.

Для захисту фотодіоду приймача від безпосереднього впливу рентгенівського пучка встановлено фільтр, який поглинає рентгенівське

випромінювання, але прозорий в оптичній частині спектру. Фотоприймачем служить кремнієвий фотодіод розміром 5×5 мм.

Далі аналоговий сигнал подається на плату 12-ти бітного АЦП комп'ютера. Комп'ютер також керує механізмом переміщення тримача із зразком щодо рентгенівського джерела. Стенд дозволяє вимірювати відносний світловий вихід порівняно з обраним еталоном. Еталон підбирається залежно від конкретного завдання вимірювання (по можливості однієї форми і розмірів зі зразками сцинтиляційних панелей). Даний метод має високу інформативність, завдяки тому, що з отриманих даних можна будувати топограми розподілу світлового виходу по площині сцинтиляційних заготовок (рис. 2.3).

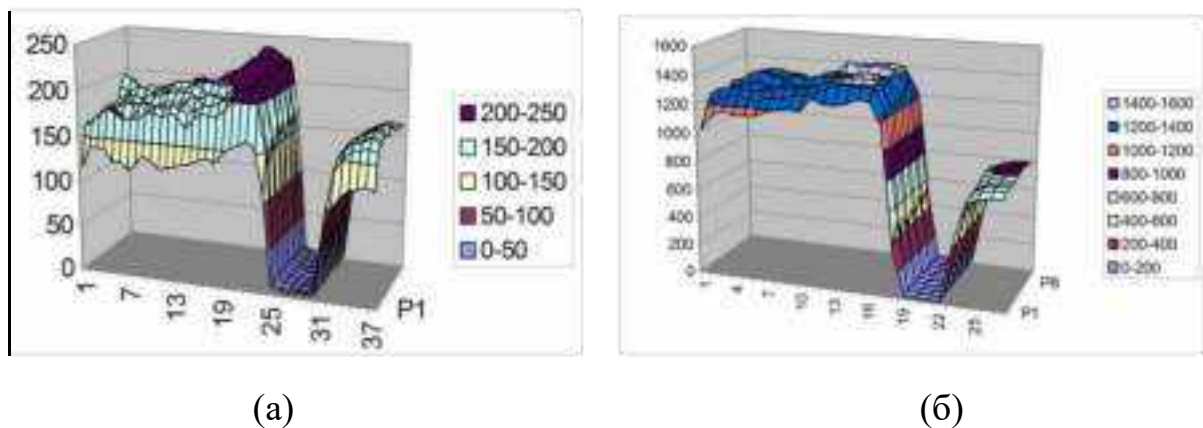


Рисунок 2.3 – Топограми розподілу світлового виходу по площині сцинтиляційних заготовок селеніду цинку (а) пластина з значною неоднорідністю світлового виходу (б), пластина, що пройшла додатковий відпал в парах цинку

На рис. 2.3 з правої сторони приведено шкалу діапазонів світлового виходу, виміряні з еталону, що має відомі сцинтиляційні параметри.

2.9 Вимірювання рівня післясвітіння заготовок елементів ZnSe

Кінетичні характеристики люмінесценції сцинтиляторів визначали шляхом вимірювання рівня післясвітіння сцинтиляторів через зазначений час та відносного світлового виходу за допомогою вимірювально-обчислювальної системи (ВОС).

Ця система застосовується для вимірювання величини загасання рентгенолюмінесценції (рівня післясвітіння) сцинтиляторів за допомогою перетворювання оптичного випромінювання у електричний сигнал. Після чого цифровий код передається до персонального комп'ютеру (ПК) для математичної обробки, візуалізації та зберігання отриманої інформації.

ВОС складається з рентгенівського апарата (RAPAN 200/100, $U_a=130-180$ кВ), блоку управління (X-RAY CONTROL), блоку детектування та перетворення оптичного випромінювання (він включає до себе кремнієвий фотоприймач S5106; модуль зарядочутливого підсилювача – 20-розрядного АЦП (CSA/ADC); модулі синхронізації та управління; модуль самотестування (SYNCHRO); інтерфейс ПЕВМ (RS-232), допоміжні системи (ATEST, BUF)), блоку живлення, систем комунікацій та передачі даних; датчика рентгенівського випромінювання.

Значення $I(t)$ у довільний момент часу визначається як

$$\eta(t) [\%] = [I(t) - A_2] / (I_0 - A_1) \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

де I_0 – усереднена амплітуда сигналу за 256 відліків АЦП від зразка під опроміненням,

$I(t)$ – сигнал післясвітіння сцинтилятора,

A_1 , A_2 , - середнє значення сигналу на виході з АЦП до та після опромінення, відповідно.

Експериментальні масиви даних $I(t)$ є функцією відгуків з довільною

шкалою t_n , де $n = 1, 2, \dots, N$ та апроксимуються експоненційно функції, що затухає та має вигляд

$$f(t) = x_1 e^{-y_1 t} + x_2 e^{-y_2 t} + \dots + x_n e^{-y_n t}; y > 0. \quad (2.2)$$

Параметри апроксимації x_i , y_i визначаються за методом найменших квадратів:

$$\Phi = \sum_{n=1}^N [f(t_n) - g_n]^2 \quad (2.3)$$

де g_n – масив експериментальних даних.

Досліджуваний зразок встановлювали на посадочне місце фіксатора зразків на вихідному вікні фотодіодів. Потім вимикали світло у приміщенні з рентгенівським джерелом та закривали двері, щоб уникнути потрапляння світла на зразок. За допомогою ПК запускали процес вимірювання (t), задаючи перед тим необхідні параметри. Результати вимірювань (t) відбивалися в табличному вигляді, записувалися до файлу та виводилися на принтер.

2.6 Висновки до розділу 2

З використанням наведених методів вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку та дослідження їх параметрів можливо провести розробку технологічних засад отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності люмінесцентного сигналу для сучасних детектуючих систем рентгенівських томографів та низькофонових сцинтиляційних болометрів для криогенних спектрометрів.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ КАТІОННИХ ДОМІШОК НА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ ZnSe

Досягти поліпшення основних параметрів кристалів сцинтиляторів і детекторів на їхній основі можливо лише шляхом фундаментальних досліджень природи центрів випромінення, типу активатора й умов його введення, зонної структури й механізму люмінесценції, технологічних умов вирощування кристалів.

Такі дослідження мають фундаментальний та прикладний характер, зважаючи на значну зацікавленість розробників сучасних рентгенівських систем та кріогенних детекторів в швидкодіючих сцинтиляторах.

3.1 Дослідження дефектоутворення в кристалах ZnSe при їх легуванні катіонними домішками

Нами було досліджено вплив легування кристалів селеніду цинку катіонними домішками на кристалографічні параметри та сцинтиляційні параметри твердих розчинів, утворених при вирощуванні зразків з розплаву методом Бриджмена. З рисунку 3.1 можливо зробити висновок, що іони кремнію, алюмінію та галію можуть легко вбудовуватись в катіонну ґратку через свій малий розмір. Іони, що лежать у правій стороні від цинку, мають більший іонний розмір і їх вбудовування в кристалічну ґратку може бути затрудненим. Однак на практиці при дослідженнях параметру решітки легованих катіонними домішками кристалів виявилось, що тривалентні атіони при катіонному заміщенні сприяють зменшенню параметру решітки (рис. 3.1).

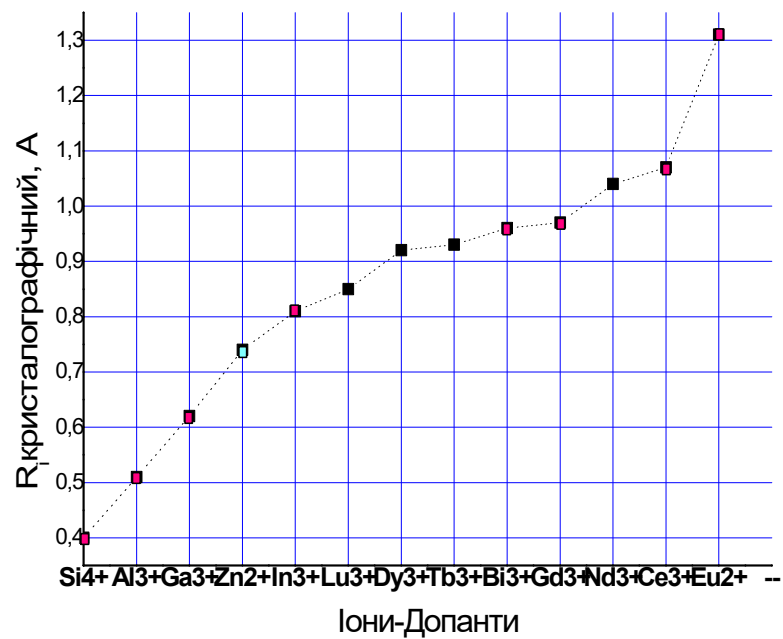


Рисунок 3.1– Кристаліграфічні радіуси катіонних домішок розглянутих як елементи-замісники цинку в кристалах ZnSe. (Дані взяті з робіт: [57-59])

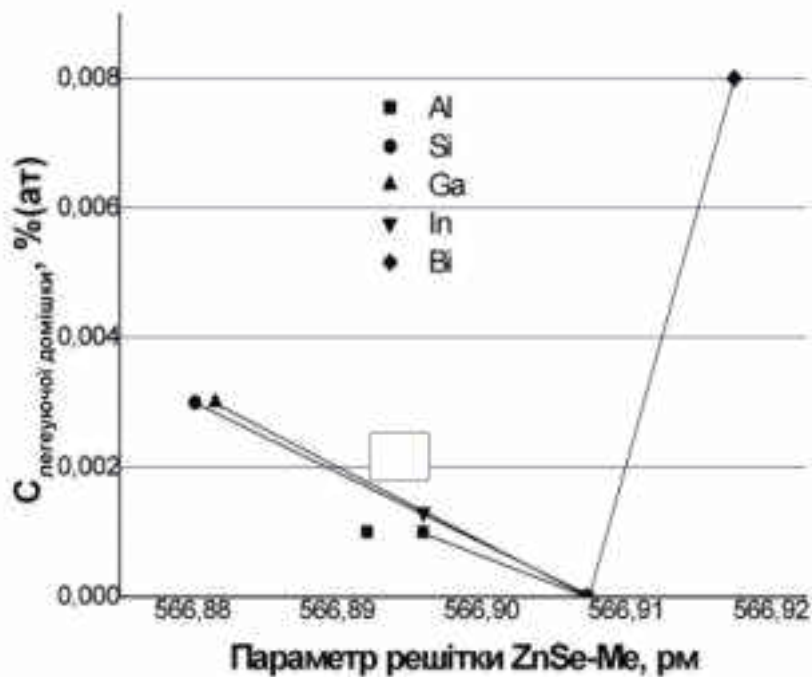


Рисунок 3.2 Зміна параметру ґратки кристалів селеніду цинку в залежності від легуючої домішки

З рисунку 3.2 видно, що найбільш широкий концентраційний діапазон лінійної зміни параметру решітки з розглянутих елементів мають кремній, індій та галій. Введення алюмінію у концентрації вище, ніж $10^{-3} \%$ (Ат) приводить до утворення гетерофазної структури, що свідчить про утворення хімічної сполуки з низьким порогом розчинності в селеніді цинку.

Домішка вісмуту у кристалі не призводить до гетерофазного стану навіть при концентрації $8 \cdot 10^{-3} \%$ (Ат). Однак параметр решітки при цій концентрації вісмуту збільшується на $2 \cdot 10^{-3} \%$, що свідчить про його входження у кристал в двохвалентному стані.

Рідкісноземельні елементи Eu, Lu, Dy, Ce, Tb, Eu, Gd, Nd входили до кристалу подібно алюмінію зі збереження гомофазного стану кристалу до концентрації домішки $1 \cdot 10^{-3} \%$ (Ат). При цьому спостерігалась сегрегація рідкісноземельних елементів у хвостову частину кристалу. Це можливо пов'язати з переважно гексагональним координаційним станом цих елементів та високими температурами плавлення відповідних селенідів.

3.2 Оптичні параметри кристалів селеніду цинку, легованих катіонними домішками

В роботі ми в якості дослідних зразків використовували нелеговані кристали ZnSe, вирощені з парової фази (ZnSe-1,2) і з розплаву (ZnSe-3), а також леговані різними домішками (Bi, Al, Te, Si, Eu, Ga, In) кристали ZnSe, вирощені з розплаву. Рівень легування становив $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для дослідження впливу технічного відпалу на люмінесцентні властивості легованого ZnSe кристали з домішками Al і Bi були відпалені в парах Zn (ZnSe (Al): Zn і ZnSe (Bi): Zn).

Властивості і характеристики кристалів ZnSe як правило залежать від цілого ряду чинників: методу вирощування, умов очищення і подальшої

обробки зразків і т.п. Дані про дефектність структури досліджуваних зразків можна отримати на підставі спектрів поглинання короткохвильового краю пропускання кристалів ZnSe, виміряних при 300 К. Вимірювання проводили за допомогою спектрофотометру СФ-256. Результати вимірювань представлені на рис.3.3 та 3.4.

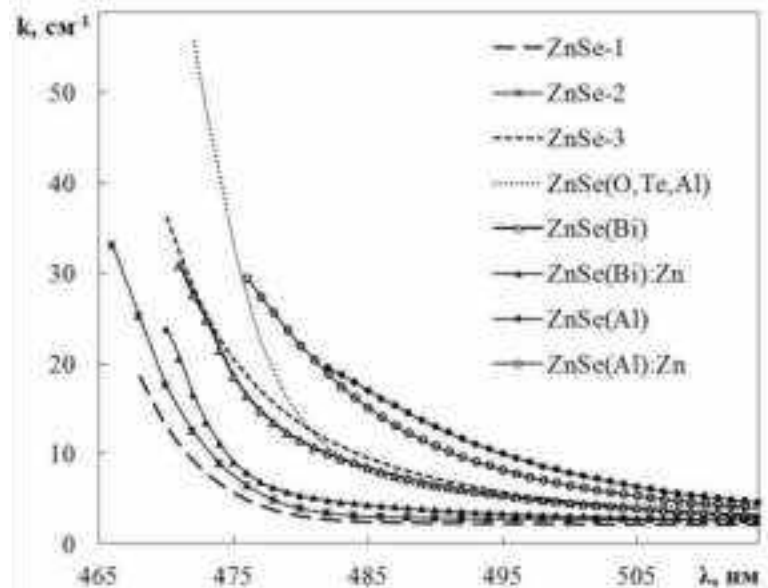


Рисунок 3.3— Спектри поглинання нелегованих кристалів ZnSe, та легованих домішками O, Al, Bi, виміряні при 300 К.

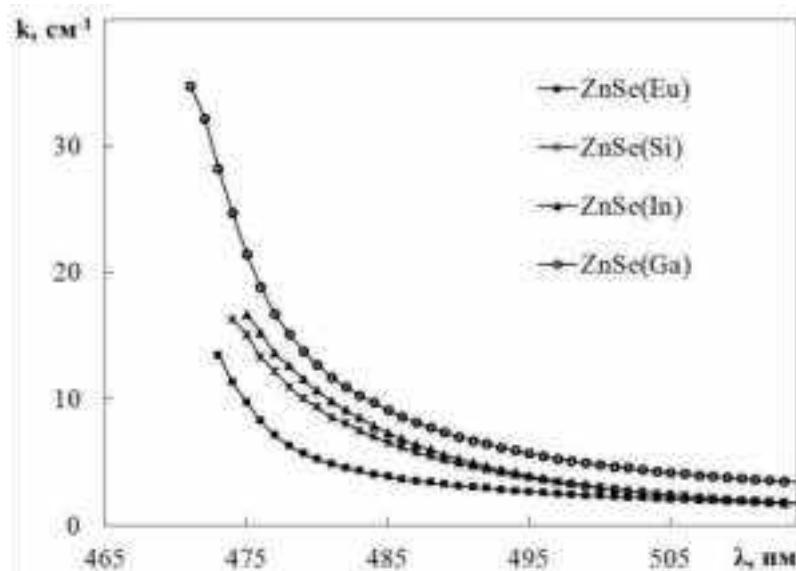
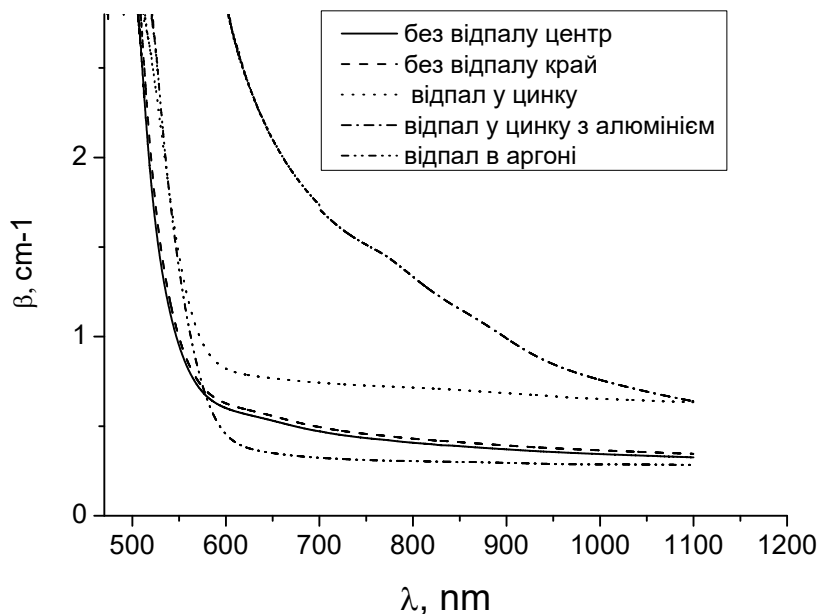


Рисунок 3.4—Спектри поглинання кристалів ZnSe, легованих домішками Eu, Si, In, Ga, виміряні при 300 К.

З рисунку 3.4 видно, що край поглинання досліджуваних зразків зміщений в довгохвильову область у порівнянні з краєм фундаментального поглинання чистого ZnSe, положення якого визначає вільний екситон FE_{ZnSe} ($\lambda \sim 460$ нм при 300 К). Край поглинання кристалів, вирощених з розплаву, значно зміщений в довгохвильову область у порівнянні з положенням краю поглинання ZnSe-1, вирощеного з парової фази, що свідчить про високу концентрацію як дрібних, так і глибоких рівнів у забороненій зоні цих

Рисунок 3.5– Спектри поглинання кристалів ZnSe(Te), без відпалу та



відпалених у цинку, цинку з алюмінієм та в аргоні.

кристалів. Це пов'язано із «заморожуванням» дефектів, утворених при температурі фазового переходу вюрцит-сфалерит.

Однак відпал у парах металів обумовлює підвищення поглинання в діапазоні 600 – 1000 нм, (рис. 3.5). Це, а також підвищення електропровідності кристалів на 5 порядків відносно невідпалених зразків

переконливо вказує на утворення дефектних комплексів за участі міжвузельного цинку. Міжвузельний цинк відіграє ключову роль у рекомбінаційних процесах напівпровідникового сцинтилятора – селеніду цинку. Найбільш інформативними методами дослідження рекомбінаційних процесів є вимірювання та аналіз спектрів люмінесценції при різних температурах з можливістю реєстрації спектрів у різних проміжках часу від 10 нс до 100 мкс. Ці методи були використані у наших дослідженнях.

3.3 Випромінювальні процеси в кристалах селеніду цинку

При низьких температурах (менше 4,2 K) у спектрах люмінесценції ZnSe спостерігаються вузькі інтенсивні лінії зв'язаних екситонів, їх фононні повторення і більш слабка лінія вільних екситонів [60, 61]. На рисунку 3.6 показано спектр екситонної фотолюмінесценції (ФЛ) нелегованого ZnSe. У спектрах легованих кристалів ZnSe спостерігається розщеплення ліній екситонної ФЛ через зв'язування екситонів на різних центрах. Вільний екситон кристалів ZnSe. У селеніду цинку можливе утворення кубічної і гексагональної модифікації кристалічної решітки, причому кубічний селенід цинку є основною модифікацією [22]. Він має більш простий в порівнянні з гексагональними кристалами зонної структури. Екситонні переходи здійснюються між спин-орбітально розщепленими чотири-і двократно-виродженими підрівнями Г8, Г7 валентної зони і підрівнем зони провідності Г6. Експериментально виміряне значення спин-орбітальної розщеплення має значення $\Delta_{so} = 0,43$ eV [25]. Боровський радіус екситону в ZnSe за даними різних досліджень дорівнює 37,5 [62], 42 Å [24], енергія зв'язку вільного екситону, за даними різних досліджень кубічного ZnSe, дорівнює близько 20 meV.

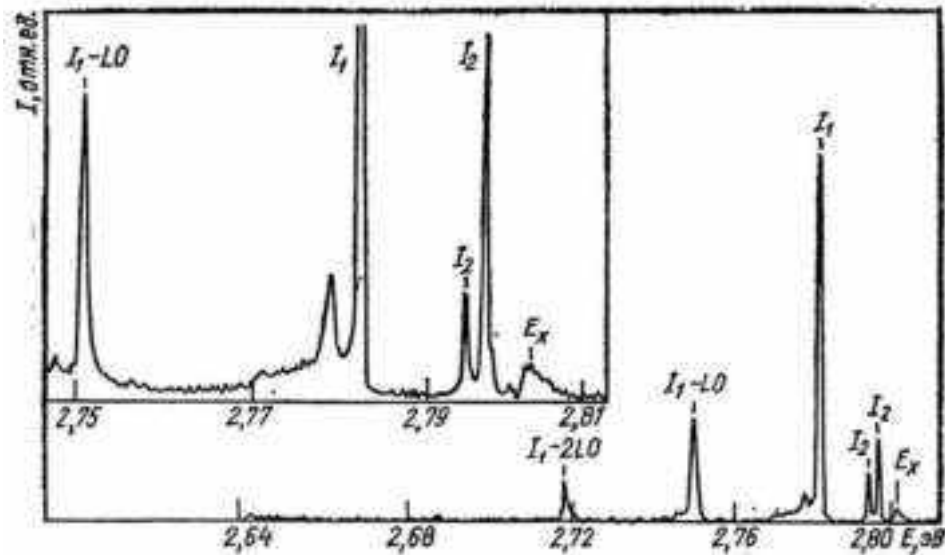


Рисунок 3.6– Спектр екситонної ФЛ кристалів ZnSe кубічної модифікації при $T = 4,2$ К. Зліва - короткохвильова частина спектра в збільшеному масштабі: EX - лінія випромінювальної анігіляції вільних екситонів; I1, I2 - лінії випромінювальної анігіляції екситонів, локалізованих на нейтральних акцепторі і донорі, відповідно; I1 - LO, I2 - 2LO - фононні повторення [24].

Локалізований екситон кристалів ZnSe. Монокристали ZnSe зазвичай містять різні домішки, в тому числі і кисень. Спектри локалізованих екситонів в селеніді цинку досліджені в багатьох роботах і узагальнені в [24]. Успіху в дослідженні ZnSe сприяє те, що (при ширині забороненої зони 2,7 еВ) край його фундаментального поглинання припадає на видиму область спектру. За даними [25], в спектрі локалізованих екситонів можна виділити групи ліній: I1 - екситони, пов'язані з нейтральними акцепторами, I2 - з нейтральними донорами та I3 - з іонізованими донорами. Найбільш короткохвильовими є лінії I2. У ряді випадків основна лінія I2A супроводжується слабкими за інтенсивністю сателітами I2B, I2C. Лінії I2B і I2C, на думку авторів [63], відповідають збудженим станам екситона, зв'язаного з певним донором. Донорами, відповідальними за лінію I2 в ZnSe, можуть бути елементи III групи (Al_{Zn} , Ga_{Zn} , In_{Zn}). Лінії типу I2 в присутності цих домішок дійсно були виявлені: I2_{Al} - 443,0 нм (2,798 еВ), I2_{Ga} - 443,1 нм

(2,798 eV) і I_{2In} - 443,2 нм (2,797 eV) при 4 К. Вважається також, що лінія I_2 виникає при введенні у вузли решітки ZnSe елементів VII групи (Cl_{Se} , F_{Se}) або елементів I групи в міжвузля (Li_i , Na_i , Ag_i , Cu_i). Однак при проведенні детальних досліджень виявилось, що та чи інша донорно домішка знаходиться нижче межі надійного контролю хіміко-спектральним методом 10^{-6} % (Ат). Це не дає можливості стверджувати таку інтерпретацію природи ліній.

Лінія I_{2A} і супутні їй I_{2B} і I_{2C} посилюються при тривалій термообробці кристалів ZnSe в парах цинку і зникають після їх відпалу в парах селену або у вакуумі, тому природу цих ліній пов'язують з власними точковими дефектами, такими, як V_{Se} або Zn_i . Зокрема, лінія випромінювання $I_2 \sim 2,8$ eV (4 К) яка виникає в результаті високотемпературної обробки ZnSe в парах цинку, приписується екситону, локалізованому на власному донорі V_{Se} .

Крім групи ліній I_2 , для спектру локалізованих екситонів ZnSe характерна лінія I_3 . Вона приписується екситонам, локалізованим з іонізованим донором. У ZnSe лінія I_3 повинна бути розташована з довгохвильової сторони від I_2 і мати дублетних структуру з більш інтенсивним довгохвильовим компонентом 443,6 нм (2,795 eV) при 4 К. Лінія I_3 може бути обумовлена локалізованим екситоном з іонізованим донорно комплексом ($V_{Se}^* Li_{Zn}$). Спектральне положення I_3 -лінії передбачає глибину рівня для такого комплексу $E_d \approx 35$ меВ. Однак дані про V_{Se} (як глибокий донор) ставлять під сумнів таке трактування природи центру, відповідального за лінію I_3 .

Більш довгохвильові лінії I_1 (I_{1x} , I_{1y} і I_{1D}) в спектрі випромінювання ZnSe вважаються зумовленими екситонами, локалізованими з нейтральними акцепторами Li_{Zn} , Na_{Zn} і V_{Zn} , відповідно. У спектрі вони займають положення I_{1y} - 443,9 нм (2,793 eV), I_{1x} - 444,0 нм (2,793 eV) і I_{1D} - 445,5 нм (2,783 eV) при 4 К. Тонка структура ліній I_1 пояснюється існуванням двох збуджених та основного станів нейтрального акцептора.

Характерною для спектру люмінесценції локалізованих екситонів в ZnSe є лінія I1D. Багато дослідників пов'язують лінію I1D з присутністю в ZnSe акцепторних рівнів V_{Zn} . Це думка склалася на підставі досліджень люмінесценції кристалів ZnSe, термооброблених в парах цинку, парах селену або вакуумі. Тривала високотемпературна обробка кристалів ZnSe парах цинку призводить до гасіння лінії I1D, а відпал в парах селену або вакуумі сприяє її розгорянню. Однак, енергія іонізації акцептора V_{Zn} , визначена із спектрів люмінесценції по лінії I1D, становить 190 - 220 меВ, що не відповідає результатам досліджень власних точкових дефектів в ZnSe.

До екситонних спектрів відносяться також лінії випромінювання, що спостерігаються з довгохвильової сторони від I1D. У літературі вони інтерпретуються зазвичай як фононні повторення розглянутих вище компонент екситонного спектра. Експеримент показує, що швидкість генерації електронно-діркових пар 10^{25} - 10^{26} $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ достатня для створення інверсної заселеності. При цьому генерація на вільних екситонах у сполуках $A^{II}B^{VI}$ неможлива. Це пояснюється тим, що для прямозонних кристалів число переходів, що визначають поглинання, завжди переважає над випромінюванням. У разі ж участі фононів в процесі передачі енергії переважають випромінювальні переходи A-LO (A-2LO).

Для температур нижче, ніж 50 К в умовах високої щільності збудження зростає (у порівнянні з A-LO-переходами) внесок локалізованих екситонів (якщо кристал містить домішки в концентрації більше, ніж 10^{16} см^{-3} , (що часто має місце). Дослідження спектрів локалізованих екситонів на кисневих центрах в ZnSe в даний час проведені недостатньо повно.

Таким чином, аналіз результатів дослідження спектрів в області краю фундаментального поглинання селеніду цинку свідчить про складність цього спектру, неоднозначності трактування природи спостережуваних ліній випромінювання та їх спектрального положення, а природа окремих смуг ще остаточно не з'ясована.

3.4 Вплив стану поверхні на фотолюмінесценцію кристалів ZnSe

Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції, знятий із свіжовирізаної пластини нелегованого монокристалу (зразок K-1) наведено на рис. 3.7. В спектрі присутнє випромінювання екситонно-домішкових комплексів, донорно-акцепторних пар (DAP), а також фононні (LO) повторення деяких оптичних переходів.

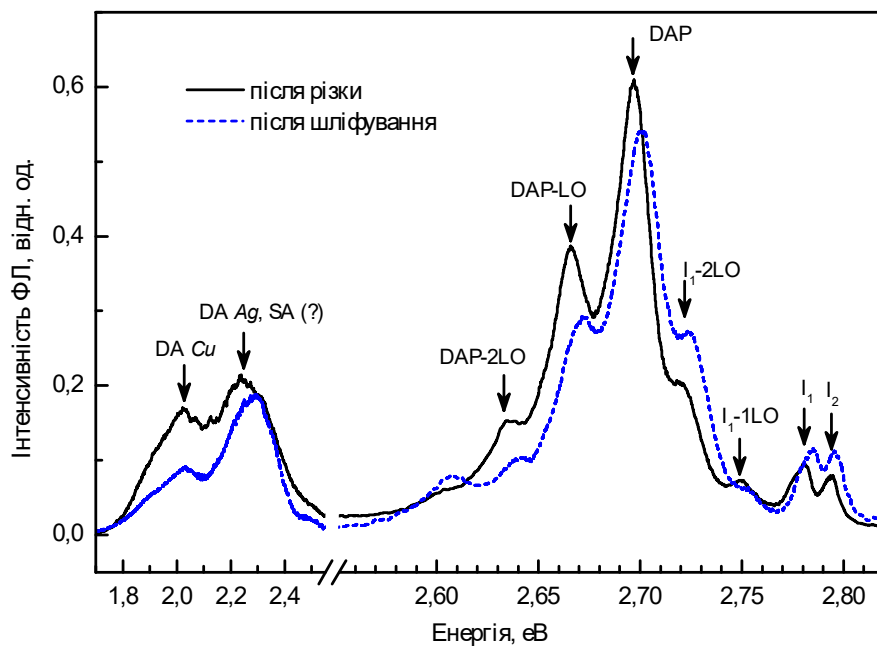


Рисунок 3.7—Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T = 5$ K) монокристала ZnSe (I).

Домінуючим для даного зразка є лінія ФЛ, пов'язана з випромінюванням з участю донорно-акцепторних пар DAP (2,697 eV) з напівшириною $\text{FWHM} = 21$ meV (рис. 3.7), з її фононними повтореннями DAP-LO (2,666 eV) та DAP-2LO (2,635 eV). Інтенсивність ліній, пов'язаних з зв'язаними на донорах I_1 (2,780 eV) та акцепторах I_2 (2,794 eV) екситонів є відносно низькою, проте чітко детектується, що свідчить про високу якість зразка. Лінія, що відповідає за випромінювання вільних екситонів (FE) [26, 28], для даного зразка відсутня, що пов'язано з сильним самопоглинанням в даній області спектру.

Характерною особливістю низькоенергетичної частини спектру є відносно інтенсивні широкі безструктурні смуги DA Cu з максимумом при 2,05 eV, (FWHM = 0,25 eV), які приписуються випромінюванню донорно-акцепторних пар з участю Cu_{Zn} [20, 21] та DA Ag, SA з максимумом при 2,25 eV (FWHM = 0,26 eV), зумовленої випромінюванням комплексів з участю вакансій цинку і донорів [64] або рекомбінацією ДАП з участю Al_{Zn} [65]. Існування вказаних ліній в нелегованих кристалах свідчить про наявність неконтрольованих домішок при вирощуванні монокристалів ZnSe.

Після проведення шліфування поверхні кристалу інтегральна інтенсивність ФЛ зменшується на ~20 %, причому інтегральна інтенсивність екситонних ліній при цьому зростає на ~30 %, а ліній, пов'язаних з випромінюванням донорно-акцепторних пар – зменшується на ~10 %, (рис. 3.7, штрихова лінія). Характерним також є невелике зміщення всіх ліній ФЛ у високоенергетичну область, що свідчить про виникнення деформацій в порушеному приповерхневому шарі кристалу, створених шліфуванням.

Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції свіжовирізаної пластини нелегованого монокристалу ZnSe (II) приведено на рис. 3.8. Аналогічно до спектру ФЛ зразка К-1, для даного зразка є характерним наявність інтенсивних ліній, пов'язаних з зв'язаними на донорах I_1 ($\lambda_{\text{max}} = 2,780\text{eV}$, FWHM = 8 meV) та акцепторах I_2 ($\lambda_{\text{max}} = 2,794\text{eV}$, FWHM = 5 meV) екситонів, проте, на відміну від зразка К-1, в спектрі присутня лінія випромінювання вільних екситонів FE ($\lambda_{\text{max}} = 2,802\text{ eV}$) (рис. 2.4, лінія FE), що свідчить про вищу кристалічну якість даного зразка.

Домінуючим для даного зразка також є лінія ФЛ, пов'язана з випромінюванням з участю донорно-акцепторних пар $\text{D}^{\text{s}}\text{AP}$ (2,692 eV), з її фононними повтореннями $\text{D}^{\text{s}}\text{AP-LO}$ (2,661 eV) та $\text{D}^{\text{s}}\text{AP-2LO}$ (2,630 eV) (рис. 3.8), проте додатково в спектрі присутня смуга $\text{D}^{\text{d}}\text{AP}$ (2,681 eV) з фононними повтореннями $\text{D}^{\text{d}}\text{AP-LO}$ (2,660 eV) та $\text{D}^{\text{d}}\text{AP-2LO}$ (2,618 eV), що пов'язана з випромінюванням за участю глибоких донорів та акцепторів [66,

67]. Існування двох смуг, що відповідають за випромінювання донорно-акцепторних пар (D^sAP та D^dAP), свідчить про існування в даному кристалі двох різних донорів (мілким донором може виступати домішка, наприклад, Cl [68], а глибокими донорами – комплекси, що містять елементи V групи [69, 70]).

Низькоенергетична ділянка спектру ФЛ також складається з відносно інтенсивних смуг $DA\ Cu$ з максимумом при 2,05 еВ ($FWHM = 0,25\ eV$) та $DA\ Ag, SA$ з максимумом при 2,25 еВ ($FWHM = 0,26\ eV$), однак їх відносна інтенсивність змінюється на користь смуги з максимумом 2,05 еВ.

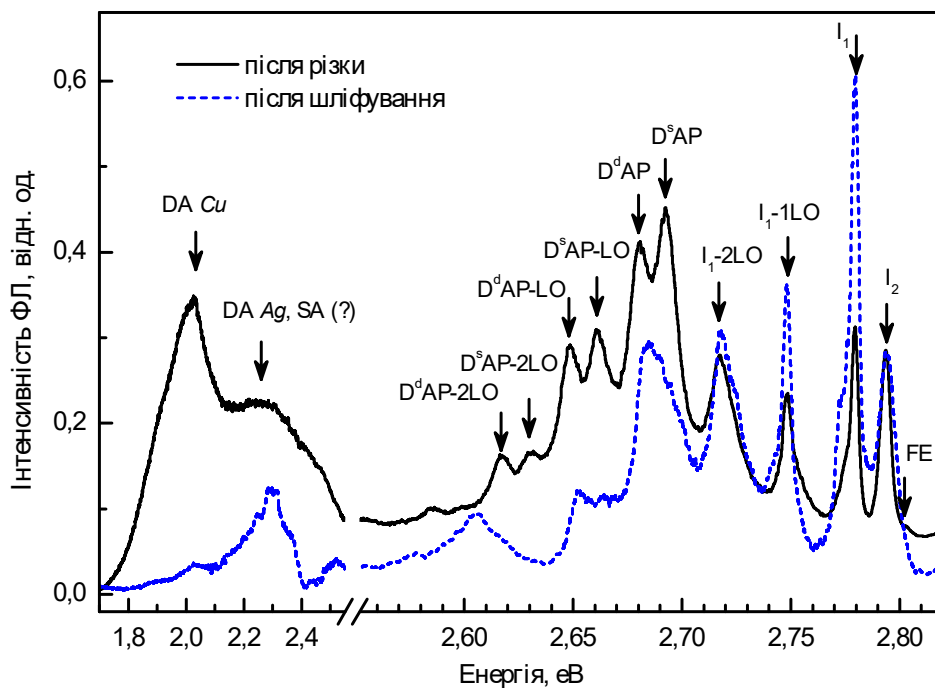


Рисунок 3.8– Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T=5\ K$) кристалу $ZnSe\ (II)$.

Шліфування поверхні кристалу призводить до зменшення загальної інтегральної інтенсивності ФЛ на $\sim 70\ \%$, причому інтегральна інтенсивність екситонних ліній при цьому зростає на $\sim 20\ \%$.

Основний вклад в збільшення інтенсивності ФЛ екситонної області вносить лінія I_1 разом з її фононними повтореннями, інтенсивність якої після

шліфування зростає більш, ніж вдвічі. Привертає увагу також зменшення вдвічі інтегральної інтенсивності ліній, пов'язаних з випромінюванням донорно-акцепторних пар (D^sAP та D^dAP), причому смуга ФЛ, пов'язана з випромінюванням з участю мілких донорів та акцепторів (D^sAP), майже зникає. Суттєво також зменшується інтенсивність ліній в низькоенергетичній ділянці спектру ФЛ (на $\sim 80\%$). Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції із свіжо вирізаної пластини $ZnSe$, легованого телуrom, наведено на рис. 3.9. Для даного зразка є характерним лінія слабкої інтенсивності, пов'язана з екситонами зв'язаними на акцепторах I_2 (2,793 eV) та відсутність лінії, пов'язаної з екситонами, зв'язаними на донорах (I_1). В спектрі відносно високою інтенсивністю характеризується лінія ФЛ, пов'язана з випромінюванням з участю донорно-акцепторних пар DAP (2,692 eV), з її фонonними повтореннями $DAP-LO$ (2,661 eV) та $DAP-2LO$ (2,629 eV) (рис. 2.4). Проте, на відміну від нелегованих кристалів $ZnSe$ (рис.3.7, 3.8), домінуючою смугою є низькоенергетична смуга з положенням максимуму при 2,25 eV ($FWHM = 0,21$ eV) та менш інтенсивна смуга з положенням 2,02 eV ($FWHM = 0,24$ eV).

Шліфування поверхні кристалу $ZnSe(Te)$ призводить до значного зменшення загальної інтегральної інтенсивності ФЛ (на $\sim 60\%$): інтенсивність DAP -лінії, разом з її фонonними повтореннями зменшується вдвічі, а низькоенергетичних ліній, пов'язаних з глибокими центрами, на $\sim 60\%$. Вказані зміни свідчать про значне розсіювання світла на поверхні кристалу внаслідок створеного шліфуванням порушеного шару.

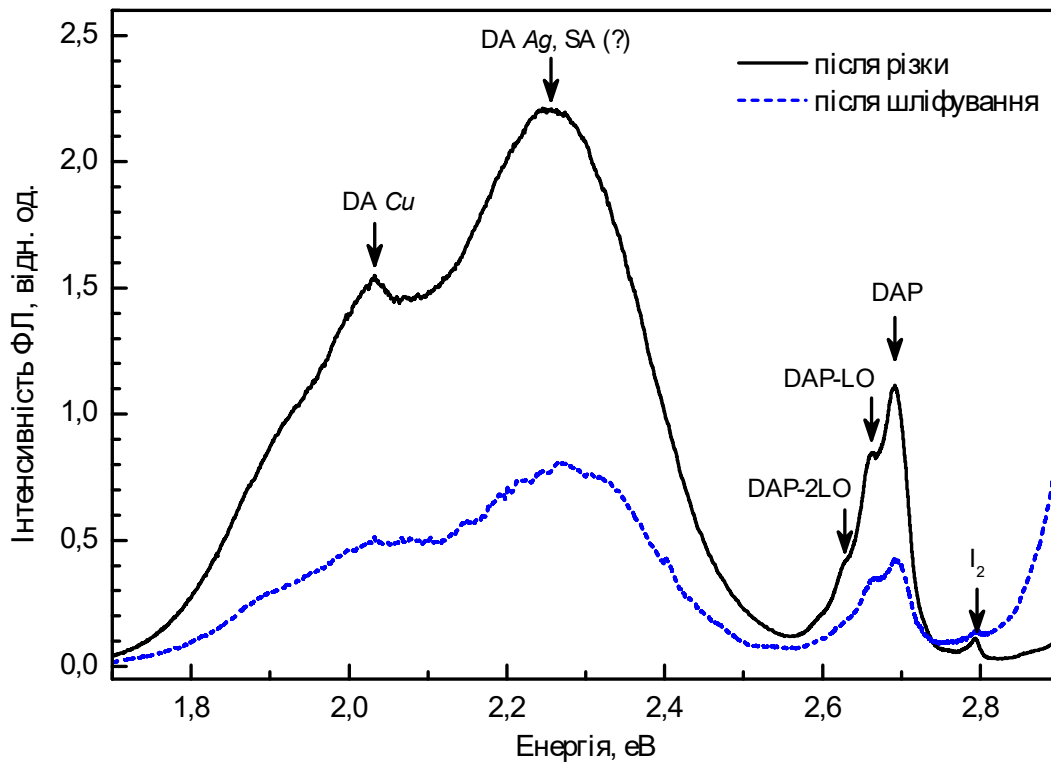


Рисунок 3.9– Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T = 5\text{ K}$) кристалу ZnSe, легованого Te.

Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції свіжовирізаної пластини ZnSe, легованого алюмінієм, представлено на рис. 3.10. Для даного зразка характерним є мала інтенсивність дефектної люмінесценції в діапазоні 1,8-2,4 еВ. Домінуючою в спектрі є крайова люмінесценція, пов'язана з випромінюванням локалізованого екситону (2,684 еВ) (рис. 3.10).

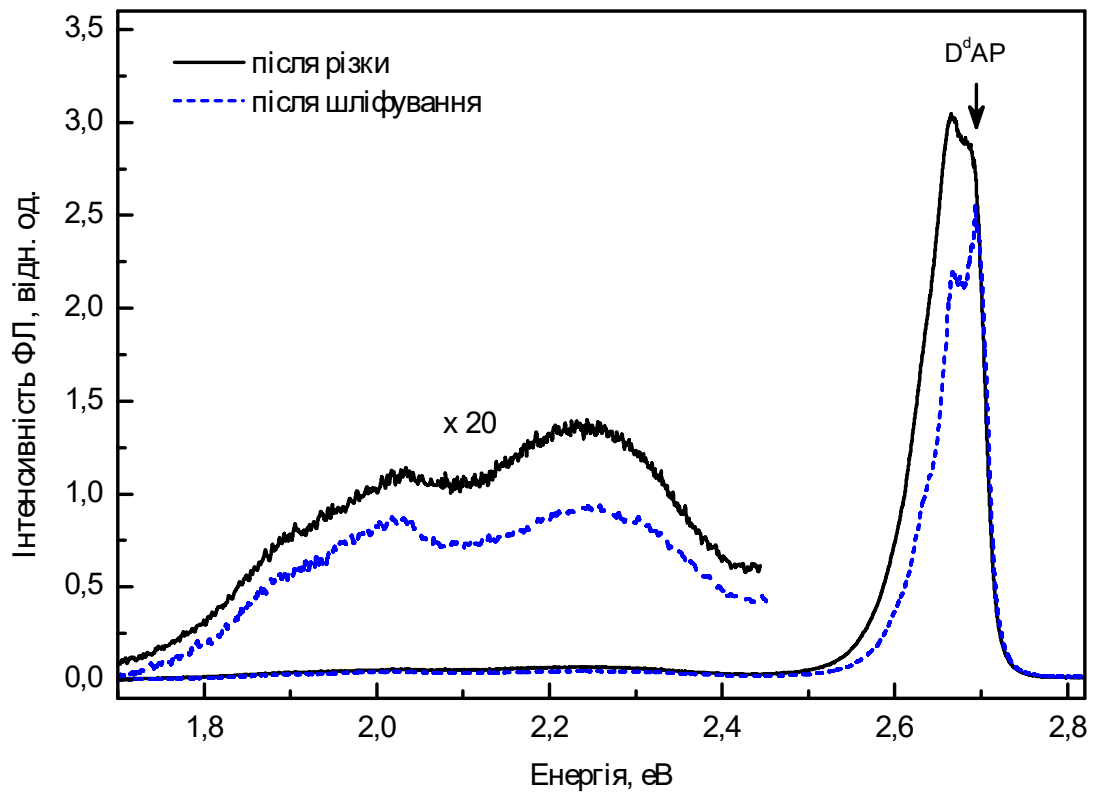


Рисунок 3.10 – Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції ($T = 5$ К) кристалу ZnSe, легованого Al.

Шліфування поверхні кристалу ZnSe(Al) зменшує інтегральну інтенсивність ФЛ на третину, причому як інтенсивність DAP-лінії разом з її фонними повтореннями, так і низькоенергетичних ліній, пов'язаних з глибокими центрами зменшуються монотонно приблизно на $\sim 30\%$.

3.5 Дослідження сцинтиляційних параметрів легованих кристалів селеніду цинку методом імпульсної радіолюмінесценції (ІРЛ)

Вивчення радіолюмінесценції (РЛ) досліджуваних кристалів при $T = 300$ К виявило наступні особливості. Спектри ірл всіх досліджуваних зразків являють собою широкую «оранжову» смугу з максимумом в області 600 — 610 нм з напівшириною ДЕ ~ 350 меВ. На рис. 3.11 представлено спектр ІРЛ кристала ZnSe(Bi), спектри рентгенолюмінесценції решти досліджуваних кристалів мають ідентичні форму і положення максимуму. Спектри різних

зразків відрізняються лише значенням інтенсивності ірл. У таблиці 3.2 наведено значення відносних інтенсивностей ІРЛ досліджуваних кристалів ZnSe при $\lambda = 610$ нм.

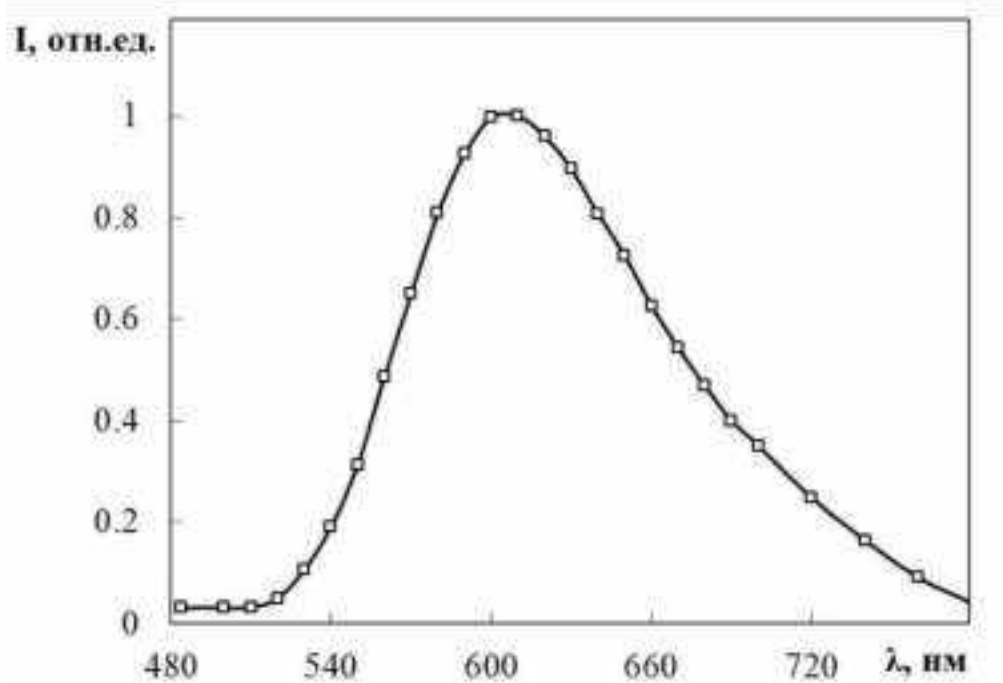


Рисунок 3.11– Спектр ІРЛ кристала ZnSe (Bi), виміряний при 300 К через 1 мкс після закінчення збудливого імпульсу. Спектр нормований до одиниці

Раніше вказувалося [25], що поява спектральної смуги з максимумом 610 нм при 300К пов'язана з комплексом (V_{Zn} , Al_{Zn}). Також передбачалося, що вона обумовлена присутністю міжвузельного цинку.

Автори [33] вважають, що за оранжеве свічення відповідальні потрібні комплекси $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$. В роботі [32] припускають, що смуга $\lambda = 610$ нм є смугою самоактивованої люмінесценції. Дані, наведені в таблиці 6, демонструють, що смуга в області 600 — 610 нм з'являється незалежно від типу введеної домішки. Вона присутня в спектрах ІРЛ навіть чистих кристалів ZnSe, але її інтенсивність на 1 — 2 порядки менше, ніж у спектрах ІРЛ легованих кристалів. Отже, центри свічення, відповідальні за цю смугу мають єдину природу. Світіння в оранжево-червоній області можна пояснити

входженням неконтрольованої домішки, імовірно кисню [32, 64], в решітку ZnSe і утворенням центрів світіння на власних дефектах. Тоді різниця у величині інтенсивності ІРЛ пояснюється різним ступенем впливу домішки на входження кисню в решітку.

Величина рівня післясвічення сцинтилятора визначає динамічний діапазон чутливості томографічного детектору і інтроскопічних системи в цілому. Тому тривале післясвічення (сотні мікросекунд і більше) є неприпустимим для таких детекторів. Кінетики загасання ІРЛ всіх досліджуваних кристалів ZnSe при $\lambda = 610$ нм, наведених на рис. 3.12, описуються сумою двох експоненціальних функцій з періодами релаксації $\tau_1 \sim 5$ мкс і $\tau_2 \sim 20$ мкс. Всі зразки відрізняються різним внеском компонент з τ_1 і τ_2 . На рис. 3.13. представлені осцилограми ІРЛ при $\lambda = 610$ нм кристалів ZnSe (Bi): Zn, що мають найшвидше загасання сцинтиляційного імпульсу, і ZnSe (O, Te, Al), що має найбільший з розглянутих зразків час загасання. Кореляція між величиною максимальної інтенсивності ІРЛ і часом висвічування досліджуваних кристалів ZnSe не виявлена.

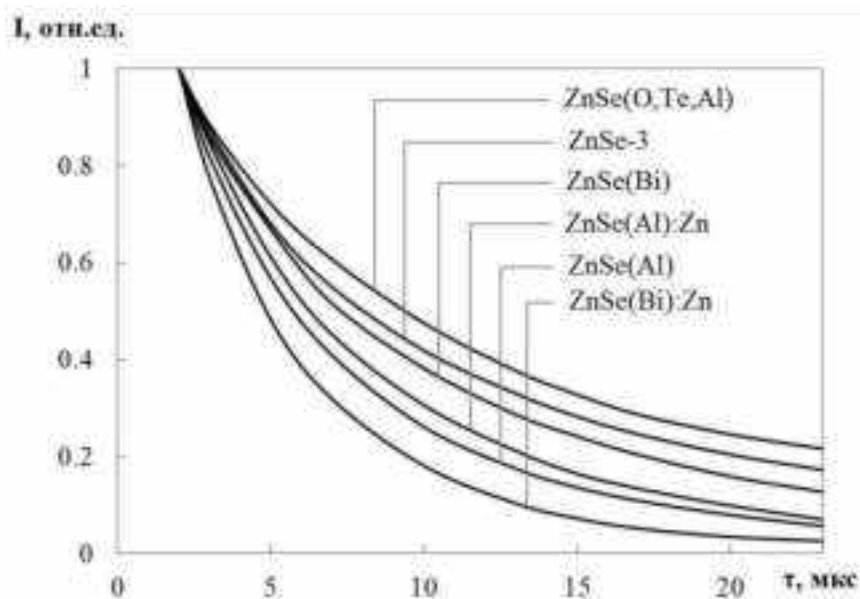


Рисунок 3.12 – Кінетики загасання ірл ($\lambda = 610$ нм) чистих і домішкових кристалів ZnSe при 300 К

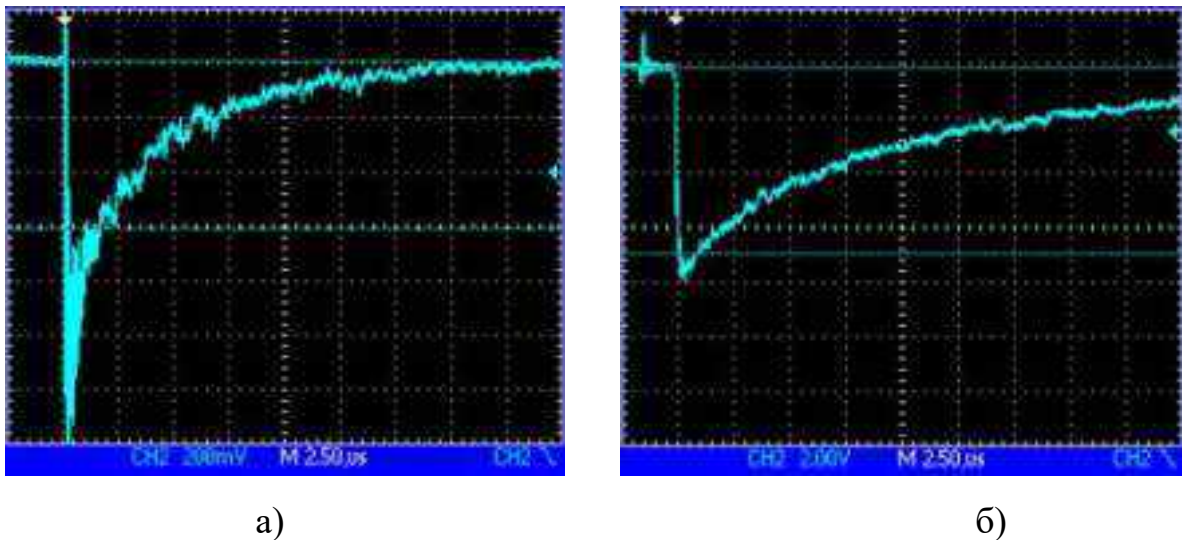


Рисунок 3.13 – Осцилограми світіння кристалів ZnSe (Bi): Zn (a)
і ZnSe (O, Te, Al)(б) при $\lambda = 610$ нм

Одним з основних завдань одержання високоефективних сцинтиляційних матеріалів є цілеспрямоване підвищення інтенсивності основної полоси відносно інших «небажаних», які перекачують на себе енергію збудження і занижують інтенсивність основної полоси. Усунення «небажаних» смуг досягають шляхом очищення вихідного кристалу від неконтрольованих хімічних домішок і дефектів.

Як було вказано раніше, спектри ІПЛ допованих кристалів ZnSe, виміряні при температурі $T = 300$ К, мають однаковий типовий вигляд (рис.3.6). Для отримання додаткової інформації про центри свічення ми прибрали мідну пластинку, що стоїть на шляху електронного пучка для отримання рентгенівського випромінювання, і виміряли спектри імпульсної катодолюмінісценції (ІКЛ) зразків ZnSe. Відомо, що опромінення кристалів потоком електронів призводить до порушення всього характерного для кристалів набору центрів свічення як власних, так і активаторних. На рис. 3.14. наведено спектри ІКЛ кристалу ZnSe (O, Al, Te), виміряні в різні моменти часу після закінчення імпульсу збудження при температурі $T = 15$ К. З рис. 3.14. видно, що ІКЛ даного зразка складається з декількох смуг, розташованих в різних областях спектра. Зазвичай ці смуги називаються за

кольором, відповідному спектральному діапазоні, в якому вони знаходяться. Так, у кристала ZnSe (O, Al, Te) спостерігається блакитне (440 — 470 нм), зелене (~ 550 нм) і оранжево-червоне (600 — 650 нм) свічення.

Встановлено, що в спектрах люмінесценції всіх досліджуваних кристалів ZnSe при різних умовах експерименту (рівень збудження, температура, час після імпульсу) спостерігається один і той же набір смуг, змінюється лише їх співвідношення в спектрах. У даному розділі нас цікавить саме оранжево-червоне світіння (область 600 — 650 нм), як уже зазначалося вище, ця область відповідає максимальній спектральній чутливості сучасних фотодетекторів.

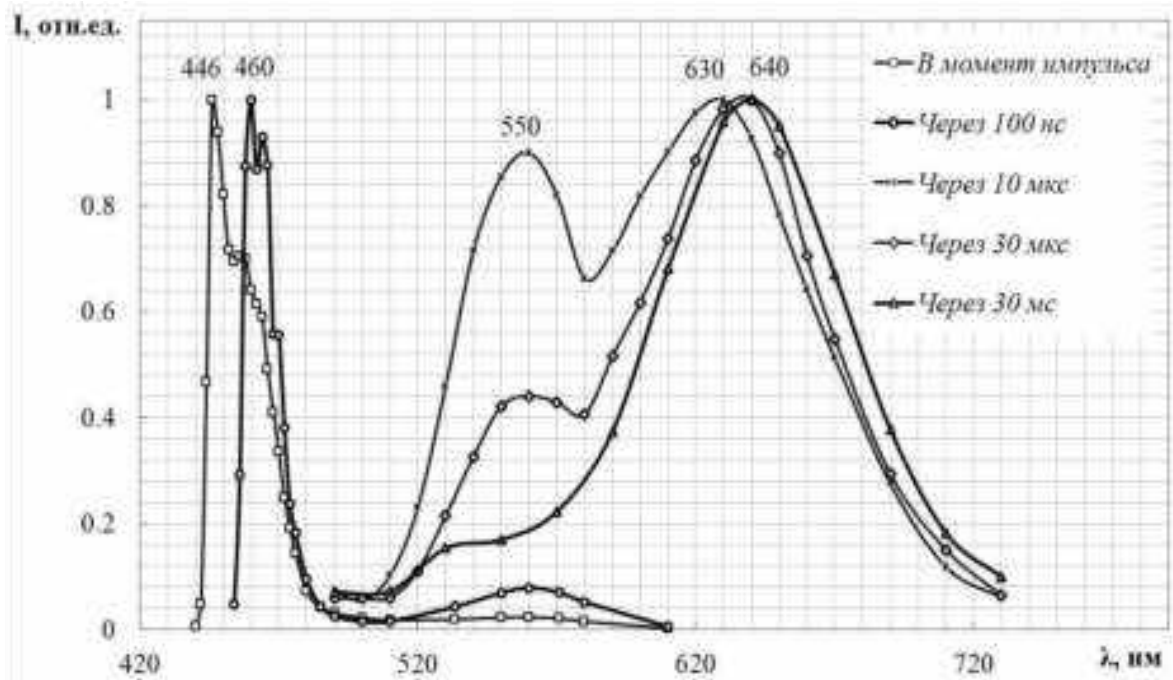


Рисунок 3.14 – Спектри ІКЛ зразка ZnSe (O, Al, Te), виміряні в різні моменти часу після закінчення електронного імпульсу при $T = 15$ К. Спектри нормовані до одиниці

Нами уточнено дані про механізм оранжево-червоного світіння. На рис. 3.15. наведено спектри ІКЛ кристала ZnSe (Bi), виміряні в різні моменти часу після збудливого імпульсу при 300 К, з якого видно, що із збільшенням часу затримки максимум оранжево-червоного світіння зміщується від 610 до 640

нм, при цьому напівширина смуги зменшується від 350 до 295 меВ. Для решти легованих кристалів ZnSe спостерігається аналогічна поведінка смуг оранжево-червоної люмінесценції, що є характерним для рекомбінації ДАП. Додатково до цього, кінетика загасання ІКЛ в області 600 — 650 нм у всіх досліджуваних зразків не експоненціальна в діапазоні температур 15 — 300 К. На рис. 3.16. представлені кінетики загасання оранжево-червоної люмінесценції кристала ZnSe (Bi) при температурі 15 і 300 К.

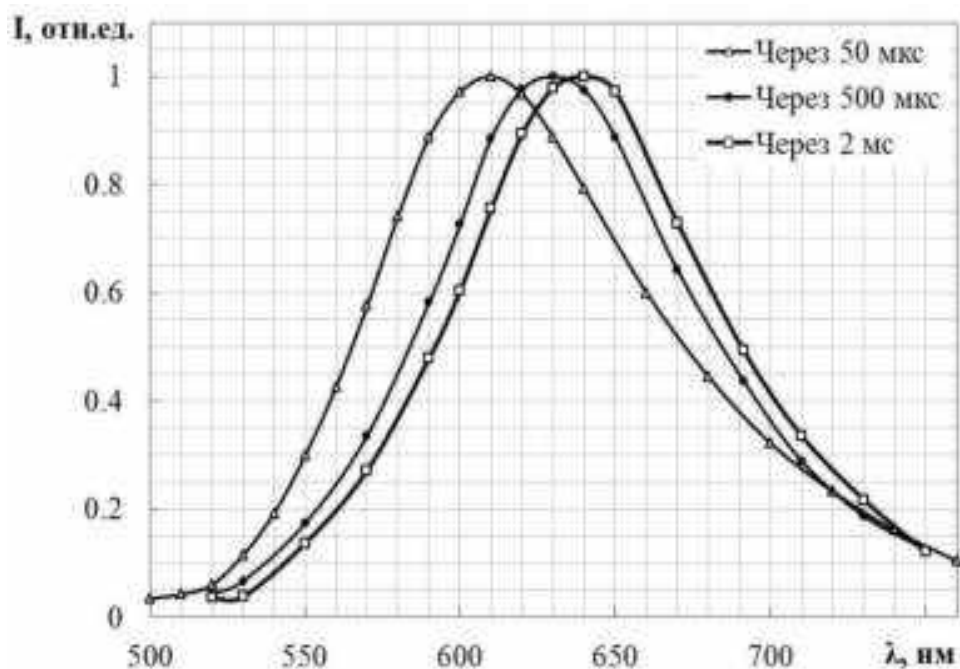


Рисунок 3.15 – Спектри ІКЛ кристала ZnSe (Bi), виміряні в різні моменти часу після електронного імпульсу при 300 К

У разі донорно-акцепторного механізму з підвищенням температури відстань між рівнями донорів і акцепторів зменшуються, отже, спектр люмінесценції ДАП повинен зсуватися в довгохвильову область. Однак, виміряна нами температурна залежність оранжево-червоної люмінесценції легованих кристалів ZnSe абсолютно не узгоджується з механізмом світіння ДАП. На рис. 3.17. представлені спектри катодолюмінесценції кристала ZnSe(Bi), виміряні через 5 мс після електронного імпульсу при різних

температурах, а на рис. 3.18. продемонстровано зсув максимуму оранжево-червоної смуги і зміна її напівширини в залежності від температури.

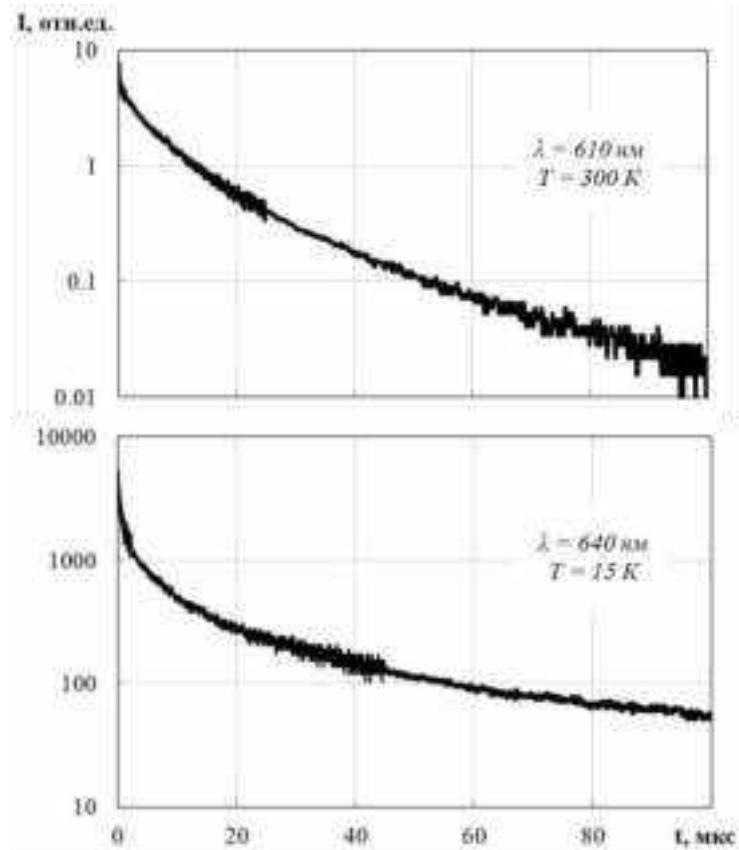


Рисунок 3.16 – Дані кінетики загасання ІКЛ кристалу ZnSe (Bi) при $\lambda = 610$ нм і $\lambda = 640$ нм і температурах 15 і 300 К

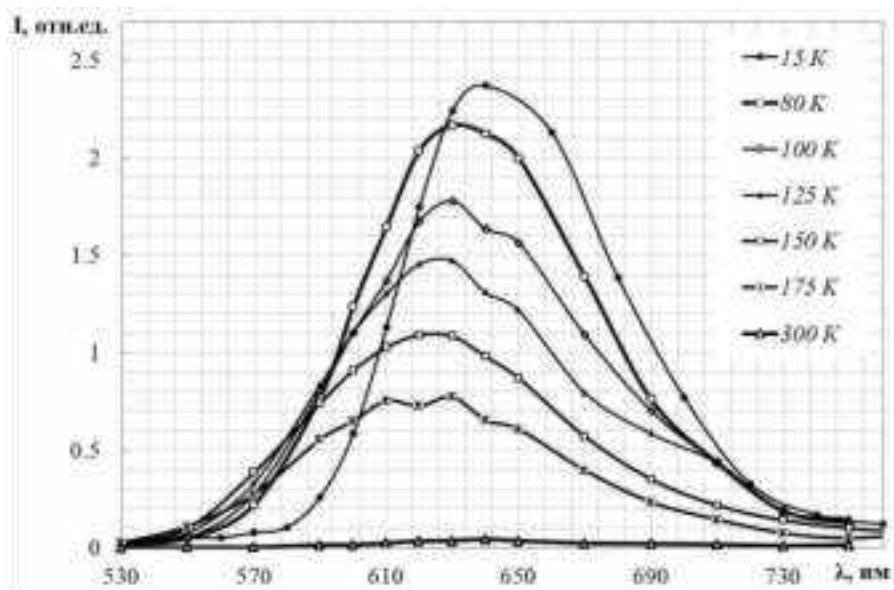


Рисунок 3.17 – Спектри ІКЛ кристала ZnSe (Bi), виміряні через 5 мс після імпульсу СЕП при різних температурах

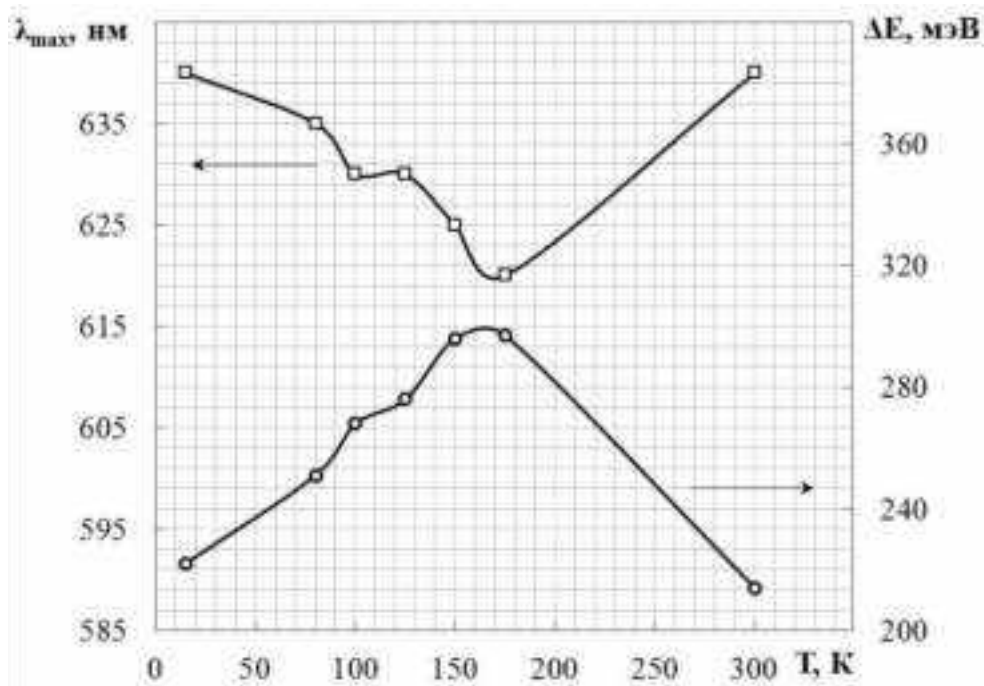


Рисунок 3.18 – Температурна залежність положення максимуму оранжево-червоної смуги (верхній графік) і її напівширини (нижній графік) в спектрах ІКЛ кристала ZnSe (Bi), виміряних через 5 мс після закінчення електронного імпульсу

Як видно з рис. 3.17. і 3.18, при зміні температури від 15 до 175 К спостерігається «аномальний» з точки зору донорно-акцепторного механізму люмінесценції короткохвильовий зсув максимуму смуги від 640 до 620 нм, при цьому напівширина її збільшується від 222 до 297 меВ. При температурі $T = 300$ К максимум смуги ІКЛ кристала ZnSe(Bi) і її напівширина знову стають такими ж, якими вони були при $T = 15$ К. Виміряна температурна залежність спектральних характеристик оранжево-червоної смуги ІКЛ кристала ZnSe(Bi) свідчить про її складну природу. Раніше в [22] повідомлялося, що червона смуга в спектрі люмінесценції легованого телуrom ZnSe є неелементарною і включає компоненти 605 і 635 нм, що перекриваються. Автори відзначають, що обидві компоненти червоного

свічення не змінюють свого спектрального положення при збільшенні температури від 80 до 300 К. В інших роботах [32, 64] також наводиться інформація про наявність в спектрах катодолюмінесценції кристалів ZnSe, легованих киснем і міддю, смуг 610 і 640 нм, пов'язаних з акцепторним рівнем міді, і 600 і 630 нм, пов'язаних з самоактивованими акцепторними комплексами.

Таким чином, на підставі отриманих нами експериментальних результатів та літературних даних можна зробити висновок, що смуги люмінесценції, представлені на рис. 3.7 і 3.8, складаються, принаймні, з двох компонент з максимумами при ~ 610 і ~ 640 нм. Кожна з цих компонент має індивідуальну температурну залежність інтенсивності світіння, тобто при різних температурах внесок цих компонент в загальний спектр ІКЛ відрізняється. Тому створюється враження, що загальна смуга відчуває зсув в короткохвильову область в діапазоні температур від 15 до 175 К (рис. 3.8), хоча насправді відбувається зростання інтенсивності смуги 610 нм і зменшення інтенсивності смуги 640 нм. При температурі 300 К вклад компоненти 640 нм знову виявляється більший, ніж компоненти 610 нм, тому максимум загальної смуги займає таке положення, яке він займав при 15 К.

Аналіз спектрів ІРЛ і ІКЛ чистих і легованих кристалів ZnSe показав, що отримані нами дані частково узгоджуються з теорією неперехресних зон [71, 72] та моделлю випромінювальних переходів для ZnSe. Відповідно до даної теорії, кисень, який є однією з неминучих фонових домішок в ZnSe [32], викликає розщеплення зони провідності на підзони. В результаті можливими виявляються випромінювальні переходи з рівня (зелене свічення), дна зони провідності (оранжеве свічення) і (червоне свічення) на акцепторні мілкі рівні і самоактивованих дефектних комплексів. Відзначається, що розподіл кисню в кристалах при вирощуванні найчастіше є неоднорідним, отже, зелена і червона люмінесценція спостерігається в областях скупчень кисню в решітці ZnSe.

3.6 Генерація комплексів дефектів в кристалах селеніду цинку

У зв'язку з інтересом до нових типів сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe легованих неізоелектронними домішками, зокрема ZnSe(Al) [73], нами було досліджено вплив складу й структури точкових дефектів на кінетичні сцинтиляційні параметри селеніду цинку, легованих донорними катіонами Al, In, Ga і Bi здатними утворювати з матрицею тверді розчини заміщення. Ці елементи в силу різності іонних радіусів, електровідємностей та ін. можуть утворювати різні дефектні комплекси.

Тривалентні іони Al, In, Ga, впроваджені в катіонну підрешітку, генерують по одній катіонній вакансії на два введені атоми заміщення в прилегле катіонне оточення домішкового атома. Діапазон концентрацій легуючих елементів варіювали в межах 10^{-2} - 10^{-4} % (ат.). Вміст легуючих елементів у зразках визначали за допомогою ІСП аналізатору. Електростатична взаємодія іону заміщення й вакансії створюють передумови для утворення просторово-впорядкованої субструктури точкових дефектів у кристалі селеніду цинку. Нам вдалося це довести за результатами вивчення параметрів кристалічних ґраток твердих розчинів, кінетики радіолюмінесценції зразків, швидкості дифузії й концентрації міжвузельного цинку. Для Bi дані різко відрізняються від інших за сцинтиляційними й електричними параметрами, що можна пояснити утворенням іншої дефектної структури в цих зразках кристалів.

Максимум полоси радіолюмінесценції кристалів, що генерують вакансію поблизу донорного атому знаходиться при 610 нм. Для випадку легування Te^{2-} Eu^{2+} і Bi^{3+} максимум зміщується до 640 нм (Табл. 3.1).

Таблиця 3.1– Світловий вихід і положення максимуму люмінесценції кристалів ZnSe, легованих різними домішками

Допант	I, відн., %	Максимум полоси рентгенолюмінесценції, нм
Si ⁴⁺	50	610
Al ³⁺	80	600
Ga ³⁺	40	605
In ³⁺	30	610
Te ²⁻	100	640
Bi ³⁺	15	640
Tb ³⁺	3	610
Ce ³⁺	30	610
Eu ²⁺	59	640

Порівняльні дані інтенсивності радіолюмінесценції зразків кристалів з вказаними легуючими елементами мають значний розкид при однакових концентраціях допантів. При цьому спостерігається велика різниця форми спектрів люмінесценції селеніду цинку, легованих аніонною і катіонною домішками (рис. 3.19). Для детального визначення механізму люмінесценції отриманих кристалів необхідне подальше дослідження впливу факторів ізоморфності домішки, різниці електровід'ємності замісника і заміщеного атому на оптоелектричні характеристики кристалів.

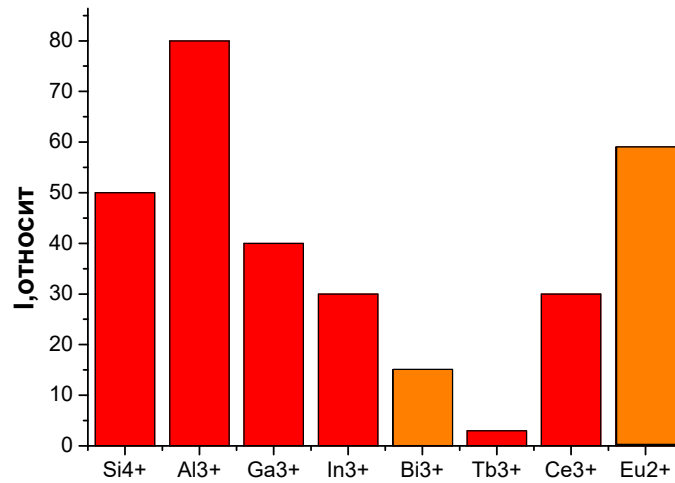


Рисунок 3.19– Гістограма інтенсивності радіолюмінесценції кристалів ZnSe, легованих Si, Al, Ga, In, Bi, Tb, Ce, Eu

Відносно кінетики люмінесценції напівпровідникового кристалу, легованого донорною домішкою необхідно розглянути деякі питання теорії напівпровідників. Акцепторне легування ми не розглядаємо через ефект самокомпенсації дірок в ZnSe. Таким чином у власному напівпровіднику, яким є ZnSe, концентрації електронів і дірок однакові: $n_i = p_i$ (Тут і далі символ i означає власний напівпровідник). Тому:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{\Delta W}{2kT}\right) \quad (3.1)$$

Для домішкових напівпровідників справедливі наступні вирази:

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} = \frac{p_i^2}{p_p}, \quad p_n = \frac{n_i^2}{n_n} = \frac{p_i^2}{n_n}, \quad (3.2)$$

де n_p , p_p - концентрації електронів і дірок у напівпровіднику р-типу; n_n , p_n - концентрація електронів і дірок у напівпровіднику n-типу.

З урахуванням того, що:

$$p_p = p_i + N_A, \quad n_n = n_i + N_D, \quad N_A \gg p_i, \quad N_D \gg n_i,$$

-де N_A , N_D - концентрації акцепторних та донорних домішок, маємо:

$$p_p \approx N_A, \quad n_n \approx N_D, \quad n_p \approx \frac{n_i^2}{N_A} = \frac{p_i^2}{N_A}, \quad p_n \approx \frac{n_i^2}{N_D} = \frac{p_i^2}{N_D}.$$

Звідси висновок - концентрація неосновних носіїв заряду в напівпровіднику обернено пропорційна концентрації домішки.

Важливими характеристиками напівпровідника є швидкість генерації $V_{ген}$ і швидкість рекомбінації $V_{рек}$ електронно-діркових пар:

$$V_{ген} = \gamma_{ген} n_i p_i, \quad V_{рек} = \gamma_{рек} n_i p_i,$$

-де $\gamma_{ген}, \gamma_{рек}$ - коефіцієнти, що залежать від природи напівпровідника.

В електронних напівпровідниках (n-типу) рівень Фермі знаходиться у верхній половині забороненої зони й тим вище, чим більше концентрація електронів.

З ростом температури, коли домішковий напівпровідник поступово перетворюється у власний, рівень Фермі зміщується до середини забороненої зони. Виходячи з фундаментальних положень фізики напівпровідників можна стверджувати, що рівень Фермі однаковий у всіх частинах рівноважної системи.

Таким чином, часом життя нерівноважних носіїв заряду є відношення надлишкової концентрації нерівноважних носіїв заряду до швидкості зміни цієї концентрації внаслідок рекомбінації:

$$\tau_n = \frac{|\Delta n|}{|d(\Delta n)dt|}, \quad \tau_p = \frac{|\Delta p|}{|d(\Delta p)dt|}.$$

Нехай у момент часу $t=0$ у напівпровіднику створена надлишкова концентрація $\Delta n(0)$ або $\Delta p(0)$, і після закінчення дії джерела надлишкових носіїв заряду вона повинна прагнути до нуля при $t \rightarrow \infty$. Виходячи з цього:

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \text{ и } \Delta p(t) = \Delta p(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (3.3)$$

За час, рівний часу життя електронів або дірок (вираз 3.3), їх концентрація зменшується в e (2,72) раз.

Щільність дрейфового струму (3.4) є сума дрейфових струмів електронів і дірок:

$$I_{\text{др}} = I_{\text{др}n} + I_{\text{др}p} = q(\Delta n_t \mu_n + \Delta p_t \mu_p) E, \quad (3.4)$$

-де $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ – заряд електрону; μ_n, μ_p - рухливість електронів і дірок, E – напруженість електричного поля. Рухливості носіїв заряду є відносно постійними для одного напівпровідника з незначним рівнем легування. Тому кінетичні характеристики напівпровідникового сцинтилятора, при умові лімітування процесу висвічення транспортом збуджених носіїв заряду до центрів рекомбінації, залежать від концентрації нерівноважних носіїв. Нами проведені експерименти з вимірювання кінетичних параметрів кристалів ZnSe-Al з різною концентрацією донорної домішки. Показано (табл.3.2), що з підвищенням концентрації алюмінію кінетика висвічення зростає. Однак інтегральний сцинтиляційний сигнал при цьому зменшується. Нами було показано, що переміщення міжвузельного металу в кристалі селеніду цинку відбувається за вакансійним механізмом [2, 8, 11].

Таблиця 3.2. Кінетика висвічування та інтегральний сцинтиляційний сигнал кристалів ZnSe(Al) з різною концентрацією алюмінію

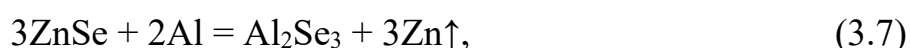
Концентрація домішки Al, $N \cdot \text{см}^{-3}$	Час висвічення, мкс	Рівень сцинтиляційного сигналу, %
$8 \cdot 10^{16}$	150	150
$5 \cdot 10^{17}$	60	120
$2 \cdot 10^{18}$	8	100
$3 \cdot 10^{19}$	3	40

3.6.1. Особливості одержання сцинтиляторів з підвищеною швидкістю

Зважаючи на те, що кисень є ізовалентним елементом до селену та телуру, а, також, постійно присутній у кристалах селеніду цинку в концентрації 10^{-3} - 10^{-4} %, можна констатувати, що у кожному зразку ZnSe можна простежити смуги люмінесценції за участю кисню. Так, у сцинтиляційних кристалах ZnSe(Te) з концентрацією телуру від 0,05 до 2 % переважає смуга люмінесценції з максимумом 540 нм. Відповідно до відомої залежності $\tau \sim \lambda_{\max}$, введення кисню в структуру випромінювальних центрів, яке приводить до зсуву λ_{\max} у короткохвильову область, повинно підвищувати швидкість сцинтиляторів [32]. Введення кисню в шихту ZnSe(Te) у вигляді ZnO, не є ефективним через суттєву різницю у фізико-хімічних властивостях та обмежену розчинність ZnO в ZnSe. Тому введення кисню ми проводили за рахунок утворення, при розмелі первісного злитку селеніду цинку, оксидної сполуки через протікання реакції (3.5).



В ході вирощування кристалів, ZnSeO_3 розпадається (реакція (3.6)) на хімічно активні компоненти, здатні утворювати твердий розчин ZnSe–ZnO, близький до насичення. В даній технології застосовуються також способи легування ZnSe алюмінієм, що полегшує утворення твердих розчинів ZnSe–ZnO:





Створені в ході вирощування кристалів в матеріалі дефекти O_{Se} , V_{Zn} при подальшому відпалі в парах цинку утворюють термодинамічно стійкі комплекси з коротким часом висвітлення (1-3 мкс) та низьким рівнем післясвітіння (0,01% через 3 мс) (Таб. 3.3) Для подальшої механічної обробки кристалів та виготовлення сцинтиляторів заданого розміру важливо мінімізувати можливість розколювання кристалічних заготовок на різних стадіях обробки. Це є одним з головних чинників збільшення до 62 % порівняно з попереднім (не більше 10 %) виходу придатних до застосування сцинтиляторів.

Таблиця 3.3– Основні параметри сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe у порівнянні з $\text{CsI}(\text{Tl})$

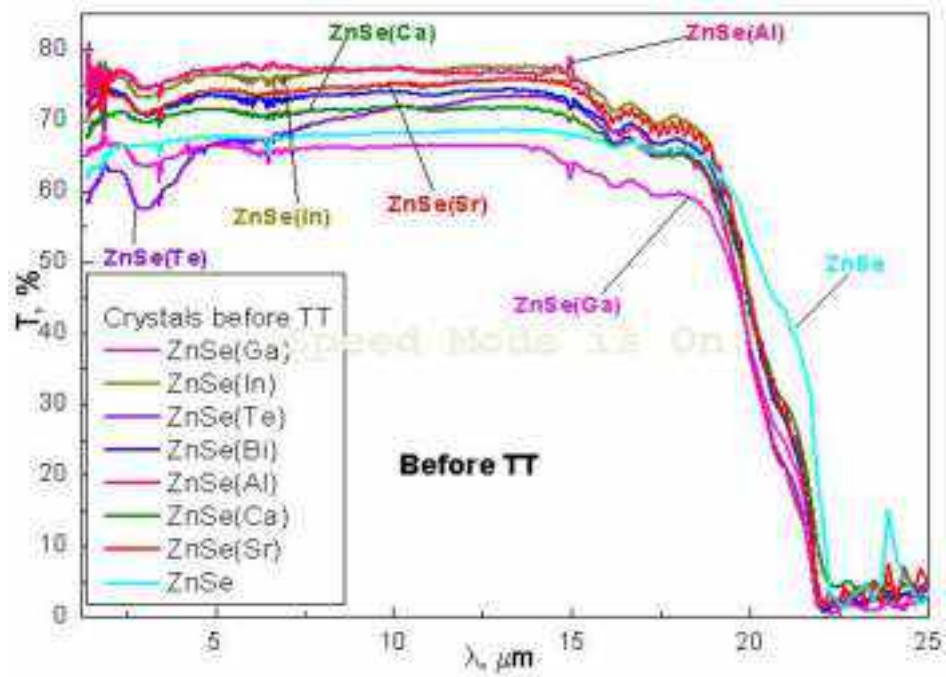
Параметр	Сцинтиляційний кристал		
	CsI(Tl)	ZnSe	
		ZnSe(Al)	ZnSe(Te)
Температура плавлення, К	894	1773-1793	1773-1793
Густина ρ , г/см ³	4,51	5,42	5,42
Ефективний атомний номер, Z	54	33	33
Гігроскопічність	невисока	немає	немає
Максимум люмінесценції, λ_{max} , нм	550	610	640
Післясвітіння δ (через 3 мс), %	0,1 – 5,0	0,005	0,03
Показник поглинання власного випромінювання α (при $\lambda_{\text{max}}=610\text{-}640$ нм), см ⁻¹	< 0,05	0,05 – 0,2	0,05 – 0,2
Світловий вихід в парі з Si-ФД відносно CsI(Tl) для товщини 1 мм, при рентген. збудженні з E=40 кеВ, %	100	до 110	до 140

Час висвітлення τ , мкс	1-2	1 - 3	30 - 40
Коефіцієнт спектрального узгодження з Si-ФД, K_u	0,77	0,90	0,92
Коефіцієнт заломлення, n	1,79	2,61	2,59
Конверсійна ефективність, %	до 15	до 18	до 22
Товщина 90 % поглинання рентген. випромінювання (40 кеВ), мм	< 0,25	0,65	0,65

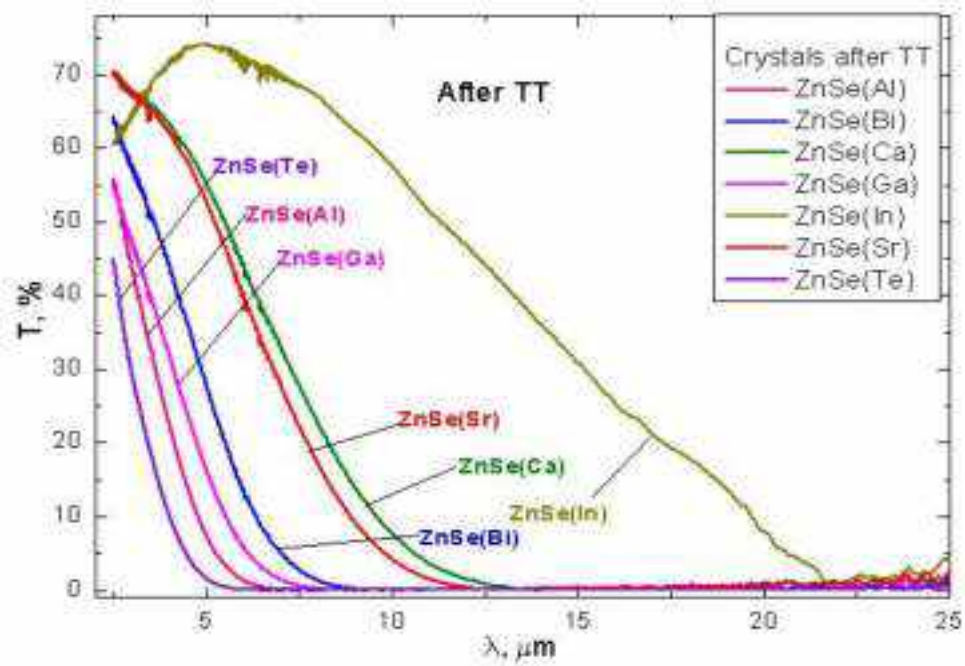
3.7 Дослідження сцинтиляційних та люмінесцентних характеристик кристалів ZnSe різної дефектності

Дослідження рентгенолюмінесценції отриманих зразків показало, що кристали, доповані 3-и валентними елементами – Al, Bi, Ga – проявляють високу інтенсивність свічення без термічного відпалу з максимумом люмінесценції при 600 нм (мал. 3.9(а)), тобто вже на стадії вирощування в кристалі формується структура комплексів точкових дефектів, що є центрами висвітлення в цій області спектру. Положення максимуму спектрів люмінесценції усіх досліджуваних зразків до ТО в парах цинку знаходиться в районі 600 нм.

Після відпалу інтенсивність свічення кристалів зростає, а максимум люмінесценції ряду зразків зміщується в довгохвильову область (рис.3.20(б)). Це зміщення максимуму свідчить про те, що смуги рентгенолюмінесценції цих зразків не елементарні, а є суперпозицією декількох смуг.

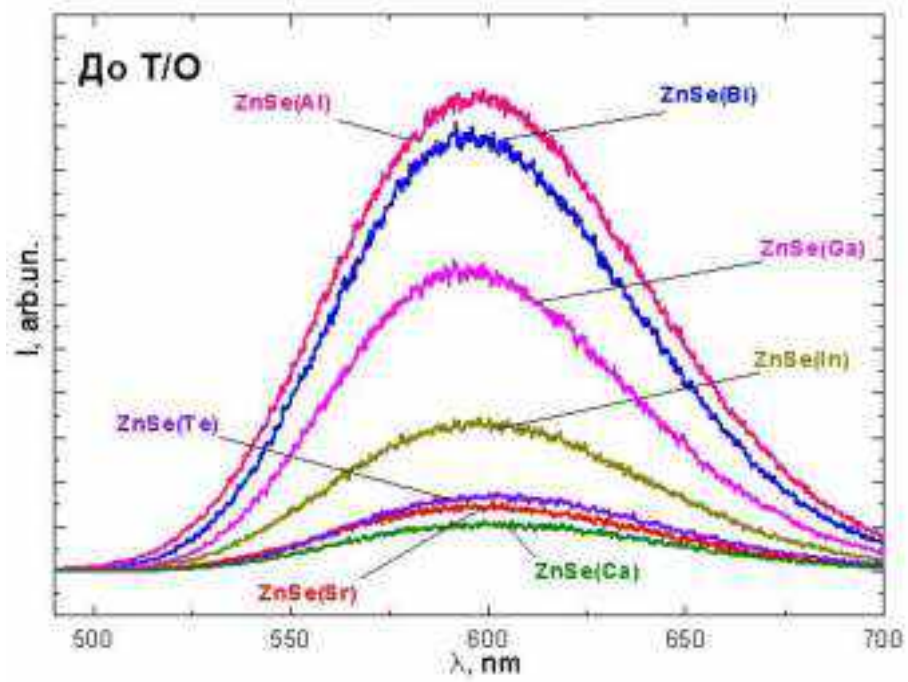


(a)

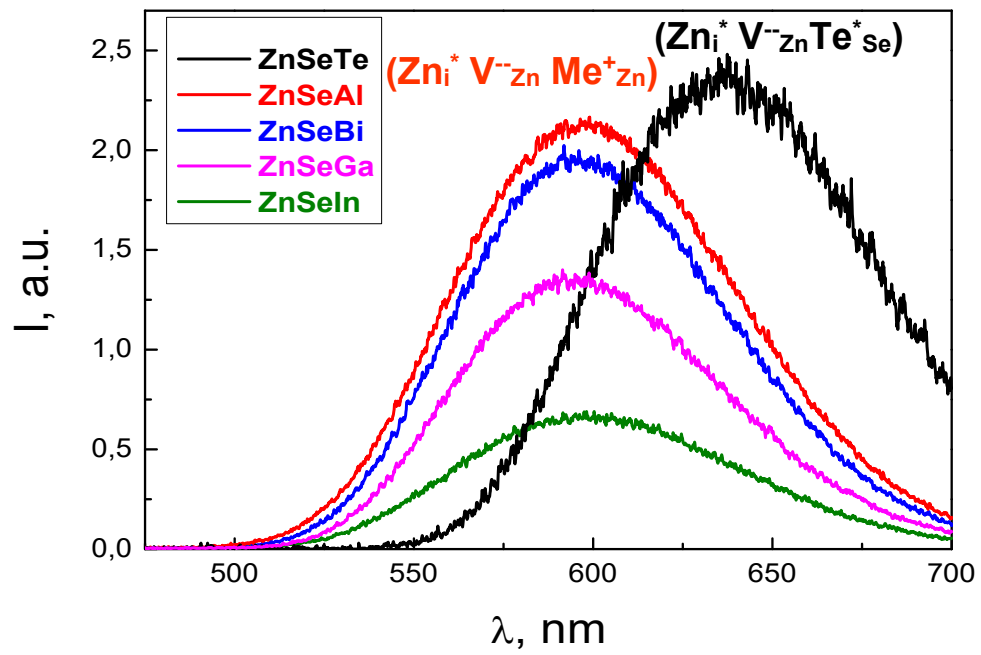


(б)

Рисунок 3.20 – Спектри оптичного пропускання кристалів ZnSe, легованих різними допантами, : а) - до ТО, б) - після ТО.



(a)



(б)

Рисунок 3.21 – Спектри рентгенолюмінесценції кристалів ZnSe, легованих різними допантами, : а) - до ТО, б) - після ТО.

Основний внесок у дефектну люмінесценцію дає смуга з $\lambda_{\max} = 600$ нм, тому відносно зразків ZnSe(Te) λ_{\max} зміщується. Таким чином, можна судити про однакову структуру дефектних центрів люмінесценції, з утворенням вакансій V_{Zn} по Шотки, які компенсують заряд 3-и валентних елементів при допурованні ZnSe.

Також було показано збільшення більше, ніж в 10 разів електропровідності досліджуваних кристалів відносно ZnSe (таблиця. 3.4), що підтверджує утворення вакансій V_{Zn} і підвищення концентрації носіїв заряду.

Таблиця 3.4 – Електричні і кінетичні параметри кристалів ZnSe, допованих донорними домішками

Кристал	Концентрація допанта N	Питомий електричний опір, Ом·м	Час висвічення, мкс	Рівень післясвітіння через 3 мс, %
ZnSe(Te)	$3 \cdot 10^{20}$	1000	60	0,09
ZnSe(Al)	$5 \cdot 10^{19}$	100	2	0,05
ZnSe(Ga)	$4 \cdot 10^{19}$	150	6	0,06

3.7 Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції ZnSe, ZnSe(Al) і ZnSe(Te)

Тонка структура спектрів люмінесценції проявляється при низьких температурах. Нами були отримані спектри низькотемпературної фотолюмінесценції чистого ZnSe, а також допированного по катіонній і аніонній підгратці – ZnSe(Al) і ZnSe(рис.4.10).

На рис. 3.21. відображено тонку структуру смуг люмінесценції, серед яких можна виділити 3 зони:

- область люмінесценції (440 нм) екситона - вузькі смуги, що знаходяться поблизу краю забороненої зони,
- область крайової люмінесценції (460 нм) - смуги власної люмінесценції переважно за участю V_{Zn} (рекомбінація на власних дефектах - перехід електрону на Д-А рівень комплексу $[V_{Zn}^- - V_{Se}^+] - 2,7$ eB),
- область донорно-акцепторної люмінесценції (550 – 640 нм) – смуги донорно-акцепторної рекомбінації, яка відбувається за участю дрібних рівнів поблизу зони провідності, що сформувалися при легуванні і наступній термічній обробці кристалів.

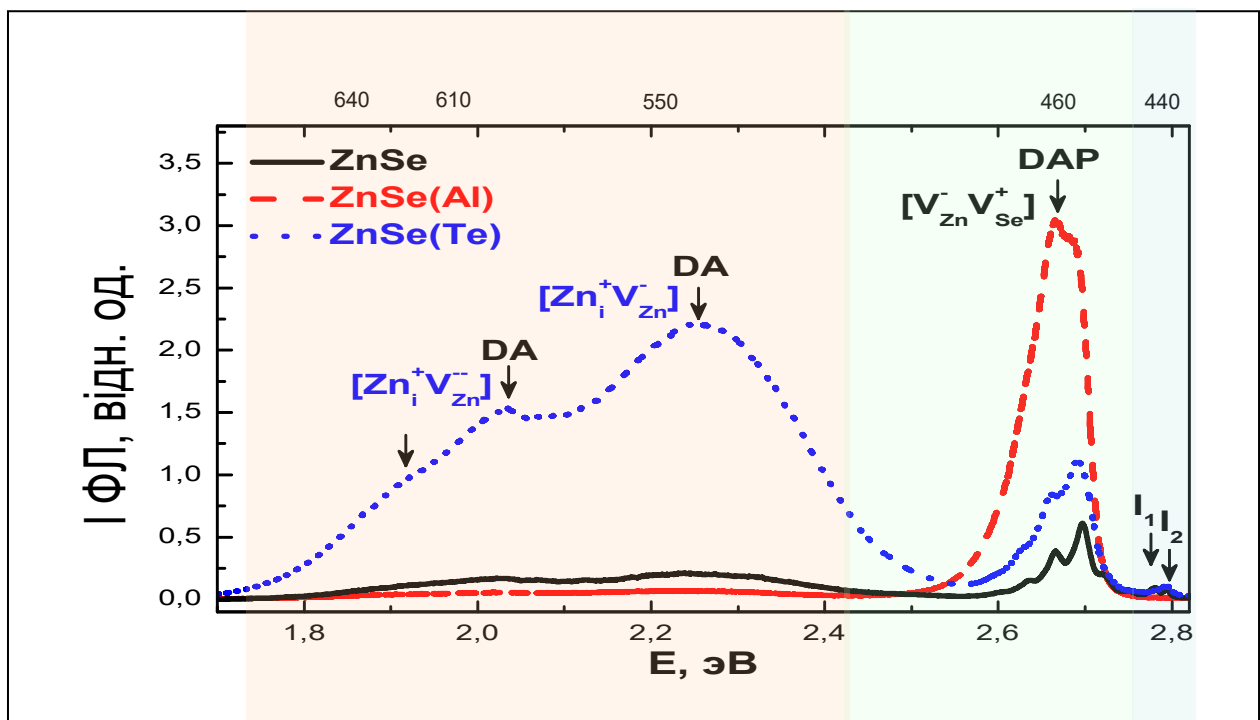


Рисунок 3.21 – Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції ZnSe, ZnSe(Al) і ZnSe(Te). ($\lambda_{\text{exc}}=325$ нм, $T = 5$ K).

Спектри оптичного поглинання кристалів ZnSe(Al), що відпалювалися в аргоні або в парах цинку при температурі 1223 K (рис.3.22), свідчать про зменшення концентрації точкових дефектів кристалів, відпалених в аргоні і суттєве підвищення поглинання на дефектах після відпалу в парах цинку.

Таким чином нами показано, що для кристалів ZnSe(Al) і ZnSe(Te) відбувається істотна трансформація спектрів крайової і дефектної

люмінесценції. А саме, при допуванні алюмінієм структура точкових дефектів змінюється таким чином, що відбувається гасіння дефектної люмінесценції і передача енергії на рівень крайової люмінесценції. При допуванні ZnSe телуrom співвідношення інтенсивностей смуг крайової і дефектної люмінесценції змінюється на користь дефектної.

Шляхом відпалу, керуючи структурою точкових дефектів допованих кристалів ZnSe можливо в широких межах цілеспрямовано змінювати електричні та оптико люмінесцентні властивості сцинтиляційного матеріалу.

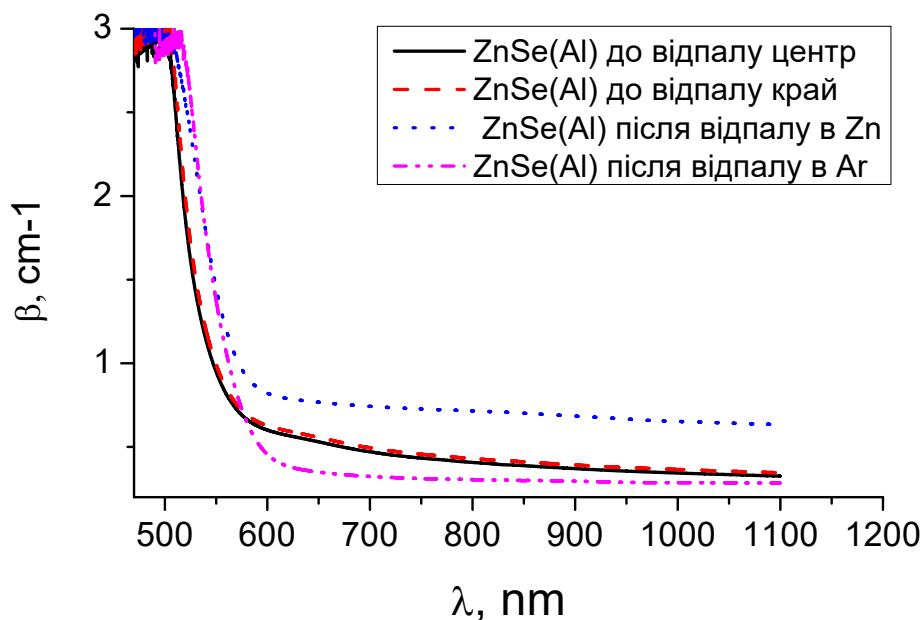


Рисунок 3.22– Вплив відпалу в аргоні або парах цинку на оптичне поглинання кристалів ZnSe(Al)

3.9 Висновки до розділу 3

За результатами досліджень дефектно-домішкової люмінесценції чистих і легованих різними домішками кристалів ZnSe було:

1. Встановлено, що легування кристалів ZnSe домішками O, Al і Te покращує їх сцинтиляційні характеристики, а легування домішкою Bi, навпаки, приводить до пригнічення оранжевої смуги в спектрах ірл.

2. 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.

3. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах ZnSe(Al) відбувається формування потрійних дефектних комплексів $(Al_{Zn}^{+}-V_{Zn}^{2-}-Zn_i^{*})$, що обумовлюють випромінювальну рекомбінацію з максимумом люмінесценції 590 нм і часом висвічення 1,5 мкс.

Викладені у розділі результати опубліковано у [1-4, 13, 15-17].

РОЗДІЛ 4

ОПТИМІЗАЦІЯ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ
КРИСТАЛІВ ZnSe З ПОЛІПШЕНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ
ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ДЕТЕКТОРІВ**4.1 Розробка методу підготовки шихти для вирощування кристалів
ZnSe(Al) для рентгенівських детекторів з низьким рівнем післясвітіння**

Для досягнення стійкого ефекту поліпшення сцинтиляційних параметрів необхідно було розробити простий та відтворюваний спосіб отримання ростової шихти та вирощування кристалів селеніду цинку з високим сцинтиляційною однорідністю.

Таким чином враховуючи попередні дослідження була поставлена задача розробки напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів на основі активованого селеніду цинку, що мають знижений рівень післясвітіння при збереженні світлового виходу на рівні кращих світових зразків. Необхідно було досягти рівень неоднорідності сцинтиляційного сигналу в радіальній та осевій площинах кристалічної були не більше, ніж 5%/см, розширення номенклатури напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів, що можуть застосовуватися також у позиційно-чутливих детекторах рентгенівських сканерів та медичних томографів, і можуть бути отримані більш простим способом без термообробки кристалів в парах власних компонентів. Рішення завдання згідно з винаходом [12] забезпечується тим, що напівпровідниковий сцинтиляційний матеріал на основі активованого селеніду цинку містить активуючі домішки третьої групи, що утворюють з селенідом цинку тверді розчини заміщення при такому співвідношенні компонентів:

- активуюча домішка (Al або In або Ga) $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ % (мольн.)
- ZnSe інше

Рішення задачі забезпечується також і тим, що в способі отримання напівпровідникового сцинтиляційного матеріалу на основі активованого селеніду цинку, що включає попередню підготовку сировини, шляхом подрібнення попередньо вирощеного легованого кристалу та вирощування кристалу з розплаву під тиском інертного газу, згідно винаходу, попереднє вирощування кристалу здійснюють із шихти з концентрацією активуючого елементу $2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1} \% \text{ мольн.}$, а подрібнення вирощеного злитку здійснюють до розміру часток $0,01-0,1 \text{ мм}$ в інертному середовищі і далі отриманий порошок додають у вихідний селенід цинку в концентрації, необхідній для отримання концентрації активуючого елементу в кристалі в інтервалі $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3} \% \text{ мольн.}$, після чого вирощений кристал витримують в безградієнтній зоні при температурі $800-1200^\circ\text{C}$.

Як показали експерименти, на відміну від аналогів і прототипу, в яких відбувається ізовалентне заміщення без зміни заряду іона (тобто селен заміщується телуrom або киснем, а цинк-кадмієм) в способі, що заявляється використовується інший тип активації. А саме, активуючі донорні елементи In, або Ga, або Al, введені в шихту селеніду цинку при нагріванні в ростовій печі входять в катіонну підрешітку ZnSe, витісняючи при цьому цинк. За рахунок валентності активатора $+3$ відбувається утворення по одній катіонній вакансії на два введені атома активатора. Відповідно до закону збереження заряду в кристалі обов'язково повинні утворитися вакансії за рахунок переходу атому цинку із катіонного вузла ZnSe в міжвузля. Таким чином формуються люмінесцентні комплекси $(D_{\text{Zn}}^+ - \text{Zn}_i^+ - V_{\text{Zn}}^{2-})$, що спричиняють світіння з максимумом люмінесценції 590 нм . Донорний елемент сприяє підвищенню концентрації електронів в зоні провідності селеніду цинку. Це обумовлює зменшення рівня післясвітіння за рахунок компенсації центрів захвату сцинтилятора вільними носіями заряду. Таким чином вказані люмінесцентні комплекси обумовлюють отримання нових сцинтиляційних матеріалів з поліпшеними кінетичними характеристиками і

дозволяють отримувати сцинтилятори за спрощеною методикою. В них активаторна домішка міцно пов'язана з вакансією що сприяє рівномірному розподілу люмінесцентних комплексів в об'ємі кристалу. Це забезпечує високу однорідність сцинтиляційних параметрів кристалів. Внаслідок підвищеної термодинамічної стабільності зазначеного комплексу його формування відбувається в ростовій печі і в кількості, точно відповідній кількості введеної донорної домішки (активатору), що підвищує керованість процесом комплексоутворення, з одного боку, а з іншого - забезпечується висока однорідність розподілу цих комплексів в об'ємі кристалу. Люмінесцентні комплекси, сформовані за участі вказаних елементів при витримці кристалічної булі в ізотермічній зоні в інтервалі температур 800-120°C, утворюють в забороненій зоні селеніду цинку енергетичні рівні випромінювальної рекомбінації. Це обумовило відмову від додаткового відпалу кристалів в парах власних компонентів. Введення активаторного елемента в шихту шляхом одержання концентрату на першій стадії і потім його розведення в порошку селеніду цинку дозволяє рівномірно розподілити малу кількість активаторного елемента в об'ємі булі. В результаті експериментів було виявлено чітку кореляцію між концентрацією активаторного елемента, і рівнем сцинтиляційних сигналів (при концентрації донорного елемента в межах заявлених параметрів). Зазначені межі є оптимальними, що обґрунтовується тим, що при концентрації активаторного елемента в кристалі менше, ніж $1 \cdot 10^{-5}\%$ мольн. знижується інтенсивність люмінесценції за рахунок зменшення кількості випромінюючих центрів. При концентрації активаторного елемента більше, ніж $1 \cdot 10^{-3}\%$ мольн. спостерігається погіршення оптичної прозорості кристалу і зменшення рівня сцинтиляційного сигналу. Попереднє вирощування кристалу з шихти з концентрацією активаторного елемента $2,5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}\%$ мольн. (в 20 разів перевищує концентрацію активаторного елемента в готовому кристалі) забезпечує можливість, внаслідок введення у вихідний порошкоподібний

селенід цинку зазначеного подрібненого кристалу, більш рівномірно розподілити активаторний елемент в шихті для вирощування монокристалу. Завдяки цьому забезпечується висока однорідність сцинтиляційних

При вирощуванні сцинтиляційних кристалів селеніду цинку ми застосовували три різновиди вихідного матеріалу. Їх домішковий склад наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1– Домішковий склад вихідної сировини ZnSe, отриманої різними методами

Домішка	Концентрація домішок, %				
	ZnSe, синтезований з елементарних компонентів цинк ЦВ-00, селен ОСЧ В4			Порошок ZnSe марки «ЕЛМА»	ZnSe, CVD
	Zn	Se	ZnSe		
Ag	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	-	-
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mg	-	$3 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	-	-
Al	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$
Ni	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$
Sn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	-	-
Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	-	-
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$

Si	-	-	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
S	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	-	-
Te	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$< 3 \cdot 10^{-5}$	-	-
Загальна кількість основних домішок	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$

Дані, приведені в таблиці 4.1 свідчать про найбільш високу чистоту синтезованого з елементів селеніду цинку.

4.2 Удосконалення методики вирощування скінтіляційних кристалів ZnSe

За стандартною методикою вирощування скінтіляційних кристалів ZnSe діаметром 25 мм і висотою циліндричної частини були 80-100 мм процес проводиться наступним чином [22]. У ростову камеру напускають інертний газ – аргон. Далі вмикали електроживлення печі й встановлювали потужність нагрівача, що забезпечує ростову температуру (за результатами заздалегідь проведених розрахунків). Через 0,5 год. тигель піднімали у верхнє положення. При досягненні температури (1900 ± 20) К потужність нагрівача збільшували на 20 % від первинного значення й проводили протягування тигля вниз зі швидкістю 400 мм/год. Після того, як тигель досягне нижнього положення, робили підйом тигля нагору з тією ж швидкістю. Таким чином проводиться попереднє сплавлення порошкоподібної шихти до монолітного злитку. Далі проводили вирощування кристалів у наступній послідовності. Зменшували потужність нагрівання до 1900 К і зменшували тиск аргону в камері з 2,0-2,5 МПа до 1 МПа. Далі, враховуючи показання датчика температури, встановлювали

потужність нагрівача таким чином, щоб температура в зоні розплаву знаходилась в межах 1890–1910 К. Переконавшись у досягненні заданої температури систему керування печі переводили в автоматичний режим. Вирощування кристалів діаметром 25 мм проводили зі швидкістю переміщення тигля 2 мм/год. Після завершення процесу кристалізації тигель виходить за межі нагрівача. При цьому механізм переміщення тигля вимикається, а температура нагрівача знижується за заданою програмою зі швидкістю 50 град/год. Після випуску аргону з ростової печі, її розкривають, витягають тигель з фіксатора і у витяжній шафі дістають злиток кристалу ZnSe з тигля. Злиток зважують і візуально перевіряють його прозорість.

В подальшому для збільшення продуктивності процесу вирощування шляхом збільшення розмірів кристалічної булі до 50 мм в діаметрі і до 120 мм по довжині нам необхідно було удосконалити спосіб вирощування для забезпечення оптимальних градієнтів в зоні кристалізації і охолодження вирощеного злитку. Крім того при збільшенні розмірів кристалів необхідно також поліпшити сцинтиляційні параметри кристалів та забезпечити високу однорідність цих параметрів в об'ємі кристалічної булі. За попереднім аналізом, це можливо реалізувати шляхом оптимізації умов формування переважно тих дефектних комплексів, що здатні до швидкої випромінювальної релаксації радіаційних збуджень і мінімізації умов утворення центрів запасання нерівноважних носіїв зарядів [12, 74].

4.2.1 Оптимізація оптичної однорідності та сцинтиляційної швидкодії кристалів ZnSe(Al)

Зважаючи на необхідність поліпшення сцинтиляційної однорідності та кінетики люмінесценції кристалів ZnSe(Al) нами були сформульовані технічні вимоги до ростових печей, що можуть забезпечити отримання

сцинтиляційних кристалів з поліпшеними параметрами. Ці вимоги впливають із головних фізико-хімічних особливостей цього класу напівпровідників, а саме:

- Для забезпечення однорідного розподілу алюмінію по висоті кристалічної булі необхідно знизити термічну дисоціацію сполуки протягом ростового циклу за рахунок точного розрахунку потужності нагрівачів і забезпечення оптимальної форми фронту кристалізації.

- Необхідно знизити радіальний градієнт температури в зоні розплаву і інтенсивність конвекційних потоків розплаву. Це може сприяти підвищенню стабільності фронту кристалізації і, відповідно, сприяти радіальній однорідності кристалів.

- Для зменшення вірогідності розтріскування кристалічних буль при механічній обробці необхідно проводити охолодження кристалів в ростовій печі в низькоградієнтній зоні.

4.2.2 Моделювання теплових полів ростової установки на різних етапах вирощування кристалів ZnSe

З використанням пакетів програм [75-78] з розрахунку теплових профілів та впливу конвективних потоків на теплові профілі ростової печі нами були отримані графічні дані (рис. 4.1) ізотерм в зоні розплаву, з яких можливо оцінити форму фронту кристалізації. Для запобігання паразитного зародження кристалітів він повинен бути вигнутий в зону розплаву. Проаналізувавши зміну фронту кристалізації при різних потужностях нагрівача (рис. 4.2) можливо сказати, що коливання потужності в межах 5 % може суттєво вплинути на форму фронту кристалізації і, відповідно, на структурну досконалість вирощених кристалів.

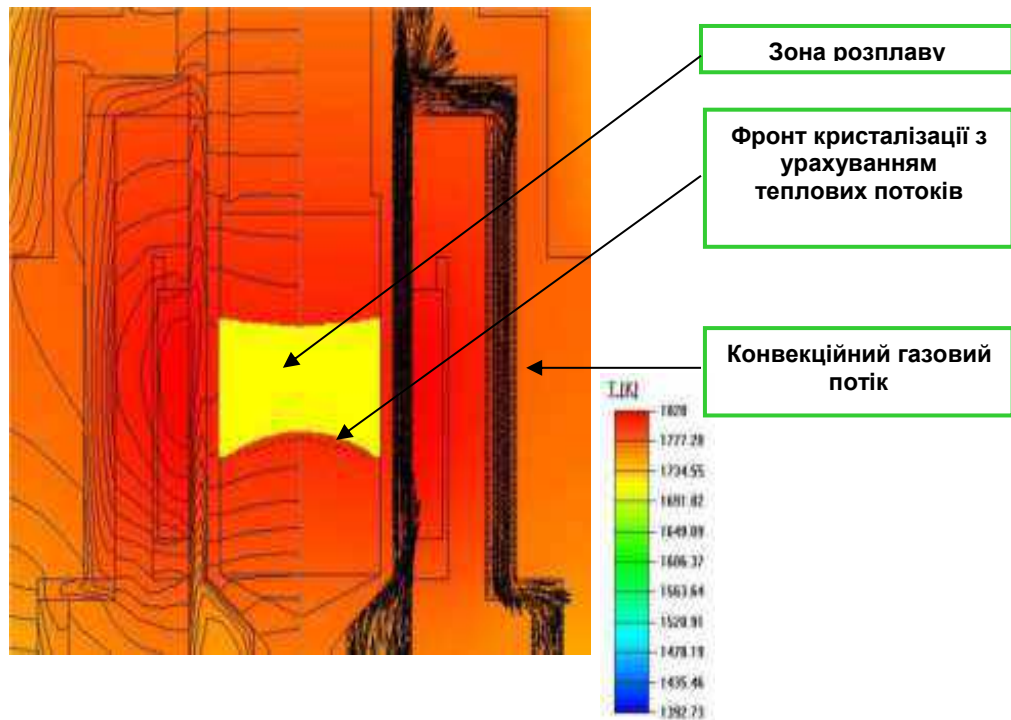


Рисунок 4.1– Розрахований тепловий профіль печі вирощування кристалів селеніду цинку з одним нагрівачем та зони розплаву в тиглі діаметром 40 мм.

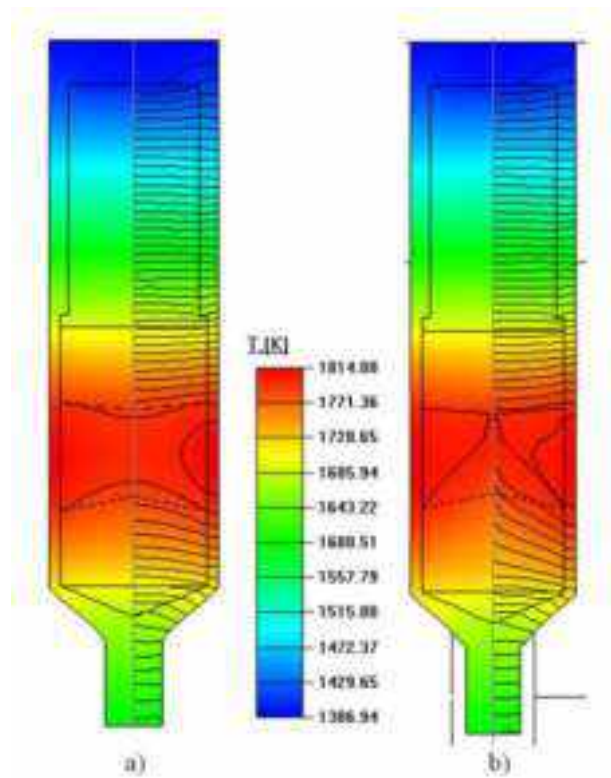


Рисунок 4.2 – Розраховані ізотерми в ростових тиглях для потужностей нагрівача 4,21 кВт (а), та 3,95 кВт (б).

4.3 Вдосконалення основних вузлів установок з вирощування сцинтиляційних кристалів селеніду цинку

На рис. 4.3 представлена схема конструкції апарата для вирощування кристалів ZnSe(Al) з розплаву під тиском інертного газу, що використовувалось до виконання даної роботи. Ростова піч високого тиску (автоклав) являє собою товстостінну сталеву камеру, охолоджувану водою (або повітрям), усередині якого розташовуються: система теплоізоляції, тигель із розплавом і нагрівач, що є основними елементами теплового вузла ростової печі. Конструкція цього вузла забезпечує необхідний температурний профіль печі з утворенням трьох температурних зон:

- зону розплавлювання вихідної сировини;
- градієнтну зону кристалізації розплаву;
- зону охолодження кристала після вирощування.

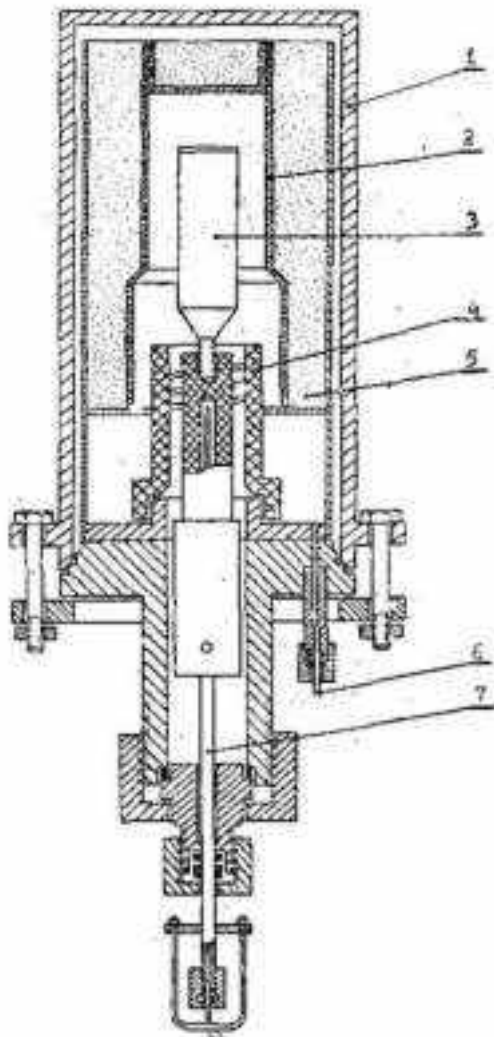


Рисунок 4.3 – Схема ростової установки:

- 1 – корпус;
- 2 – тепловий екран;
- 3 – тигель;
- 4 – нагрівач;
- 5 – теплоізоляція;
- 6 – токопідводи;
- 7 – шток.

Параметри цих трьох зон (розподіл температури усередині зони, геометричні розміри зон,

осьовий і радіальний температурний градієнт у зоні кристалізації й зоні охолодження кристала) впливають на досконалість структури кристала й утворення в ньому тих або інших дефектів. Крім того, параметри цих зон визначають можливість реалізації таких методів вирощування кристалів, як спрямована кристалізація, зонна плавка або низькоградієнтне охолодження кристалу. Таким чином найважливішою проблемою створення ефективного ростового устаткування є розробка конструкції теплового вузла, що дозволяє одержати необхідні температурні умови на всіх етапах вирощування кристалів.

Переміщення тигля здійснюється за допомогою з'єднаного з ним рухливого штока, від плавності ходу якого залежить однорідність властивостей кристалів, а також поява характерних об'ємних дефектів типу пор і включень. Найнебезпечнішим є стрибкоподібний рух тигля, що приводить до одночасного скидання великої кількості макродефектів. З іншого боку, вимога плавності ходу тигля входить у суперечність із необхідністю надійного ущільнення штока, щоб запобігти витoku з ростової камери інертного газу, що перебуває під високим тиском. Додаткове призначення штока полягає у відводі тепла від носової частини вирощуваного кристала. Змінюючи перетин штока можна в деяких межах регулювати швидкість теплового відводу. Таким чином забезпечення плавного переміщення тигля можна вважати важливою умовою поліпшення оптичних характеристик кристалів.

Робота всіх вузлів і механізмів усередині камери проходить при високому тиску інертного газу (аргону), нагрітого до температури, близької до температури плавлення селеніду цинку (1790 K). При звичайних ростових тисках в межах 1...3 МПа (10...30 атм) і заданій температурі в камері аргон створює потужні конвективні потоки, що впливають на стабільність температурного поля печі. З іншого боку, природно також очікувати, що при високій температурі в атмосфері печі присутні пари основних компонентів

шихти; десорбовані гази й пилові частинки, що виділяються з елементів теплоізоляції. Тому, тепловий вузол камери високого тиску, вибір конструктивних матеріалів для виготовлення деталей печі, їхнє попереднє очищення також є одним з важливих факторів, що визначають чистоту й відтворюваність сцинтиляційних параметрів кристалів. Ці фактори були враховані при розробці конструктивних вузлів ростового апарату.

4.4 Конструктивні вузли ростового апарату

Камера високого тиску. Камера високого тиску 1, (рис. 4.4), виготовляється з нержавіючої сталі і являє собою вузол, що складається з товстостінної труби, верхньої кришки й фланця. Ці три деталі, а також зварний шов, яким вони з'єднані, розраховані на великі навантаження, створювані тиском усередині камери та температурою. Це стосується також і сталевій плиті (6), при з'єднанні з якою камера утворює герметичний об'єм. У сталевій плиті розміщуються струмопідводи для подачі живлення на нагрівач, а також газова магістраль, термопарний канал і центральний отвір для приєднання прямої труби механізму переміщення тигля. Ці вузли змонтовані на сталевому столі. Камера високого тиску піднімається мотор-лебідкою над столом на висоту до 600 мм для завантаження-вивантаження ростового тигля. Ущільнення камери виконується за допомогою силіконового ущільнювача (7), що поміщається в кільцевий паз у плиті. Кільце піддається сильному стисненню, яке створюється спеціальним "зубом" на фланці. Для стягування фланця й плити-основи використовується спеціально розроблена прецизійна система з'єднання. Якість всіх зварних швів на камері контролюється дефектоскопом, а вся конструкція піддається гідравлічним випробуванням для перевірки її на стійкість до високих тисків і на герметичність.

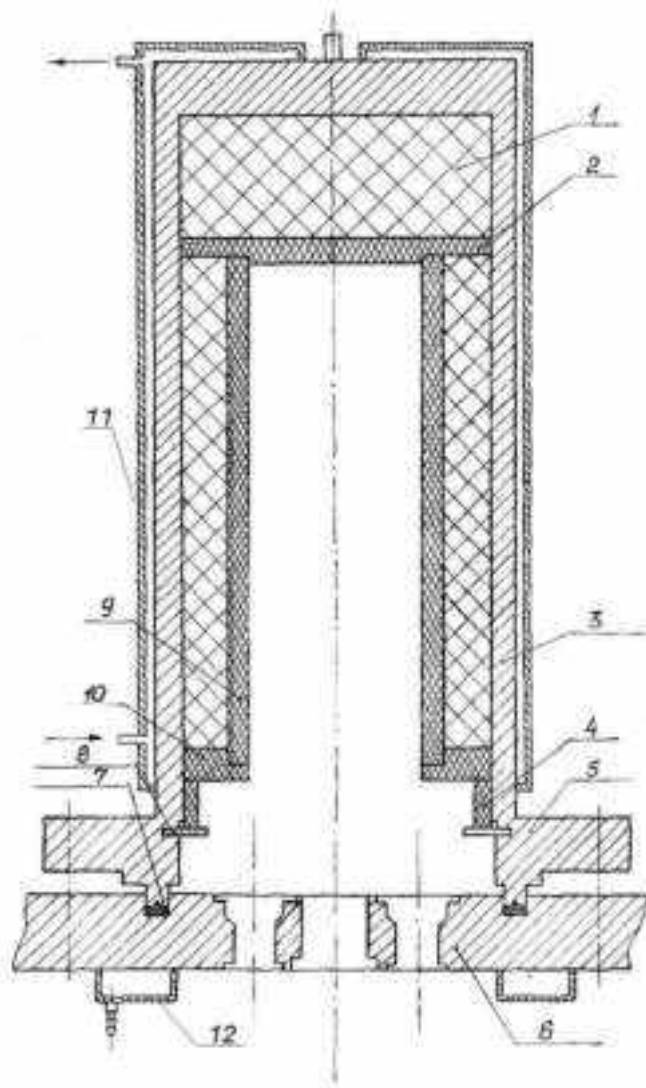


Рисунок 4.4 – Камера високого тиску:

- 1 - графітова повсть; стопорне кільце;
- 2 - диск; труба;
- 3 - камера; кільце;
- 4 - труба; водяна рубашка;
- 5 - фланець; охолодження плити.
- 6 - плита-основа;
- герметичне
- уцільнення;

Для охолодження камери й плити проточною водою до них приварюються додаткові деталі (11, 12), показані на рис. 4.2. Усередині

камери також закріплено за допомогою стопорного кільця (8) теплоізоляцію, що складається із графітових деталей (1, 2, 4, 9), простір між якими заповнено графітовою повстю (1), що забезпечує ефективну теплоізоляцію.

Тепловий вузол. Якість вирощуваних кристалів (структурна досконалість, однорідність властивостей, термічні напружки та ін.) у значній мірі залежить від форми теплового поля, що при обраних технологічних режимах повинна забезпечити заданий перегрів розплаву, певний градієнт температури на фронті кристалізації, однорідну за температурою (або з лінійним градієнтом) зону охолодження вирослого кристала. Ці найважливіші характеристики ростової печі, у свою чергу, визначаються конструкцією та взаємним розташуванням окремих елементів її нагрівального вузла. Такими елементами у виготовленій печі є вже описані вище (див. рис. 4.4) камера високого тиску з водоохолоджуваними зовнішніми стінками, графітова теплоізоляція внутрішніх стінок камери, а також водоохолоджувана плита-основа. Однак вирішальне значення в створенні оптимальної форми температурного поля має конструкція таких елементів нагрівального вузла, як, власне, графітовий нагрівач (у нашому випадку він складається з одного або двох нагрівачів – верхнього та нижнього) (3, 5), тигель із завантаженням (2), графітова підставка для нагрівачів (8), закріплена на водоохолоджуваних електродах (15), ковзний циліндр (14) і металевий шток (12), графітовий подовжувач (9) для кріплення тигля до штока. Крім того, форма теплового поля залежить також від таких змінних параметрів як потужність, що виділяється на нагрівачі, і тиск газу в камері. Із переліченого зрозуміло, що формування необхідних характеристик теплового поля важко піддається розрахункам і досягається, в основному, у результаті математичного моделювання теплових профілів печі, аналізу і оптимізації даних ростових експериментів.

Нагрівач. У розробленій конструкції печі є можливість здійснювати як метод зонної плавки, використовуючи тільки верхній (3) або тільки нижній (5)

нагрівач (див. рис. 4.5), так і метод направленої кристалізації, застосовуючи для цього обидва нагрівачі, як це показано на рисунку.

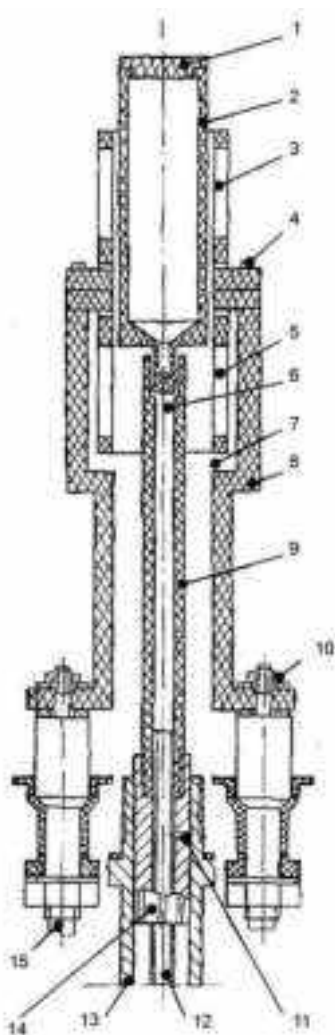


Рисунок 4.5 – Тепловий вузол:

1 – кришка; 2 – тигель; 3 – верхній нагрівач; 4 – болт; 5 – нижній нагрівач; 6 – термопара; 7 – термопара; 8 – підставка; 9 – подовжувач; 10 – гайка; 11 – стопорний штифт; 12 – шток; 13 – напрямна труба; 14 – повзун; 15 – електрод.

Паралельне використання верхнього (3) і нижнього (5) нагрівачів з можливістю їх оперативного переключення дозволяє сформувати широку зону розплавлювання й гомогенізації шихти, а також вибрати необхідний градієнт температури в області кристалізації розплаву. У результаті аналізу великої кількості ростових експериментів було встановлено, що

циліндричний нагрівач із щільного графіту, у якому струм проходить по біфілярно нарізаних витках є найбільш надійним і економічним.

Для прикладу можна вказати, що необхідна для вирощування кристалів ZnSe(Al) діаметром 50 мм робоча температура в зоні кристалізації 1795 К створюється при струмі через нагрівач 350 А и напрузі на ньому 15 В. Таке низьке значення споживаної для вирощування кристала потужності (5-6 кВт) у ростовому апараті з водяним охолодженням свідчить про оптимальний підбір конструкційних матеріалів у системі теплоізоляції та про вибір ефективної конструкції нагрівального вузла.

Подальшим удосконаленням нагрівального вузла була розроблена система роздільного електричного живлення верхнього і нижнього нагрівачів. Переваги такої системи безсумнівні, тому що характеристики теплового поля в кожний момент часу оптимізуються з урахуванням виконуваної стадії ростового процесу (синтез або розплавлювання шихти, кристалізація розплаву, відпал або охолодження вирощеного кристала). При використанні двох окремо живлених нагрівачів можна одержати більш широку зону з температурою $T > T_{пл}$ однак всі ділянки цієї кривої можуть бути змінені в процесі вирощування кристала, і це приводить до ряду помітних переваг такого теплового вузла. Так, в ході вирощування можливо формувати потрібний градієнт на фронті кристалізації, створена однорідна зона для гомогенізації розплаву (у випадку вирощування твердих розчинів), ізотермічна зона відпалу або охолодження вирощеного кристала. Більше того, для зменшення післяростових напружень і зменшення вірогідності розтріскування кристалів при механічній обробці кристал проходить відпал у режимі низькоградієнтного охолодження. Це дозволяє на 30 % збільшити вихід кондиційного скінтіляційного матеріалу.

Тигель виконує в розплавному методі вирощування кристала одночасно кілька функцій. Одна з них уже була відзначена вище – матеріал тигля є середовищем, через яке тепло, виділене нагрівачем, надходить у розплав,

підтримуючи його температуру $T > T_{пл}$. В той же час, в іншій (носовій) частині тигля через його стінки теплота кристалізації повинна відводитися від зростаючого кристала. Тому, змінюючи товщину стінок тигля, можна в значній мірі впливати на тепловий режим процесу.

По-друге, тигель є закритим об'ємом, у якому шихта синтезується з компонентів, піддається нагріванню й розплавленню, розплав витримується тривалий час для гомогенізації, а потім при повільному переміщенні тигля відбувається його кристалізація. Природно, що на всіх цих стадіях процесу можлива небажана взаємодія розплаву і його компонентів з матеріалом контейнера. Це важлива обставина, яка визначає вибір тигельного матеріалу. Загальне правило вибору матеріалу тигля – хімічні сили зв'язку матеріалу контейнера мають різко відрізнятися за своєю природою від хімічних сил зв'язку кристалізованої речовини, щоб забезпечити відсутність взаємної розчинності й хімічної взаємодії кристалізованої речовини й матеріалу контейнера. Однак, реальна ситуація така, що для розплавних методів одержання кристалів типу ZnSe є вибір тільки з двох тигельних матеріалів: піролітичний нітрид бору (PBN) і графіт ОСЧ.

У даній роботі технологічний процес вирощування кристалів ZnSe(Al) повністю ґрунтується на використанні в якості матеріалу тигля графіту марки МПГ-6 ОСЧ. При досить великих розмірах вироблених промисловістю заготовок цього графіту ($\varnothing 250\text{мм} \times 300\text{мм}$) його чистота знаходиться на рівні з чистотою сировини ($\sim 5\text{N}$), що завантажується. Для зміцнення внутрішньої поверхні тигля використовується піролітичне вуглецеве покриття. На рис. 4.5 показано тигель для вирощування кристалів діаметром 50 мм і довжиною до 120 мм. Характерною рисою конструкції тигля є деяке збільшення внутрішнього діаметра тигля з низу до верху, що перешкоджає розриву тигля кристалізованим розплавом через різницю температурних коефіцієнтів розширення графіту й кристала.

Механізм переміщення тигля забезпечує плавний (рівномірний) рух

тигля строго по вертикальній осі у двох режимах:

- нормальний рух для процесу кристалізації розплаву (у діапазоні швидкостей 0,15...3 мм/год для ZnSe(Al)).

- прискорене переміщення в діапазоні швидкостей 180...3600 мм/год, наприклад, для повернення тигля з нижнього положення, де він зупиняється після вирощування кристала, у верхнє – для його вивантаження й повторного завантаження (саме в цьому положенні перебуває тигель (1), показаний на рис. 4.6). Тигель закріплюється у верхній частині подовжувача штока (9), що представляє собою графітову трубку. А своєю нижньою частиною подовжувач з'єднується зі штоком. Крім графітового подовжувача штока, механізм опускання тигля містить у собі: ковзний циліндр (повзун) (14), що з'єднується зі штоком за допомогою шпильки (11); напрямну трубу (13), що вгвинчується в плиту-основу (6, рис. 4.5); ковзне ущільнення штока (2, рис. 4.5); редуктор, що з'єднується зі штоком (12, рис. 4.5) та приводиться в дію реверсивним електродвигуном постійного струму (7, рис. 4.7). За рахунок частотного регулювання швидкістю обертання електродвигуна досягається плавна зміна швидкості переміщення тигля в обраному діапазоні швидкостей.

У процесі кристалізації від тигля через графітовий подовжувач виділяється значна теплова енергія, що нагріває повзун і приводить до збільшення його розмірів. Для запобігання заклинювання повзуна в напрямній трубі в ньому зроблені спеціальні пази, а його розміри (діаметр) ретельно підбираються таким чином, щоб при температурі кристалізації зазор між повзуном і напрямною трубою був мінімальним.

Механізм опускання тигля не створює особливих проблем в установках для вирощування кристалів за методом Бриджмена при низьких тисках. Однак використання інертного газу під високим тиском близько 5МПА суттєво ускладнює ситуацію:

а) для утримання газу в камері рухоме ущільнення штока не повинне втрачати герметичність ні при швидкості кристалізації, ні при прискорених рухах штока. Це ущільнення не повинне заважати рівномірному руху штока.

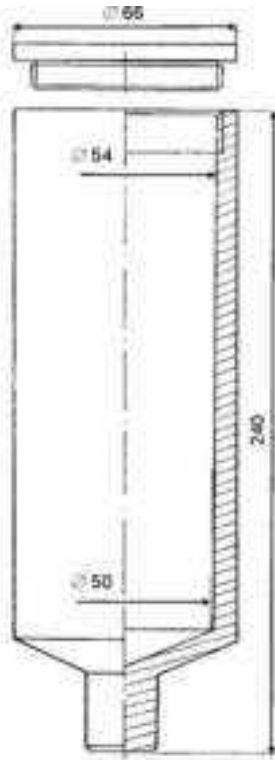


Рисунок 4.6 – Графітовий тигель

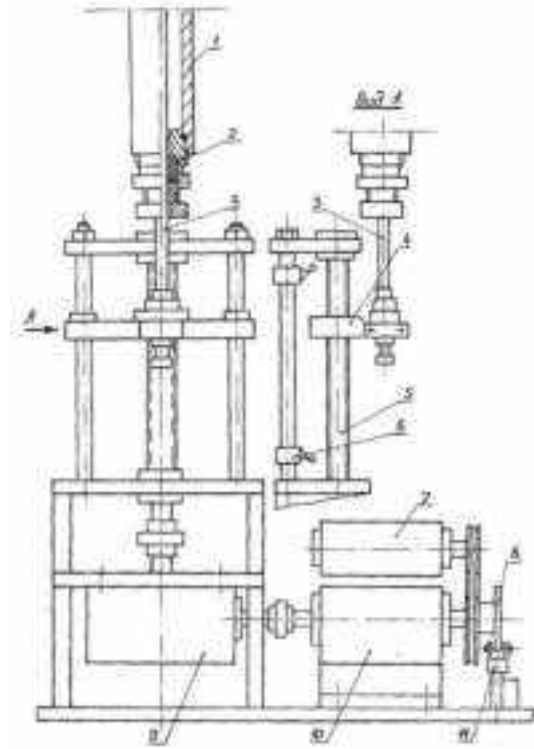


Рисунок 4.7 – Механізм переміщення тигля:

- 1 – напрямна труба; 2 – ущільнювач;
- 3 – шток; 4 – каретка; 5 – гвинт; 6 – кінцевий вимикач; 7 – електро-
- двигун; 8 – сегментний диск; 9 – черв'ячна передача; 10 – редуктор;
- 11 – генератор імпульсів.

б) рівномірний рух тигля має відбуватися протягом тривалого періоду часу й при впливі на шток значної сили, що виштовхує, яка пропорційна тиску газу й площі поперечного перетину штока, яка у нашому випадку

становить приблизно 500-1000 Н. У цьому ж напрямку діє вага тигля із шихтою, штока, повзуна й подовжувача штока.

4.4 Характеристики базової дослідно-промислової установки для вирощування сцинтиляторів на основі кристалів селеніду цинку ZnSe(Al)

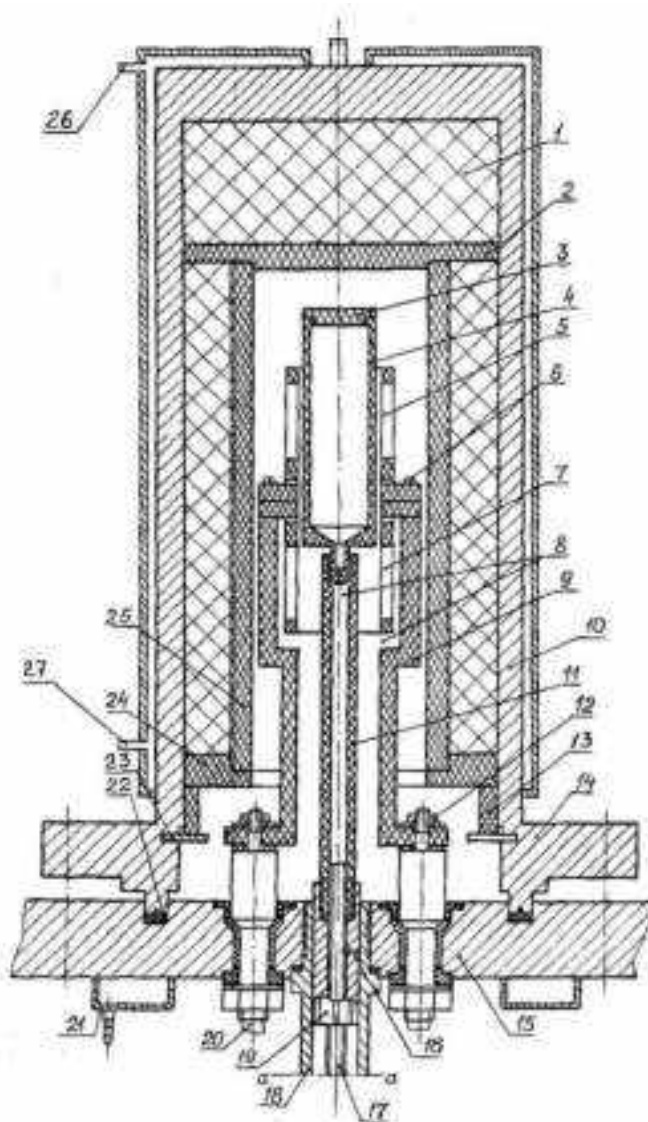


Рисунок 4.8 – Схема ростової установки

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.

Розробка основних вузлів і механізмів базової ростової печі для вирощування напівпровідникових скінтіляційних кристалів (рис. 4.8) виконувалася на основі аналізу характеристик одержуваних кристалів і їхнього зв'язку з ростовими параметрами й характерними дефектами, що утворюються при цьому.

Розробка змінних складених нагрівачів, а також системи із двох роздільно керованих нагрівачів дозволяє реалізувати оптимальні теплові режими вирощування скінтіляційних кристалів. На рисунку 4.9 представлені фотографії ростових установок виготовлених за вдосконаленою конструкцією спеціально для вирощування кристалів ZnSe(Al) діаметром 50 мм.



Рисунок 4.9 – Зовнішній вигляд ростових апаратів для вирощування
скінтіляційних кристалів ZnSe(Al) Ø 50 мм

Основний акцент у розробці ростового обладнання було зроблено на установки, що реалізують різні стадії вирощування кристалів ZnSe(Al) під тиском інертного газу і дозволяють поєднати оптимальні умови вирощування кристалів з високою якістю вирощеного кристалічного матеріалу, а також забезпечують можливість одержання кристалів великих розмірів і високу продуктивність технологічного устаткування. В ході виконання роботи було створено базову конструкцію дослідно-промислової ростової установки отримання сцинтиляторів на основі кристалів селеніду цинку ZnSe(Al) для їх застосування в детекторах комп'ютерних томографів.

У табл. 4.3 наведені основні характеристики даної базової установки, випробовуваної при створенні дослідно-промислової технології одержання сцинтиляційних кристалів ZnSe(Al), для їх застосування в швидкодіючих медичних інтроскопах.

Таблиця 4.3 – Технічні характеристики ростової установки високого тиску

№	Параметр	Величина
1.	Максимальний діаметр вирощуваного кристала, мм	50
2.	Висота кристалічної булі, мм	100...150
3.	Робочий тиск інертного газу, МПа	1...5
4.	Максимальна температура у зоні кристалізації, К	2100
5.	Споживана електрична потужність при 1900 К, кВт	6
6.	Швидкість переміщення тигля при кристалізації, мм/год	0,15...5
7.	Прискорене переміщення тигля, мм/год	150...3600
8.	Споживання води для охолодження не більше л/хв	10
9.	Висота установки, м	3,6
10.	Площа установки, м ²	1,5×1,5

4.6 Розробка методу вирощування кристалів ZnSe(Al) з використанням спливаючого в розплаві графітового диску

При вирощуванні монокристалів ZnSe діаметром 40-60мм і більше радіальний градієнт, тобто різниця температур між стінкою тигля в зоні нагріву і центральною частиною розплавленої зони складає біля 5-20 градусів. Цей градієнт необхідний для розплавлення центральної частини зони розплаву, але він призводить до значного перегріву вказаної зони і, через це, до порушення стехіометрії розплаву, утворення макробульбашок і, відповідно, зниження прозорості і однорідності монокристала. Наслідком цього є зниження виходу придатних до використання монокристалів ZnSe.

Нами запропоновано спосіб вирощування монокристалів ZnSe, що дозволяє досягти підвищення виходу придатних до використання монокристалів і підвищення радіальної однорідності сцинтиляційних і оптичних параметрів за рахунок зменшення радіального температурного градієнта при вирощуванні великогабаритних монокристалів (Рис. 4.10). Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі вирощування монокристалів ZnSe, що включає завантаження шихти, розміщення диска, хімічно стійкого по відношенню до цієї сполуки, з щільністю, меншою

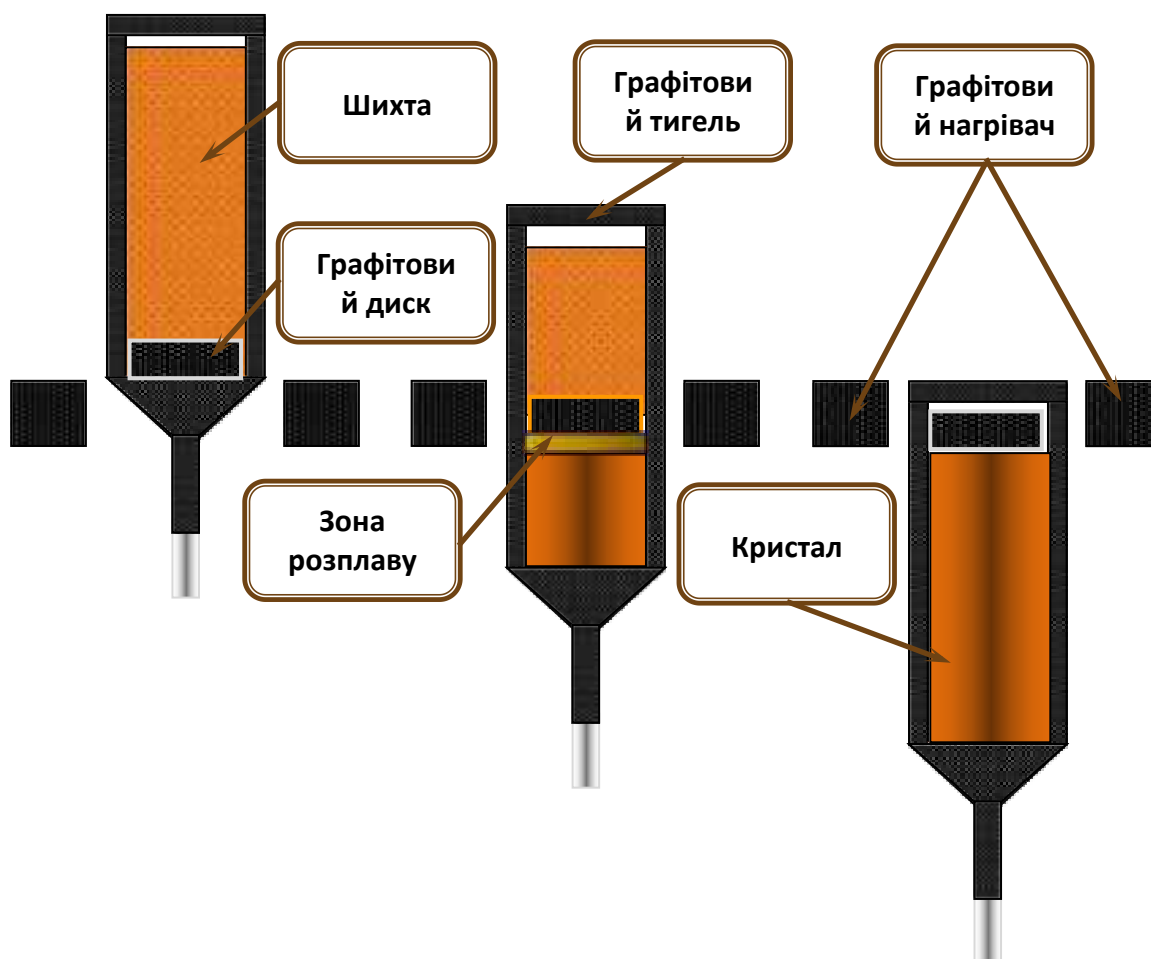


Рисунок 4.10 – Схема вирощування кристалів ZnSe(Al) з графітовим спливаючим диском.

відносно щільності розплаву, з високою теплопровідністю і з можливістю його вільного переміщення в тиглі під час вирощування, встановлення тигля в установку для вирощування під тиском інертного газу і витягування тигля з розплавом через градієнтну температурну зону, згідно винаходу, диск поміщають на дно тигля перед завантаженням шихти. Розміщення графітового диска на дні тигля перед завантаженням сировини забезпечує можливість його постійного переміщення разом із зоною, що розплавляється (Рис. 4.10), вгору тигля і, зважаючи на різницю щільності матеріалу диску і розплаву протягом всього процесу вирощування знаходячись у верхній частині розплаву усуває радіальний градієнт за рахунок рівномірного прогріву, у тому числі і центральної частини розплаву.

Тому виключається необхідність перегріву стінок тигля і прилеглої області розплаву, а значить, зберігається і стехіометрія початкового складу шихти. В ході вирощування, завдяки вказаному диску, знижується конвекція розплаву, що є джерелом утворення включень, і забезпечується ламінарний потік розплаву в зоні кристалізації під диском, тим самим знижується вірогідність утворення бульбашок. Знаходження вказаного диска в розплаві забезпечує формування плоского фронту кристалізації, за рахунок чого забезпечується кристалічна досконалість монокристалів. Крім того зниження радіального температурного градієнта забезпечує підвищення радіальної однорідності сцинтиляційних і оптичних параметрів а, відповідно, і виходу придатних до використання монокристалів. В кінці процесу вирощування диск виявляється над вирощеним монокристалом, виключаючи за рахунок цього термічний удар в кінці процесу вирощування, оскільки конденсація розплаву, що випаровується, у верхній частині тигля зменшується за рахунок наявності диска, а попадання крапель конденсату селеніду цинку відбувається не на монокристал, а на диск, що запобігає його розтріскування.

Нами визначено, що застосування такого способу вирощування 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 $3 \div 6$ %.

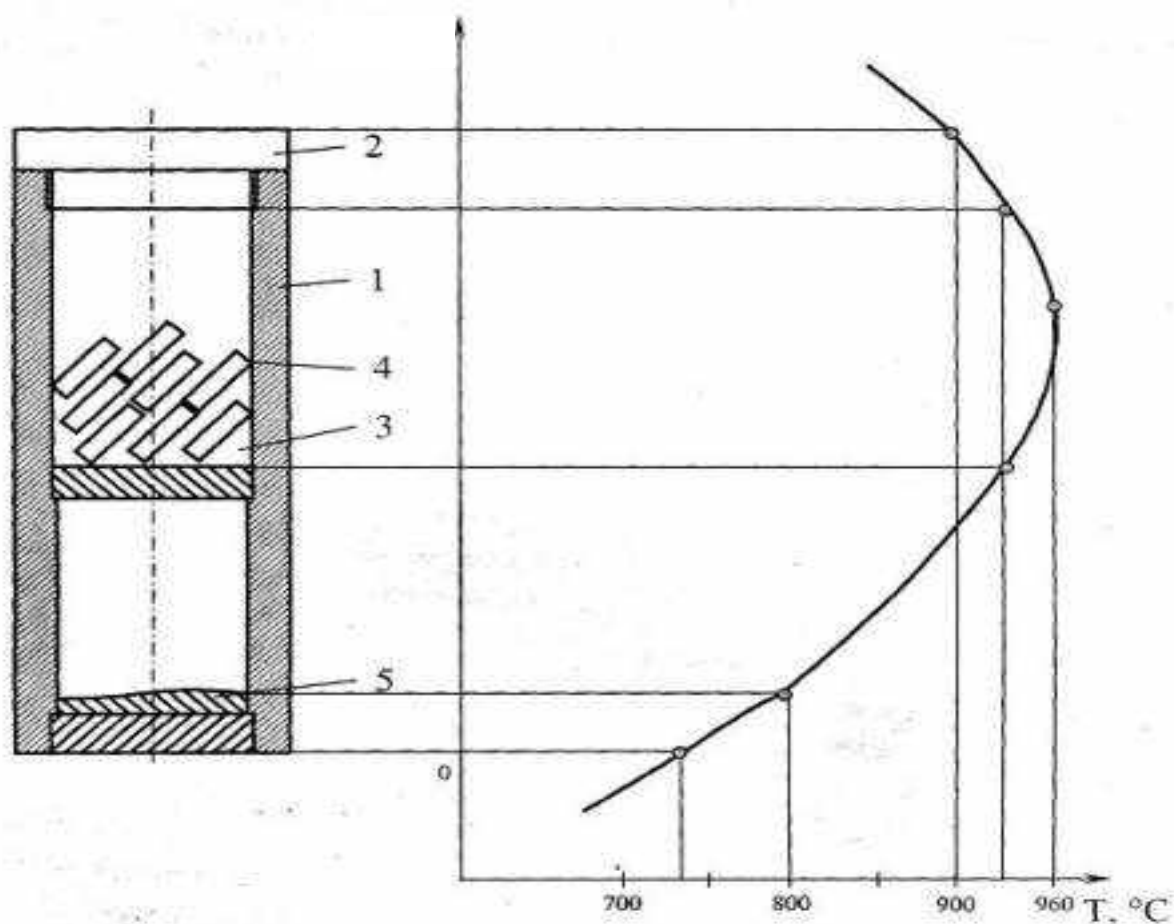
4.7 Удосконалення методики відпалу кристалів ZnSe(Al) в парах цинку

Термообробка напівпровідникових кристалів у парах власних компонентів, зокрема селеніду цинку в парах цинку, здійснюється в кварцових реакторах, поміщених у піч, при температурах $930\text{--}960^\circ\text{C}$, у які

поміщають сам контейнер з оброблюваними кристалами і металом (легуючий елемент) для одержання його пари (Рис.4.11).

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в контейнері для термообробки напівпровідникових кристалів, виконаному з матеріалу, що містить вуглець, у вигляді трубчастого елемента з днищем та пробкою, коефіцієнт термічного розширення матеріалу якої відмінний від коефіцієнта термічного розширення матеріалу трубчастого елемента з днищем, відповідно до винаходу, у ньому додатково встановлена газопроникна графітова перегородка на відстані від дна, на якій температура на перегородці на 130-150°C перевищує температуру на дні контейнеру відповідно до розподілу температурного поля конкретної печі. Розташування графітової газопроникної перегородки на зазначеній відстані забезпечує можливість рознесення оброблюваних кристалів і джерела пари легуючого елемента в різні температурні зони печі: відпалюємих кристалів, що знаходяться над цією перегородкою, - в ізотермічну зону печі, де тиск пари легуючого елемента забезпечує необхідну інтенсивність дифузійних процесів; а легуючий елемент, що знаходиться на дні контейнера, - в зону з температурою, що не перевищує температуру його кипіння. Завдяки цьому тиск пари легуючого елемента в контейнері не перевищує тиск інертного газу в кварцовому реакторі, тому виносу легуючого елемента, наприклад цинку, не перевищує 3-5% протягом 48 годин відпалу кристалів при температурі 930-960°C, тим самим забезпечуючи необхідну концентрацію пари легуючого елемента, що, в свою чергу, забезпечує поліпшення основних параметрів кристалів у порівнянні з старим способом.

Рисунок 4.11– Конструкція тиглю та тепловий профіль для відпалу кристалів ZnSe(Al) в парах цинку де: 1– тигель; 2 – кришка; 3 – об’єм для загрузки кристалів; 4 – кристали; 5 – цинк



Нами 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 $950 \div 1000$ °C охолодження проводять в 2 етапи: на першому етапі охолоджують до температури 600 ± 10 °C зі швидкістю 100 ± 10 град/хв, на другому – до кімнатної температури зі швидкістю $2 \div 3$ град/хв. На рис. 4.12 наведені криві «швидкого» та «повільного» охолодження кристалів у графітовому тиглі.

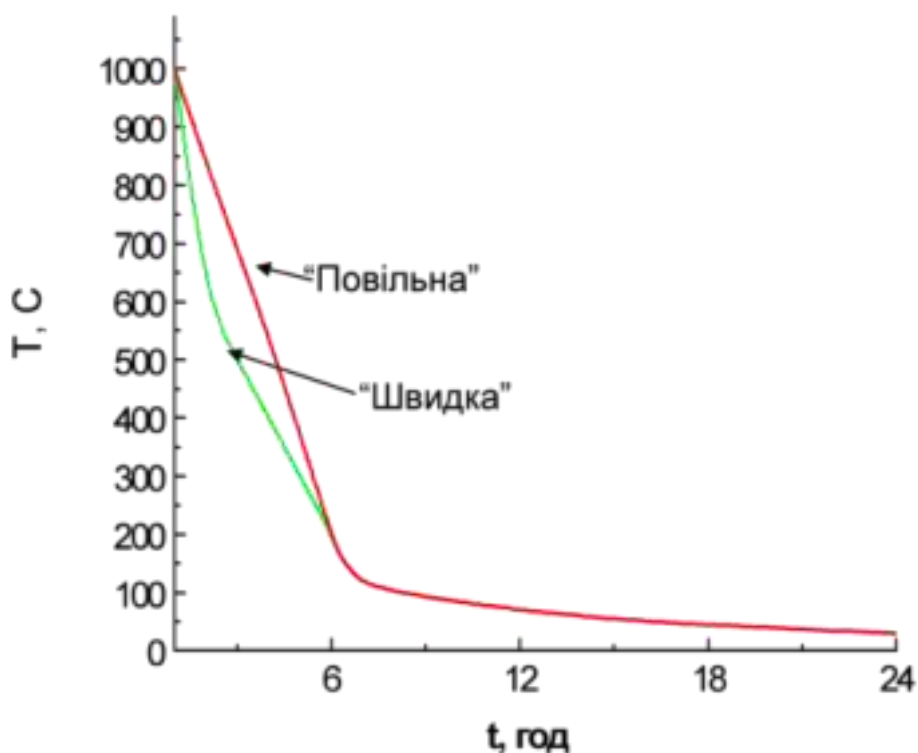


Рисунок 4.12–Часові параметри охолодження кристалів ZnSe(Al) після відпалу в парах цинку

Режими термообробки кристалів ZnSe(Al) в парах цинку при «Повільному» та «Швидкому» методах відпалу в парах цинку (Таб.4.4) свідчать про незначну зміну часового режиму, але як видно з таб. 4.5, досягається суттєве поліпшення параметру післясвітіння відпалених за «Швидкою» методикою кристалів ZnSe(Al).

Таблиця 4.4– Режимы термообробки кристалів ZnSe(Al) в парах цинку при «Повільному» та «Швидкому» методах відпалу в парах цинку

Метод термообробки	Час нагрівання до 980 C, год	Час витримки, год	Час охолодження до 600 C, год	Час охолодження від 600 C до 25 C, год
«Повільний»	8	48	4	20
«Швидкий»	8	48	0,5	23,5

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 %.

Таблиця 4.5– Порівняльні дані рівня післясвітіння кристалів селеніду цинку та вольфрамату кадмію, що взятий у якості

Сцинтилятор	Післясвітіння, %			
	3 мс	10 мс	30 мс	100 мс
CWO	0,025	0,015	0,001	0,001
ZnSe(Te) комерційний	0,22	0,01	0,004	0,001
ZnSe(Al) “Повільна” ТО	0,015	0,005	0,002	0,001
ZnSe(Al) “швидка” ТО	0,005	0,002	0,001	0,001

4.8 Виготовлення сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe(Al) для детекторів КТ

Якість кристалів, які було вирощено, оцінювали по довжині циліндричної частини кристалу, яка не містила тріщин та була оптично однорідна. Крім того, критерієм правильності встановленого режиму вирощування була величина втрат маси вихідної шихти, яка не повинна була виходити за межі 10-15 %.

Виготовлення вискоефективних сцинтиляційних елементів з відпалених заготовок ZnSe(Al) складається з наступних основних стадій: розрізання заготовок на тонкі пластини, торцювання пластин на задану

довжину майбутніх сцинтиляторів, розрізання торцованих пластин на сцинтиляційні елементи необхідних розмірів.

Всі роботи, пов'язані з розрізанням заготовок або пластин, проводили на напівавтоматичних станках з дисковими пилами з внутрішньою ріжучою алмазною кромкою. На рис. 4.13 представлена фотографія напівавтоматичного станка, на якому проходить розрізання закріпленої заготовки кристалу ZnSe(Al) . Кожну сцинтиляційну заготовку товщиною 10 мм необхідно розрізати на пластини товщиною 2,5 мм та довжиною 25,38 мм. Для цього заготовку закріплюють на напівавтоматичний станок, роблять контрольний різ та від нього відрізають пластини необхідної товщини, враховуючи товщину відрізного диска. Далі відрізані пластини знімають з верстата та промивають ультразвуковій ванні. Ця операція потрібна для того, щоб видалити з поверхні пластин залишки мікрокрихт ZnSe після різання.



Рис. 4.13 Зовнішній вигляд напівавтоматичних станків для розрізання сцинтиляційних кристалів.

Далі пластини необхідно механічно обробити, бо треба отримати 8 клас чистоти поверхні, а також треба вивести пластину в необхідну товщину 2,3 мм. 8 клас чистоти поверхні досягається механічною обробкою сцинтиляційних елементів мікрошліфпорошком карбіду кремнію зеленого марки F 500 (розмір зерна 17,3 – 12,8 мкм). Рельєф поверхні контролювали мікропрофілометром. На рис. 4.14 представлена профілограма поверхні контрольного зразка розрізаної і механічно відшліфованої, пластини ZnSe(Al).

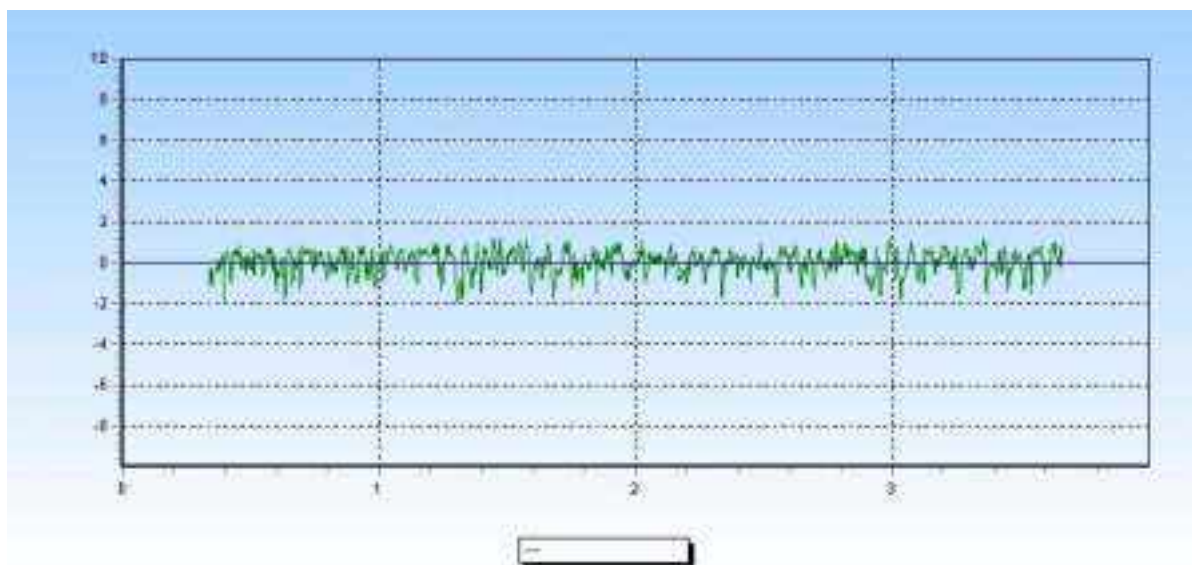


Рис. 4.14— Профілограма контрольного зразка сцинтиляційної пластини ZnSe(Al).

Підготовлені пластини з'єднують зі скляними шліфованими пластинами, які виконують роль стабілізаторів, вигляді пакету за допомогою клеючої мастики на основі бджолиного віску. На крайні пластини з обох сторін також наклеюють скляні пластини-стабілізатори. Закріплюють на порізному верстаті пакет пластин сцинтиляційного матеріала та пластин-стабілізаторів. Вводять пакет у отвір відрізного диска на відстань, дорівнену сумі завданої товщини - 0,6мм та ширині пропилу. В зону різання подають змащувально-охолоджувальну рідину (ЗОР) (наприклад, трансформаторне мастило). Роблять прямолінійне переміщення пакета на ріжучу кромку диска,

що обертається, перпендикулярно більшій площині заблокованих пластин з відрізанням від пакета шару, який складається з готових сцинтиляційних елементів та пластин-стабілізаторів. Після прорізання першого шару, виводять пакет з отвору відрізного круга, переставляють його на відстань, дорівнену сумі завданої товщини елемента - 0,6 мм та ширини пропилу. Вводять пакет у отвір відрізного круга та відрізають другий шар сцинтиляційних елементів. Після прорізання останнього шару, верстат зупиняють, відводять пакет в початкове положення та знімають шари з верстата. Відділяють сцинтиляційні елементи від скляних елементів й знежирюють сцинтиляційні елементи. В результаті отримують партію з 150-200 готових сцинтиляційних елементів завданих геометричних розмірів, які не потребують додаткової механічної обробки, і зруйнованим шаром на розрізаній поверхні таким, що має 8 клас чистоти. Кількість дефектних зразків в партії - 9 – 16 шт, що складає 6 – 8 % від загальної кількості сцинтиляторів. На рис. 4.15, 4.16 представлені фото підготовленої пластини та одного шару відрізаних сцинтиляційних елементів.



Рис. 4.15 – Фото підготовленої для виготовлення сцинтиляційних елементів плавстини ZnSe(Al) .

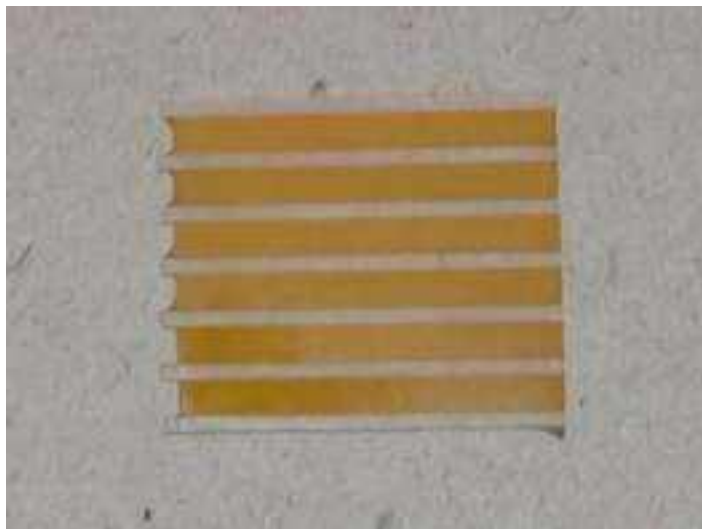


Рисунок 4.16 – Фото сцинтиляційних елементів, заблокованих між скляних пластин-стабілізаторів

Після кожної операції проводили обов'язковий контроль розмірів (електронним мікрометром 0 кл або індикатором часового типу) та площинність сцинтиляційних елементів.

Після контролю механічних ушкоджень (скол кута, механічні дефекти на поверхні) партії сцинтиляторів проходили тестування за параметрами світлового виходу, рівня післясвітіння та однорідності сцинтиляційного сигналу по довжині сцинтилятора.

На рис. 4.17 сфотографовані виготовлені зразки сцинтиляційних елементів підготовлені для подальшого тестування.



Рис. 4.17 – Фото сцинтиляційних елементів, підготовлених для тестування

4.9 Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe(Al) , отриманих за вдосконаленою технологією

За результатами тестувань визначено, що розроблений сцинтиляційний матеріал ZnSe(Al) суттєво переважає класичний сцинтилятор ZnSe(Te) за параметрами часу висвічення, рівня післясвітіння та сцинтиляційної однорідності по площині (таб. 4.6). Виробництво сцинтиляційних елементів (рис. 4.17) для рентгенівських сканерів було впроваджено в дослідне виробництво Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України. Також на базі цього матеріалу розроблено композиційні сцинтиляційні елементи для рентгенівських, альфа- та бета- детекторів [79].

Таблиця 4.6– Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe(Al) у порівнянні з класичним ZnSe(Te)

Сцинтилятор	λ_{max} , нм	Світловий вихід, %	Час висвічення, мкс	Рівень післясвітіння через 3 мс, %	Сцинтиляційна неоднорідність по площині, %
ZnSe(Te)	640	100	30-40	0,02	10
ZnSe(Al)	590	85	2	0,005	3

Таблиця 4.7– Рівень післясвітіння кристалів ZnSe(Al) у порівнянні з ZnSe(Te)

Сцинтилятор	Післясвітіння, %				
	3 мс	10 мс	20 мс	30 мс	100 мс
ZnSe(Al)	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001
ZnSe(Te)	0.022	0.009	0.006	0.004	0.001
CWO	0.025	0.015	0.001	0.001	0.001

4.10 Висновки до розділу 4

За результатами досліджень в рамках цього розділу було:

- 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.
- 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.

10. 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.
11. 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.

Викладені у розділі результати опубліковано у [1-4, 6, 8-14, 18].

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОФОНОВИХ КРИСТАЛІВ
ZnSe ДЛЯ КРІОГЕННИХ БОЛОМЕТРИЧНИХ ДЕТЕКТОРІВ З РЕЄСТРАЦІЇ
РІДКІСНИХ ПОДІЙ

Сцинтилятори на основі кристалів ZnSe широко використовуються в спектрометричній, дозиметричній техніці та приладах цифрової радіографії. Останніми роками спостерігається зацікавлення в цих матеріалах для розробки і вдосконалення методів виявлення частинок за низьких температур. Це зумовлено експериментами з пошуку рідкісних подій, таких як (2β (0ν)) – розпад ізотопу ^{82}Se [80] та процеси (2β (2ν)) – розпаду ізотопів ^{64}Zn та ^{62}Zn [136].

5.1 Характеристики структурно досконалих кристалів ZnSe

Селенід цинку рідко зустрічається в самородному стані в природі, а синтез сполуки ZnSe може бути здійснено в різних формах (порошок, об'ємні зразки або тонкі шари) та декількома методами з різних вихідних матеріалів в залежності від застосування кінцевого продукту. ZnSe також отримують у вигляді кристалів, що вирощені різними способами, які можуть мати як гексагональну (вюрцит), так і кубічну (сфалерит) кристалічну структуру. ZnSe є напівпровідником групи $A^{II}B^{VI}$ з відносно великою шириною забороненої зони (близько 2,70 еВ при 298 К, значення сильно залежить від умов отримання), що використовується в якості інфрачервоного оптичного матеріалу через його широкий діапазон пропускання (0,45÷21,5 мкм). ZnSe також застосовують в якості лазерів або світлодіодів, а також в якості сцинтиляторів, особливо в детекторах рентгенівського та гамма-випромінювання, в цьому випадку його легують для підвищення

ефективності сцинтиляції. У таблиці 5.1 наведені загальні властивості кристалів ZnSe.

Таблиця 5.1 – Загальні властивості кристалів ZnSe.

Тип кристалічної решітки	кубічна
Постійна решітки	$a = 5,657 \text{ \AA}$
Щільність	$5,27 \text{ г/см}^3$ при 298 К
Температура плавлення	1798 К
Показник заломлення	$2,417 \div 2,385$ при $8 \div 13 \text{ мкм}$ $2,40272$ при $10,6 \text{ мкм}$
Діапазон пропускання	$0,45 \div 21,00 \text{ мкм}$
Ширина забороненої зони (при 10 К)	2,82 еВ
Коефіцієнт поглинання	$5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при $10,6 \text{ мкм}$
Втрати відбиття	29,1 % при $10,6 \text{ мкм}$ (2 поверхні)
Модуль Юнга	67,2 ГПа
Питома теплоємність при 298 К	$356 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$
Коефіцієнт лінійного теплового розширення	$7,57 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при 293 К
Твердість (по Кнупу)	$105 \div 120 \text{ кг/мм}^2$
Розчинність	$0,001 \text{ г} / 100 \text{ г води}$
Молекулярна маса	$144,37$ (8,73 % ^{82}Se , природній) $147,25$ (95 % ^{82}Se , збагачений)

Хоча селенід цинку і має кілька застосувань в ІЧ-оптиці, особливо в якості ультра прозорого ZnSe для потужних CO₂-лазерів, та широко використовується для оптоелектронних пристроїв й пристроїв детектування випромінювання, все ж ZnSe досить рідко виготовляється у вигляді великогабаритних монокристалів. Для ефективного експерименту пошуку

0vПБР, заснованого на методі криогенного болометру, необхідні кристали великих розмірів (> 400 г). Технологія хімічного осадження з парової фази (CVD) (найбільш ефективний метод отримання великих зразків за прийнятною ціною) є неефективним методом вирощування кристалів ZnSe через непридатні сцинтиляційні та болометричні характеристики цих зразків. Такі зразки, незважаючи на їх задовільний оптичний зовнішній вигляд (прозорий, однорідний, без наявних бульбашок або включень), як правило, мають полікристалічну структуру, яка викликає значне погіршення болометричних характеристик та гасіння сцинтиляції при низьких температурах. Негативний вплив полікристалічної структури й об'ємних протяжних дефектів спостерігається також в кристалах, що вирощені з розплаву різними варіантами методу Бріджмена. Також кристали ZnSe, що вирощені методом фізичного осадження з парової фази (PVD), відомі своєю високою чистотою та структурною досконалістю, але є непридатними для використання в сцинтиляційних приладах, оскільки їх світіння вкрай низьке або повністю відсутнє. Відсутність люмінесценції зразків структурно досконалих кристалів ZnSe пояснюється відсутністю локальних дефектів в їх забороненій зоні [81]. Наявність таких локальних дефектів в ZnSe, яких слід повністю уникати в разі застосування в лазерах великої потужності, є обов'язковою умовою при отриманні кристалів, оскільки ці локальні дефекти працюють як центри випромінювальної рекомбінації [82] та є найбільш відповідальними в сцинтиляційному процесі в ZnSe, що продемонстровано дослідженнями в [71-73, 83-85]. Надзвичайна чутливість властивостей кристалів ZnSe до наявності хімічних домішок є значною проблемою, оскільки в якості вихідної сировини необхідно використовувати надчисті матеріали, але також надає можливість для поліпшення функціональних характеристик шляхом збільшення або зменшення концентрації дефектів в кристалах ZnSe в залежності від властивостей відповідного дефекту. Наприклад, легування використовується для збільшення концентрації центрів

випромінювальної рекомбінації при кімнатній температурі. Для низькотемпературної люмінесценції важливо забезпечити більш “швидку” крайову люмінесценцію. Також необхідно отримувати кристали значних розмірів для забезпечення необхідних болометричних параметрів.

Вирощування великих кристалів ZnSe з розплаву дуже ускладнено через високу температуру плавлення (1525°C) та високий загальний тиск насиченої пари ($0,2\text{ МПа}$ при 1525°C), і високу летючість компонентів Zn і Se, які мають різні значення парціального тиску пари, що призводить до відхилення від стехіометричного складу розплаву в процесі росту. Дуже вузький діапазон гомогенності на фазовій діаграмі ZnSe (рис. 5.1) [86, 87] та фазовий перехід з гексагонального вюрциту в кубічний сфалерит, що відбувається в твердій фазі при 1425°C при охолодженні вирощеного кристалу [88, 89], є

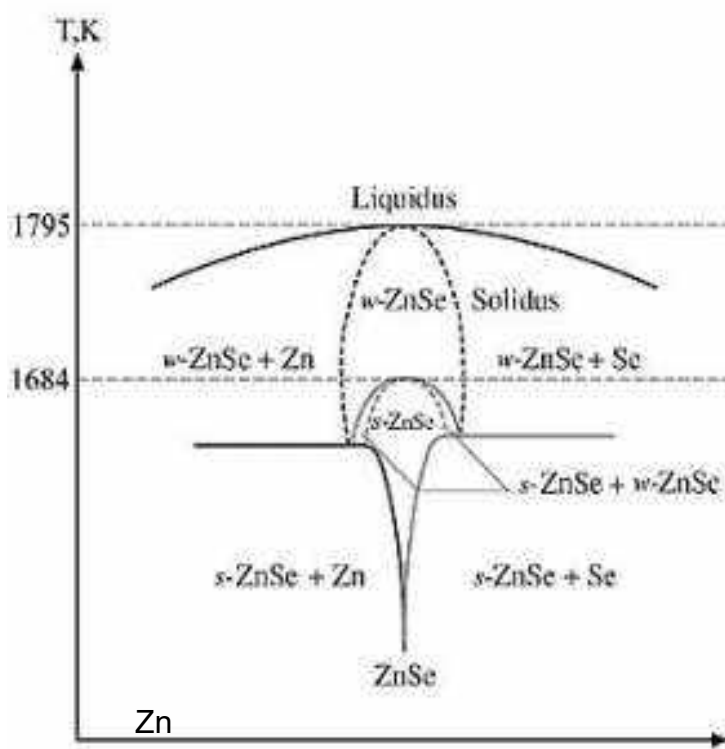


Рисунок 5.1– Т-Х діаграма системи Zn-Se. Okada H., Kawanaka T. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis // J. Cryst. Growth. 1996. V. 165. P. 31-36.

додатковими проблемами, які необхідно вирішити, коли обирати метод вирощування з розплаву для отримання великих однорідних за оптичними параметрами кристалів ZnSe. Всі кристали ZnSe, які розглядаються в цій роботі, були вирощені з розплаву в графітових тиглях з використанням модифікованої технології Бріджмена.

5.2 Про можливість застосування кристалів ZnSe в криогенних детекторах

Відомо кілька досліджень присвячених вибору найбільш підходящого нукліда та кристалічного носія для використання в якості сцинтиляційного болометра в експериментах $0\nu\beta\beta$ [90, 91]. Взагалі, будь-який кристал, що містить в собі ізотоп $0\nu\beta\beta$, може бути використаний в криогенному експерименті, однак є багато факторів, що заважають цьому. Як приклад ZnSe, оскільки ізотоп ^{82}Se є одним з кандидатів $0\nu\beta\beta$. Кристал ZnSe має переваги перед іншими завдяки задовільним термічним та механічним властивостям, а також завдяки відносно високому значенню енергії розпаду ^{82}Se (2,998 MeV), вищому за найбільш інтенсивну природну гама-лінію (2,615 MeV), що виникає в результаті розпаду ^{208}Tl . Відносно низький природний вміст ^{82}Se (8,73 %) може бути компенсований збагаченням, та, що не менш важливо, кристал ZnSe є внутрішнім сцинтилятором, тому його можна використовувати в якості сцинтиляційного болометра.

Проект LUCIFER [92] був першою спробою досягти низькофонового стану детекторів в експериментах $0\nu\beta\beta$ з використанням сцинтиляційних кристалів, вирощених з ізотопно збагачених матеріалів, а кристал Zn^{82}Se був першим кандидатом для цих експериментів [93]. Для отримання сцинтиляційних кристалів Zn^{82}Se , придатних для експериментів $0\nu\beta\beta$, необхідно було переглянути весь процес виробництва кристалів [5]

відповідно до конкретних вимог з експериментів низькофонового $0\nu\beta\beta$, зокрема на забезпечення жорстких характеристик, накладених CUORE (більш висока якість кристалів та радіаційна чистота). Для вирощування збагачених кристалів Zn^{82}Se ми використовували елементарний надчистий Zn, що очищений в ННЦ ХФТІ, а також збагачений ^{82}Se , що був наданий підрозділом URENCO Stable Isotopes.

5.2.1 Особливі вимоги до кристалів, що застосовуються у експериментах з реєстрації рідкісних подій

Кристалічний поглинач що являє собою кристал, або масив кристалів утворює ядро криогенного болометру. Енергія, що виділяється часткою, вимірюється як результат збільшення температури кристалу. В експериментах $0\nu\beta\beta$ кристал є і джерелом розпаду, і основною частиною детектору. Високий рівень кристалічної досконалості й однорідності потрібен для високочутливих болометрів, тому що наявність об'ємних дефектів, таких як бульбашки, металеві включення або будь-які інші неоднорідності (помутніння й мікротріщини), може різко знизити амплітуду сигналу та енергетичне розділення таких детекторів. Відомі дослідження, присвячені досконалості кристалів ZnSe [94-96]. З цього можливо визначити технологічні засоби впливу на досягнення кристалічної досконалості ZnSe , наприклад, спеціальний термічний відпал в різних умовах або контрольоване легування, також необхідно вивчати та використовувати фактори впливу на зменшення кількості вищевказаних дефектів та мінімізації ефектів фазового переходу від вюрциту до сфалериту при охолодженні.

Здатність криогенної техніки ідентифікувати сигнал $0\nu\beta\beta$ обмежена наявністю радіоактивності навколишнього середовища та радіоактивних забруднювачів в детекторі. Отже, детектор не повинен містити

забруднюючих речовин, які можуть імітувати або погіршувати сигнал 0ν ПБР, створюючи запас енергії в області, що цікава для 0ν ПБР. Забруднення може походити від довгоживучих ізотопів природного походження, таких як ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K та їх похідних, а також від космогенної активації матеріалів детектору та навколишнього середовища. У разі кристалів Zn^{82}Se це означає детальний моніторинг всіх матеріалів, інструментів й обладнання, що використовуються для синтезу порошку Zn^{82}Se та вирощування кристалів, їх хімічної та механічної обробки, упаковки та зберігання перед монтажем в експериментальну установку. Наземне транспортування та підземне зберігання сировини й готових кристалів необхідні для мінімізації космогенної активації [97].

Іншою важливою особливістю сцинтиляційних болометрів є задовільний коефіцієнт пропускання оптичного випромінювання. Високопрозорі кристали необхідні для того, щоб уникнути реабсорбції сцинтиляційного світла. Селенід цинку являє собою прямозонний напівпровідник, в якому оптичне поглинання зона-зона збуджене поглинанням на екситонах та домішках. Концентрація домішок повинна бути зменшена (як правило, нижче 1 ppm) також тому, що вони можуть значно впливати на пропускання в ІЧ-області спектру, в якій зазвичай переважає поглинання на вільних носіях. Зниження ІЧ-пропускання може змінити поширення фононів з подальшим зниженням болометричних характеристик кристалу.

5.2.2 Радіаційна чистота кристалів ZnSe

Радіаційна чистота кристалів ZnSe є критично важливим параметром для застосування в експериментах 0ν ПБР. З огляду на рідкість цього теоретично передбаченого процесу, умови експерименту повинні забезпечувати рівень фону нижче $1 \cdot 10^{-3}$ відліків/кеВ/кг/рік, що вимагає надзвичайно низьких (1 ppb й менше) допустимих меж радіоактивних забруднюючих елементів в

кристалі. В таблиці 5.1 наведені межі концентрацій (вимірювання за допомогою ICP-MS) радіоактивних ізотопів для матеріалів, що використовувалися при отриманні кристалів ZnSe. Межі були встановлені відповідно до рівня фону $1 \cdot 10^{-3}$ відліків/кеВ/кг/рік для проекту LUCIFER [92]. Аналіз радіаційної чистоти Zn та збагаченого Se (до й після очищення) (вимірювання за допомогою гамма-спектрометрії високої роздільної здатності з охолодженими кристалізаторами надчистого германію (HPGe)) наведений в таблиці 5.2. Ці вимірювання були проведені в низькофоновій лабораторії підземного майданчика Національної лабораторії Гран-Сассо (Італія) [178]. Усі детектори захищені від навколишнього середовища свинцевими екранами, спеціально підібраними для радіоактивного забруднення низького рівня, та оточені спеціальними коробками, щоб мінімізувати забруднення радоном.

Таблиця 5.1 – Межі концентрацій радіоактивних ізотопів для сировини, реагентів, витратних матеріалів та проміжних продуктів, які використовуються для отримання кристалів ZnSe високої чистоти.

Матеріал	Межа забруднення, ppb
Елементарні Zn та Se	$^{238}\text{U} < 0,2$ $^{232}\text{Th} < 0,2$
Вода та реагенти для протирання	$^{238}\text{U} < 2 \cdot 10^{-3}$ $^{232}\text{Th} < 2 \cdot 10^{-3}$
Синтезований та кондиційований ZnSe порошок для вирощування кристалів	$^{238}\text{U} < 0,2$ $^{232}\text{Th} < 0,2$
Кристал ZnSe, готовий для використання	$^{238}\text{U} < 3 \cdot 10^{-4}$ $^{232}\text{Th} < 3 \cdot 10^{-4}$
Порошок SiO ₂ для полірування кристалів та полірувальних текстильних прокладок	$^{238}\text{U} < 4 \cdot 10^{-3}$ $^{232}\text{Th} < 4 \cdot 10^{-3}$

Рукавички, пластикові пакети, очищаючі тканини тощо, які використовуються для обробки та упаковки	$^{238}\text{U} < 4 \cdot 10^{-3}$ $^{232}\text{Th} < 4 \cdot 10^{-3}$
---	---

Таблиця 5.2 – Радіаційна чистота збагаченого ^{82}Se та природного Zn.

Забруднювач	Радіаційна чистота, мБк/кг		
	Se (збагачений)	Se (збагач. та очищ.)	Zn (природний)
$^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$	$< 0,41$	$< 0,11$	$< 0,07$
$^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$	$< 27,00$	$< 6,20$	$< 6,20$
$^{232}\text{Th}/^{228}\text{Th}$	$1,4 \pm 0,2$	$< 0,11$	$< 0,04$
$^{232}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$	$< 0,37$	$< 0,06$	$< 0,09$
^{40}K	3 ± 1	$< 0,99$	$< 0,38$
^{60}Co	$< 0,17$	$< 0,07$	$< 0,04$
^{235}U	$< 0,30$	$< 0,07$	$< 0,09$
^{137}Cs	$< 0,08$	$< 0,01$	$< 0,03$

5.3 Одержання сировини та вирощування кристалів ZnSe

Нами було розроблено спеціальне обладнання для всіх етапів процесу отримання кристалів ZnSe, головним чином через дуже строгі вимоги до хімічної та радіаційної чистоти. Різні етапи виробництва кристалів ZnSe, починаючи з елементарного цинку та селену, показані на рис. 5.1. Синтез порошку ZnSe та його багатостадійна температурна обробка, вирощування кристалів та їх механічна обробка (етапи 11-14), а також характеристика отриманих зразків (етап 16) були виконані в цій роботі. В ході виконання досліджень етапи 1-12 і 14-15 були оптимізовані з метою досягнення максимальної продуктивності, відповідно до вимог хімічної та радіаційної чистоти, необхідних для застосування в якості детекторів радіації, а особливо в експериментах 0vПБР. Відпрацювання режимів вирощування кристалів

(крок 13 на схемі) насамперед було спрямоване на отримання великих (\varnothing 50 мм, довжина 100 мм) кристалічних злитків з високою структурною досконалістю для поліпшення сцинтиляційних та болометричних характеристик детекторів великих розмірів.

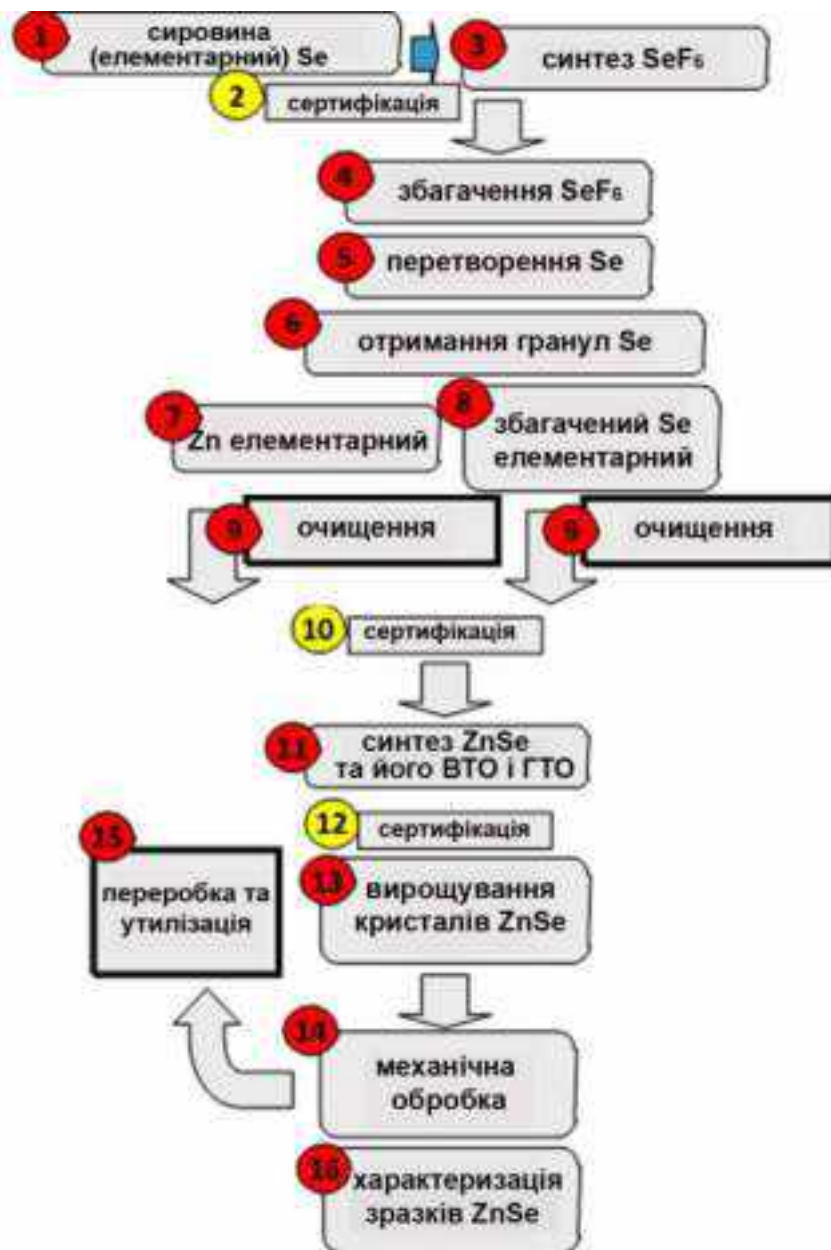


Рисунок 5.1 – Загальна схема процесу отримання сцинтиляційних кристалів на основі ZnSe для різних застосувань.

Також нами показана можливість отримання великогабаритних крупноблочних кристалів ZnSe, збагачених ізотопом ^{82}Se , необхідних для кріогенних експериментів по пошуку $0\nu\beta\beta$.

5.3.1 Синтез та обробка ZnSe порошку для вирощування кристалів

Елементарний надчистий цинк був отриманий в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ ХФТІ) (м. Харків, Україна) [165] з металевого Zn, застосовуючи спеціальний процес очищення з використанням багатоступінчастої вакуумної дистиляції. Отримання, як природного Se, так і збагаченого ^{82}Se з елементарного селену, перетвореного для збагачення в SeF_6 газовим центрифугуванням й далі перетвореного в селен, описано в роботах [98, 99]. Додаткове очищення збагаченого Se (етап 9 на рис. 5.1) було проведене на виробничому майданчику компанії URENCO Stable Isotopes (м. Алмело, Нідерланди) з використанням процесу дистиляції.

Хімічну чистоту, як вихідних елементів до та після очищення, так і синтезованого порошку ZnSe для вирощування кристалу вимірювали за допомогою мас-спектрометру з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS). Результати вимірювання приведені в таблиці 2.2. Крім зниження концентрації Na та S, яка була основною метою додаткового очищення Se, слід зазначити зниження концентрації Cr, Fe, Ni і Cu. Для Zn спостерігається зменшення концентрацій для всіх забруднюючих речовин майже на два порядки.

Синтез порошку ZnSe та його термічну обробку для вирощування кристалів здійснювали з використанням ультрачистих кварцових реакторів. Весь процес складався з трьох окремих етапів, які описані нижче.

На першому етапі (первинний синтез C-1) проводили синтез ZnSe в газовій фазі шляхом випаровування Zn та Se в атмосфері Ar при 950°C .

Для отримання високочистого селеніду цинку необхідно забезпечити виконання декількох критично важливих умов, а саме: використання як вихідної сировини матеріалів чистоти необхідної кваліфікації, проведення синтезу в інертному відносно вихідних реагентів та продукту матеріалі реактора і газовому середовищі, а також забезпечити повноту протікання реакції близько 100 %, щоб досягти максимальний рівень стехіометрії бінарної сполуки - селеніду цинку. Вміст основної речовини - селеніду цинку, в шихті для вирощування кристалів за сучасними вимогами повинен складати не менше ніж 99,995 %. Відповідно сумарна концентрація домішок в шихті має бути меншою ніж $5 \cdot 10^{-3}$ %, причому концентрація кисневих сполук ZnO , ZnSeO_3 , SeO_2 , які призводять до утворення у вирощених кристалах фотопоглинаючих дефектів, повинна становити не більше ніж $2 \cdot 10^{-3}$ %. Порушення стехіометричного складу селеніду цинку впливає на оптичні параметрами вирощених кристалів через підвищення концентрації власних точкових дефектів та збільшення рівня неспецифічного поглинання у видимому та ІЧ діапазонах спектра. Схема установки синтезу селеніду цинку з елементів приведена на рис. 5.2.

Синтез проводять таким чином:

На технічних вагах відміряють 300 г гранул цинку і засипають на дно кварцового реактора з внутрішнім діаметром 80 мм і висотою 1000 мм. Потім беруть наважку стехіометричної кількості гранул селену і завантажують її у ємність дозатора селену. Дозатор селену герметично з'єднують з кришкою кварцового реактора. Після закріплення кришки на реакторі всю систему, що поєднує в собі реактор, кришку реактора, дозатор селену та шланг газового постачання, за допомогою маніпулятора встановлюють над розігрітою до температури 900°C електропіччю і відкачують повітря реактора форвакуумним насосом до тиску 10^{-2} Па. Напускають в систему аргон до тиску 15 кПа. Далі нижню частину реактора опускають в електропіч та, після закипання цинку, включають подачу селену.

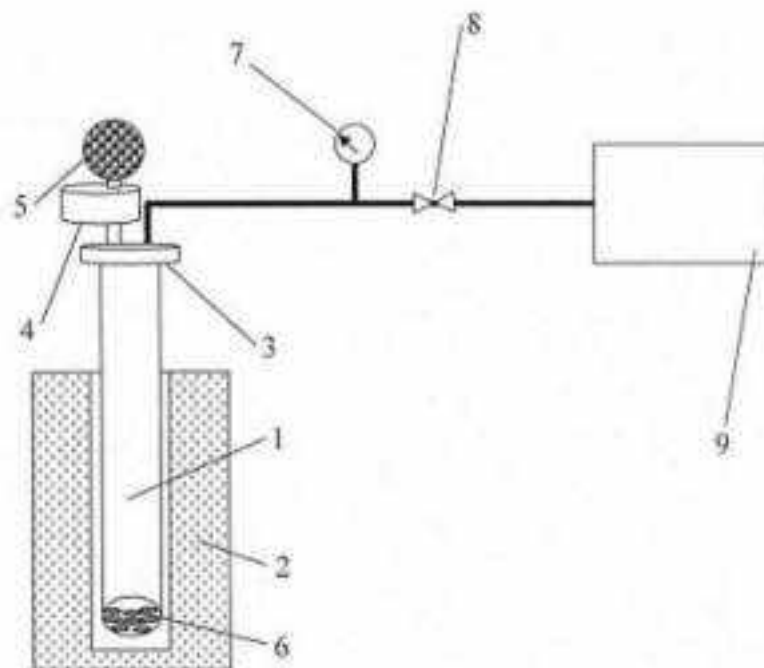


Рисунок 5.2– Схема установки для синтезу шихти селеніду цинку, де 1 - кварцовий реактор, 2 - електропіч, 3 - кришка кварцового реактору, 4 - дозатор селену, 5 - ємність з селеном, 6 - цинк на дні кварцового реактору, 7 - мановакуумметр, 8 - газовий кран, 9 - система відкачки та газопостачання.

Гранули селену подають зі швидкістю 7 г/хв з розрахунку, що внутрішній об'єм реактора становить 5 літрів. Початок реакції взаємодії селену та цинку визначають по підвищенню газового тиску в реакторі, що реєструють мановакуумметром, й світінню та появі жовтого порошку на стінках реактору. Після завершення подачі селену реактор опускають в електропіч на 90 % висоти реактору для подальшої реакції решток цинку та селену, що осіли на верхній частині реактору. Після завершення реакції реактор піднімають з печі й охолоджують до кімнатної температури. Після охолодження порошкоподібний селенід цинку висипають у герметичну ємність із дотриманням умов мінімального контакту порошку з атмосферою повітря. Потім синтезований порошок поміщають в горизонтальний

кварцовий проточний реактор і відпалюють в протоці водню при температурі 700 °С протягом 3 год. Далі порошок селеніду цинку вивантажують в герметичну ємність із дотриманням умов мінімального контакту порошку з зовнішнім середовищем. За один цикл синтезу отримують 654 г шихти селеніду цинку, при цьому вихід синтезованого продукту складає 99 % від теоретичного виходу селеніду цинку.

Показники домішкового складу вихідних елементів та синтезованого селеніду цинку (табл. 5.3) свідчать про відсутність забруднення синтезованого матеріалу. Особливо важливим була відсутність забруднень радіоактивними домішками, що суттєво впливають на характеристики чутливості кріогенних спектрометрів.

Заявлений спосіб отримання шихти селеніду цинку [5, 7] дозволяє не тільки синтезувати високочисту шихту селеніду цинку для кристалів оптичної якості, а й збільшити вихід шихти за один цикл та знизити її собівартість.

Таблиця 5.3 – Домішковий склад зразків вихідних елементів Zn, Se та синтезованого з них порошку ZnSe, що виміряний методом ICP-MS.

Елемент	Концентрація домішок, ppb				
	Se початковий	Se очищений	Zn початковий	Zn очищений	порошок ZnSe
Na	500 000	<1000	1000	30	<100
Mg	<1000	<100	—	—	<1000
Al	—	<200	4000	35	<100
Si	—	18 000	7000	40	<100
S	1 140 000	130 000	—	—	<1000
K	<2500	<2000	3000	35	<1000
Ca	—	5000	2000	70	<1000
V	<20	<40	<200	<9	<100

Cr	100	<100	<200	<90	<2000
Mn	<100	<10	<200	<90	<300
Fe	700	110	30 000	56	<1000
Co	<10	<4	<200	<10	<200
Ni	400	64	<300	<90	<200
Cu	250	<10	10 000	110	<200
Mo	<300	<10	<2000	4	<300
Cd	–	<4	20 000	4300	400
Sn	–	–	15 000	<300	<500
Tl	–	–	<2000	180	<1
Pb	–	<6	<3000	290	<30
Bi	–	6	<1000	<2	<1
Th	<0,4	<0,1	<2000	<0,2	<0,25
U	<0,2	<0,1	<2000	<0,2	<0,25

На другому етапі порошок, що отримано в результаті процесу С-1, піддавали вертикальній термічній обробці (ВТО), яка спрямована на завершення хімічної реакції синтезу ZnSe. ВТО проводили в спеціальній кварцовій ампулі при 950°C в атмосфері Ar. В процесі ВТО вихід матеріалу першого сорту складав близько 99,60 %. Решту матеріалу 0,40 %, того, що не прореагував, обробляли в наступному циклі ВТО. Порошок ZnSe (першого сорту), що отримано після ВТО, виявився не готовим для ефективного вирощування кристалів, тому що він містив частку Zn і Se, які не прореагували в повному обсязі. Наявність елементарних Zn і Se в шихті призведе до того, що під час вирощування кристалу цинк випаровується, а надлишок селену реагує з матеріалом тигля, графітом, та утворює діселенід вуглецю (CSe₂), який потім забруднює кристал в якості домішки.

Щоб уникнути цієї проблеми та гарантувати отримання шихти ZnSe високої якості для вирощування кристалів, порошок, що було одержано після

ВТО, піддавали третій обробці, так званій – горизонтальній термічній обробці (ГТО). ГТО проводили в спеціальному реакторі з двома різними камерами, які дозволяють потоку газу видалити (або дозволити їм далі реагувати) вільні Zn і Se. Схема установки для проведення ГТО, наведена на рис. 5.3.

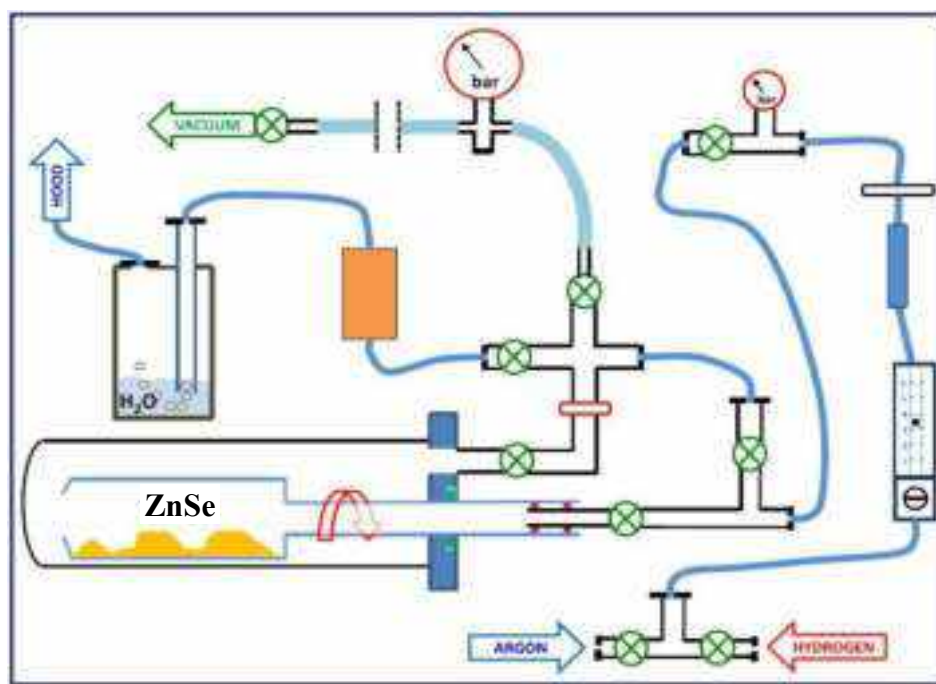


Рисунок 5.3 – Схематичний вигляд установки для горизонтальної термічної обробки порошку ZnSe.

Наявність двох різних камер реактору запобігала забрудненню очищеного порошку ZnSe кисневмісними та іншими домішками, які видалялися потоком газу. Під час проведення ГТО обробляли приблизно 530 г ZnSe, що було отримано в результаті процесу ВТО. Процес полягав в повільному нагріванні порошку в потоці водню до 650°C. Під час нагрівання, починаючи з 300°C, утворювався H_2Se , який частково видалявся (в газоподібній формі) з невеликої ампули. Зауважимо, що потік H_2 повинен бути досить слабким, щоб уникнути екстракції всього вільного селену. Через

кілька десятків хвилин температура підвищувалася та досягала 500°C, тоді відбувалася наступна реакція:



Цей режим підтримували при 650°C (температура, яка максимізує реакцію), щоб забезпечити максимально повний синтез ZnSe. Селен плавиться при 221°C та кипить при 685°C. Це означає, що під час реакції частина селену випаровувалася та виводилася з ампули. Як тільки весь вільний селен повністю виводився (або вступав в реакцію), видаляли залишковий цинк. Надлишок цинку в реакторі присутній з двох причин: а) Zn має більш високу температуру плавлення та кипіння по відношенню до Se, що означає, що у всіх попередніх процесах (C-1 і BTO) втрата селену більша ніж втрата цинку; б) під час процесу ГТО Se видалено з ампули у вигляді H₂Se або внаслідок випаровування.

Щоб видалити залишковий Zn з порошку ZnSe, температуру повільно підвищували трохи вище точки кипіння Zn. Під час цієї процедури в системі продували аргон, а не водень. Атомна маса Ar набагато ближча до атомної маси Zn, що робить його більш ефективним в якості поглинача для видалення Zn з ампули. Крім того, використання аргону більш доцільне, оскільки він набагато безпечніший, ніж H₂. Контроль різних потоків газу в системі здійснювали через мережу труб та клапанів, показаних на рис. 5.2. Внутрішня ампула (містить порошок ZnSe) безперервно оберталася кроковим двигуном. Перед початком термічної обробки для відкачування всього реактору застосовували сухий вакуумний насос (Edwards nXDS6i 100). Перенесення порошку ZnSe всередині та зовні реактору здійснювали в атмосфері аргону через систему, яка запобігала контакту порошку з атмосферою повітря. В таблиці 5.2 наведений домішковий склад, що виміряний методом ICP-MS, зразку порошку ZnSe, що отриманий шляхом всіх трьох етапів синтезу. Вихід

матеріалу, придатного для вирощування кристалів ZnSe, після процесу ГТО становив близько 99,40 %. Загальний вихід порошку ZnSe для вирощування кристалів, в результаті процесів синтезу та термообробок, склав 98,35 % (99,55 % при С-1; 99,40 % при ВТО та 99,40 % при ГТО).

Процес синтезу в газовій фазі порошку ZnSe та термообробка в протоці водню, опублікований нами [5,7] був використаний нами при отриманні шихти для вирощування кристалів Zn⁸²Se.

Для вирощування легованих кристалів селеніду цинку в готовий синтезований та оброблений порошок ZnSe додавали необхідні допанти у вигляді порошку за такими концентраціями домішок, які забезпечують оптимальні сцинтиляційні характеристики кристалів ZnSe.

5.4 Вирощування кристалів ZnSe для кріогенних детекторів

Всі кристали ZnSe, що були досліджені в цій роботі, були вирощені з розплаву в графітових тиглях з використанням методу Бриджмена.

Для досягнення необхідного рівня кристалічної досконалості, радіаційної чистоти та однорідності функціональних параметрів кріогенних детекторів необхідно було забезпечити оптимальні умови кристалізації і охолодження кристалів. При вирощуванні кристалів з поліпшеними структурними характеристиками необхідно було використовувати орієнтований монокристал у якості маточного зразка.

Процес росту кристалів ZnSe ускладнений технічними проблемами, які виникають через необхідність вирощування великих кристалів з низьким коефіцієнтом втрат матеріалу. Втрати при вирощуванні кристалів обумовлені термічною дисоціацією та дифузією через стінки графітового тигля. Крім того, виникають складнощі через те, що для двох елементів, Zn і Se, тиск насичених парів та коефіцієнт дифузії різні: а) випаровування розкладеного розплаву (Zn і Se₂) різняться через те, що парціальний тиск Zn в два рази

більше за парціальний тиск Se_2 ; б) дифузія через стінки графітового тигля відрізняється через більший розмір молекули Se_2 щодо атома Zn . Щоб мінімізувати втрати ZnSe , застосовували графітові тиглі діаметром 50 мм довші, ніж зазвичай (довжина близько 250 мм, включаючи відсік для шихти), які закривали кришкою, що загвинчувалася. Тиглі мали затравочний канал довжиною 25 мм в якому знаходився маточний кристал.

Практично в тиглі створювався рівноважний парціальний тиск цинку та селену, що сприяло росту монокристалічного злитку та однорідності оптичних параметрів по висоті кристалу. Для більш точного керування температури на фронті кристалізації було запроваджено регулювання потужності верхнього нагрівача за даними від пірометричного датчику. Датчик отримував сигнал з поверхні ростового тигля і за рахунок оптимального реагування системи керування печі на сигнали пірометричного датчика коливання температури на фронті кристалізації не перевищували ± 3 градуси.

Перед вирощуванням завантаження тиглів порошком ZnSe виконували в контрольованій атмосфері (надчистий Ar , відносна вологість $< 1\%$) з використанням спеціального обладнання, попередньо сертифікованого на радіаційну чистоту (рукавички, контейнери, поліетиленові пакети, ступки та товкачки і т.д.). Вирощування кристалів проводили у вертикальній печі, в атмосфері аргону (до 15 МПа). Піч [168] складалася з двох нагрівачів з температурним градієнтом, розрахованим на перехід від 1540°C до 1280°C в початковій фазі плавлення сировини й далі для забезпечення температури близько 900°C в зоні нагрівання. Градієнт розділу рідина-тверда речовина становив $5^\circ/\text{см}$. Швидкість вирощування становила 1 мм/год, а точність контролю температури ± 3 К. Весь процес (контроль температури та рух тигля) контролювали за допомогою промислового комп'ютера. Відпал кристалічного злитку в ізотермічній зоні нагрівача при температурі приблизно 900°C з подальшим поступовим охолодженням до кімнатної

температури були необхідні для того, щоб зменшити залишкові термічні напруження в кристалі. На рис. 5.4 наведена фотографія установки для вирощування кристалів ZnSe, а також температурний профіль печі для вирощування кристалів.



Рисунок 5.4 – Установки для вирощування кристалів ZnSe методом Бріджмена. Зліва видно дві печі з комп'ютерною системою живлення. З правого боку – приклад температурного профілю в печі для вирощування кристалів (для загальної потужності 3,95 кВт).

Селенід цинку, що осідав на деталях печі після вирощування кожного кристалу був ретельно зібраний для подальшої переробки та представляв собою приблизно 17 % від початкової маси тигля (зазвичай 12 % початкової кількості відкладається всередині тигля на верхній частині стінок, і близько 5 % – конденсується у вигляді порошку на холодних частинах печі). Таким чином, загальний вихід кристалів після вирощування з точки зору балансу маси склав приблизно 95 %. На рис. 5.4 наведено фото вирощеного кристалу

ZnSe (\varnothing 50 мм, довжина 100 мм), готового до механічної обробки (різання, шліфування та полірування).



Рисунок 5.4 – Фотографія кристалу ZnSe, що вирощений методом Бріджмена.

5.5 Механічна обробка кристалів ZnSe

Вирощені кристалічні злитки ZnSe були порізані, відшліфовані та відполіровані до необхідних розмірів: \varnothing 45 мм, довжина 55 мм для болометричних іспитів (в рамках проекту LUCIFER), а також 10×10×2 мм для досліджень оптичних та люмінесцентних характеристик. Різання проводили за допомогою прецизійної алмазної дрітної пилки моделі STX-202A з тривимірним цифровим управлінням.

Округлення та оптичне полірування кристалів ZnSe проводили з використанням спеціального обладнання з алмазними інструментами. Після цього була проведена остаточна механічна поліровка, щоб гарантувати глибоке очищення поверхні кристалу, яка могла бути забруднена під час грубої механічної обробки (різання, округлення, шліфування). Планова кількість атомних шарів, що необхідно видалити цим кінцевим поліруванням, становила близько 10^5 , щоб усунути всі домішкові атоми, які могли адсорбуватися на поверхні кристалу й далі дифундувати в його об'ємі.

Врешті-решт, середня глибина видаленого поліруванням кристалічного шару становила 15-20 мкм, а найменше значення цього параметру – 12 мкм, що становило понад 10^5 атомних шарів. Полірувальну суспензію готували з використанням порошку SiO_2 (середній діаметр частинок 1,5 мкм) та надчистої води. Вихід кристалічного матеріалу ZnSe після процесу механічної обробки поверхні (округлення й полірування) склав 99,80 %. В результаті цієї обробки були отримані зразки ZnSe для дослідження низькотемпературних болометричних характеристик, що наведені на фото рис. 2.5.



Рисунок 5.5 – Зразки кристалів ZnSe для дослідження низькотемпературних болометричних характеристик.

5.6 Дослідження фото- та рентгено- люмінесцентних властивостей при кімнатній та низьких температурах допованих кристалів ZnSe

В роботах [31, 100] досліджено спектри фото- (ФЛ) та рентгено- (РЛ) люмінесценції ZnSe при кімнатних і низьких температурах та вивчено структуру смуг люмінесценції. Зазначається, що для селеніду цинку

характерні смуги екситонної люмінесценції, люмінесценції зв'язаних екситонів та дефектної люмінесценції.

Нами були отримані спектри низькотемпературної ФЛ нелегованого кристалу ZnSe до та після термічної обробки, що приведені на рис. 5.6. При низьких температурах ($T = 5$ K) в спектрах ФЛ чистого селеніду цинку спостерігаються широкі смуги дефектної люмінесценції ($\lambda_{\max} = 550; 600; 640$ нм), вузькі інтенсивні смуги зв'язаних екситонів ($\lambda_{\max} = 460$ нм), їх фононні повторення та менш інтенсивна смуга вільних екситонів ($\lambda_{\max} = 440$ нм). Смуги, як дефектної люмінесценції, так і люмінесценції зв'язаних екситонів, обумовлені рекомбінацією на донорно-акцепторних парах (DAP).

Також було досліджено низькотемпературну ФЛ легованого ZnSe по катіонній та аніонній підгратці – ZnSe(Al) і ZnSe(Te) (рис. 5.7). Вивчення спектрів показало, що для цих кристалів відбувається істотна трансформація смуг люмінесценції зв'язаних екситонів та дефектної люмінесценції.

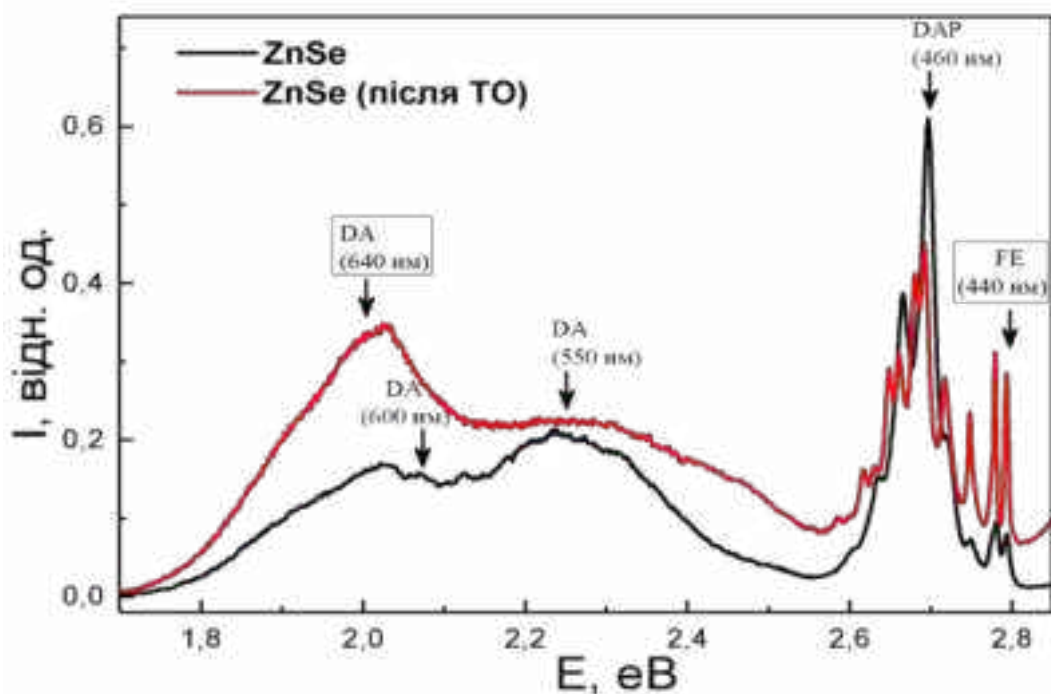


Рисунок 5.6 – Спектри низькотемпературної ФЛ кристалу ZnSe до та після ТО. ($\lambda_{\text{буд.}} = 325$ нм, $T = 5$ K).

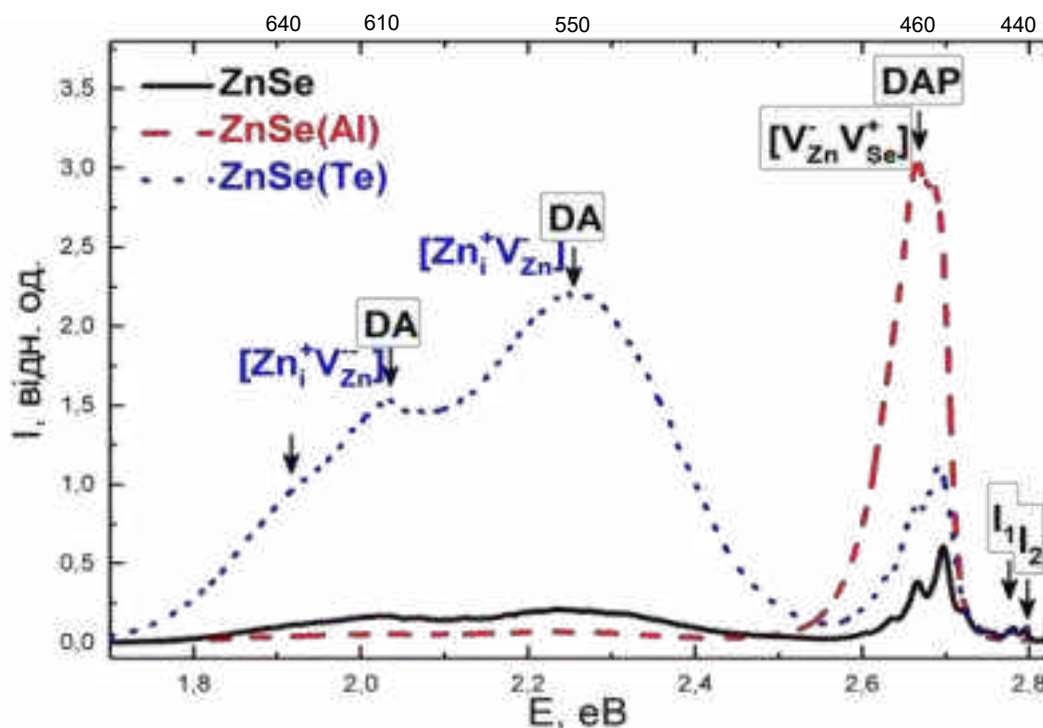


Рисунок 5.7 – Спектри низькотемпературної ФЛ кристалів ZnSe, ZnSe(Al) та ZnSe(Te). ($\lambda_{\text{збуд.}} = 325 \text{ нм}$, $T = 5 \text{ K}$).

З рис. 5.7 видно, що при легуванні алюмінієм структура точкових дефектів змінюється таким чином, 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. При легуванні ZnSe телуrom співвідношення інтенсивностей смуг крайової і дефектної люмінесценції змінюється на користь дефектної.

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

Слід зазначити, що при низькій температурі спостерігається високоінтенсивна люмінесценція нелегованих кристалів ZnSe на відміну від

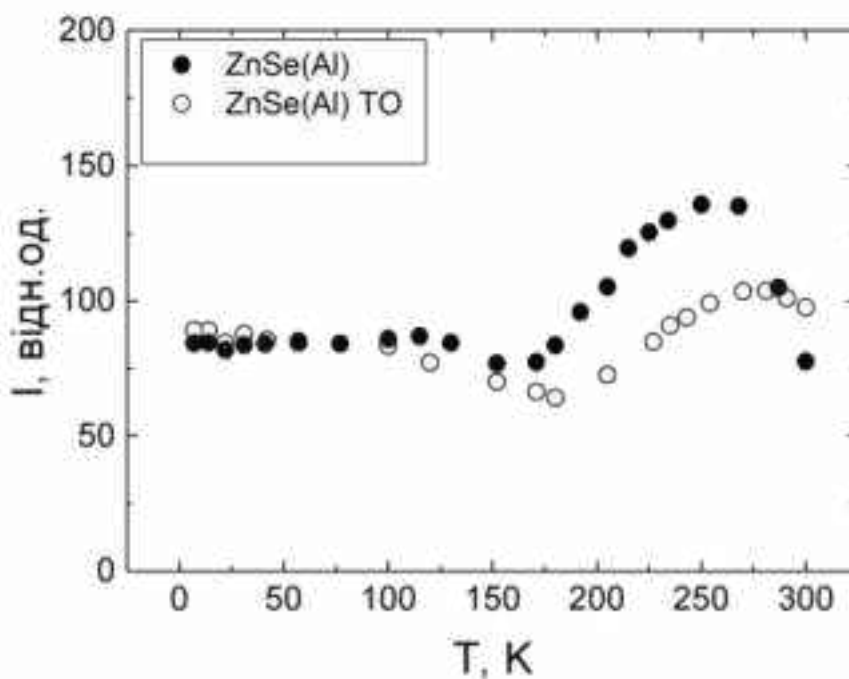
умов кімнатної температури, що свідчить про можливість застосування цього матеріалу у якості сцинтиляторів для низькотемпературних болометричних експериментів.

5.7 Температурні залежності інтенсивності радіолюмінесценції та кінетики висвічування кристалів ZnSe(Al)

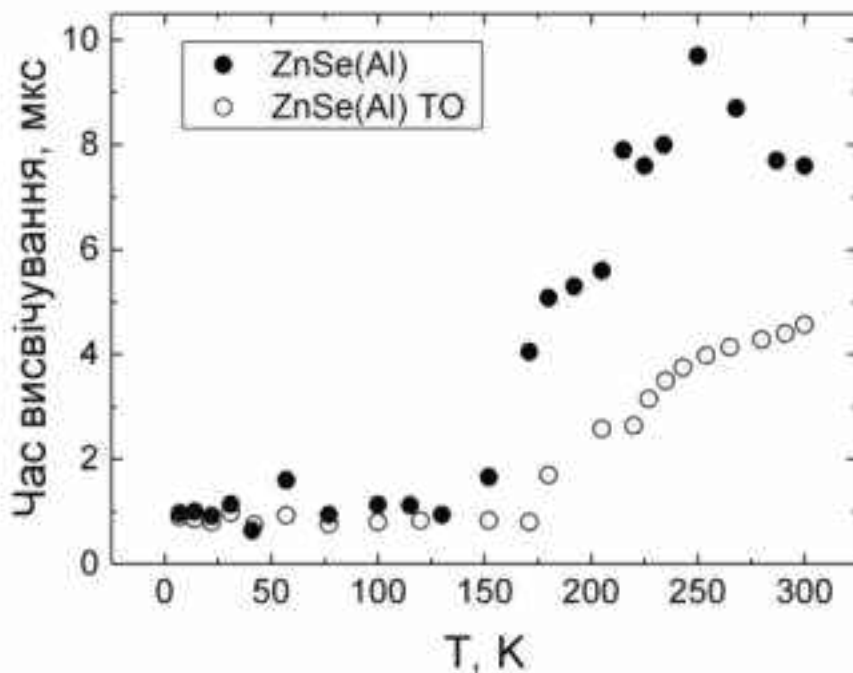
Для болометричних сцинтиляційних кристалів важливо мати стабільно високі при гелієвих температурах значення інтенсивності люмінесценції та малий час висвічування [5]. Наші дослідження температурної залежності радіолюмінесценції зразків кристалів ZnSe(Al) до та після ТО показали, що при зниженні температури від 300 К до 180 К (рис. 2.15(а)) інтенсивність люмінесценції знижується проходячи через максимум при 260 К. Причому невідпалений зразок ZnSe(Al), як ми раніше зазначали, безпосередньо після стадії вирощування має високу концентрацію центрів висвічування. При подальшому зниженні температури до 4 К інтенсивність люмінесценції обох зразків вирівнюється та практично не залежить від температури.

Зважаючи на те, що болометричний детектор повинен реєструвати кожен радіаційну подію як окремий сигнал, необхідно забезпечити високу швидкодію детектору. Нами проведено дослідження температурного впливу на час загасання радіолюмінесценції у сцинтиляційних кристалах ZnSe(Al) (рис. 5.8(б)). З рис. 5.8(б) видно, що зміна часу висвічування протікає практично симбатно з характером зміни інтенсивності сцинтиляційного сигналу (рис. 5.8(а)). Хід температурної залежності для обох зразків проходить через максимум при 260 К, а при подальшому зниженні температури вирівнюється та величина часу висвічування не залежить від температури. Для обох зразків кристалу ZnSe(Al) (відпаленого та невідпаленого) час висвічування при 4 К склав близько $640 \div 800$ нс (при кімнатній температурі $\tau = 5 \div 10$ мкс).

Таким чином, можна стверджувати, що хід температурної залежності, як інтенсивності люмінесценції, так і часу висвічування кристалу $\text{ZnSe}(\text{Al})$ кардинально відрізняється в двох діапазонах температур: низькотемпературному $4\div 160\text{ K}$ та високотемпературному $160\div 300\text{ K}$, що свідчить про різний склад центрів люмінесценції, а отже про різний механізм люмінесценції. Наші результати повністю узгоджуються з результатами досліджень в роботі [101], але докладне вивчення структури та складу точкових дефектів і уточнення механізмів люмінесценції є предметом подальших досліджень.



(a)



(б)

Рисунок 5.8 – Температурні залежності інтенсивності радіюлюмінесценції (а) та часу висвічування (б) зразків ZnSe(Al) до та після ТО.

5.8 Структурна досконалість кристалів ZnSe

Висока чистота сировини та ретельна підготовка порошку ZnSe для вирощування кристалів дозволили нам отримати великоблочні кристали ZnSe з високим рівнем структурної досконалості. Особливі зусилля були спрямовані на те, щоб уникнути наявності протяжних дефектів, в першу чергу включень інших фаз, зазвичай розміром 100 мкм або більших (1 мм). На рис. 5.9 представлені зображення типового включення іншої фази, що отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ). Зображення з правого боку рисунка отримано за допомогою детектора зворотного розсіювання електронів (BSD), параметри якого дозволяють диференціювати різні елементи (різні атомні номери) та проводити якісну

оцінку складу. Зображення підтверджує однорідну структуру зерна. Його точний склад, який вимірювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX-аналізу), показав, що включення складаються в основному з вуглецю (61 %) й кисню (30 %). Присутність кисню обумовлена його дифузією в зразку, який був розрізаний і відполірований. Іншими домішками, що виявлені в складі включень, були Zn (3 %), Cl (2 %), In (2 %), S (1 %) та інші (<1 %). Склад, що був виміряний за межами включення: Zn (56,60 %), Se (41,54 %), інші (<1 %). Присутні в формі завеликих «темних хмар» (зазвичай сотень мікрон) включення, фактично виявилися скупченнями невеликих включень, що склалися загалом також з вуглецю. На рис. 5.10 наведені зображення СЕМ разом із зображенням елемента EDX типового включення «темної хмари». Структуру цих включень, вміст яких в основному складався з вуглецю, неможливо виявити за допомогою СЕМ-досліджень. Проте, аналогічні дефекти, досліджені в [5, 102] методами просвічуючої електронної мікроскопії та іонної мас-спектроскопії, виявилися такими, що склалися з тонкої мікророзмірної графітової фольги та, ймовірно, потрапили з графітового тигля, в якому вирощували кристали.

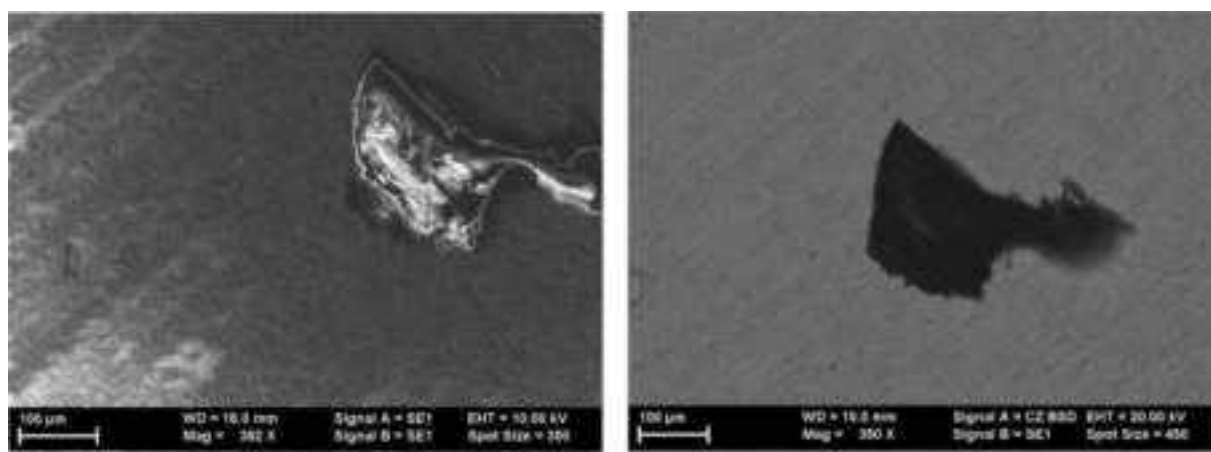


Рисунок 5.9 – Зображення скануючого електронного мікроскопа типового включення в кристалі ZnSe розміром 100÷200 мкм (ліворуч), отриманого за

допомогою детектору BSD (праворуч), що підтверджує однорідний елементарний склад включення.

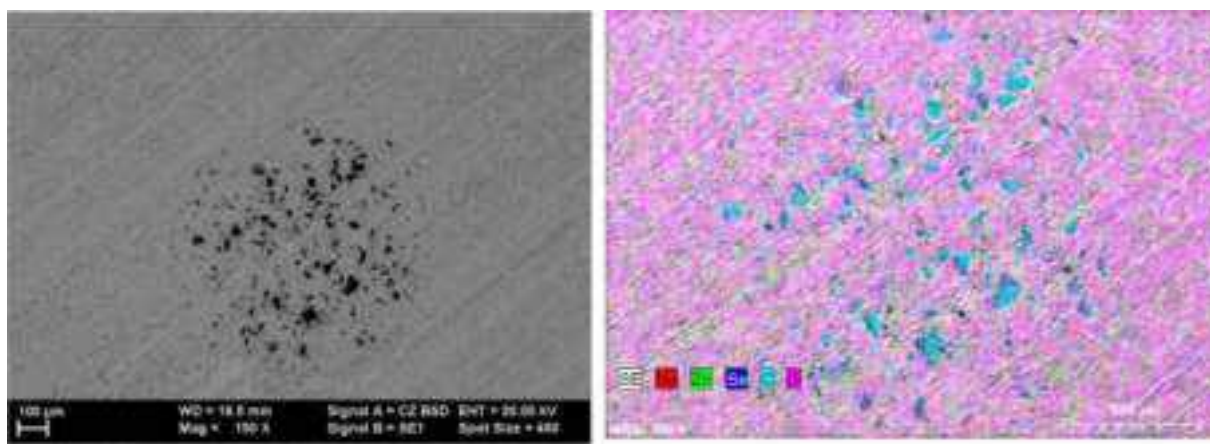


Рисунок 5.10 – Зображення скануючого електронного мікроскопа включення «темної хмари» розміром 800 мкм (ліворуч), а також зображення зіставлення елементів EDX-аналізу, яке демонструє, що «темна хмара» є скупченням невеликих включень, які в основному містять вуглець (праворуч).

З метою уникнення утворення такого типу дефектів в процесі вирощування були оптимізовані умови для отримання кристалів, зокрема, до тиглів застосовували спеціальні процедури очищення й термообробки, щоб мінімізувати забруднення кристалу матеріалом тигля. Також застосовували модифіковану геометрію тигля разом зі спеціальною формою градієнта температури (наведеною на рис. 2.3), щоб уникнути забруднення матеріалу, який конденсувався на стінках тигля й потім розчинявся у розплаві. Градієнт температури ростової печі також був спрямований на зменшення присутності дрібних включень та інших поширених неоднорідностей, що призводили до появи тріщин. Початок процесу вирощування був запрограмований на те, щоб уникнути двійникування й подальшого розвитку багатокристалічного злитку. Також процес охолодження кристалів проводили таким чином, щоб гарантувати плавне проходження злитка в діапазоні температур від 1410 до

1440°C, щоб послабити ефект фазового переходу (вюрцит → сфалерит) при температурі 1425°C, бо такий перехід завжди призводить до утворення протяжних дефектів решітки (дефектів упаковки, дислокацій). На рис. 5.11 показана орієнтація кристалічних площин в одному напрямку [110] вирощеного ZnSe, що говорить про високу структурну досконалість злитка.



а)

б)

Рисунок 5.11 – Фотографії вирощеного кристалічного злитку ZnSe, що демонструють (а) орієнтацію кристалічних площин в одному напрямку [110], (б) високу оптичну прозорість кристалу.

5.9 Оптичні характеристики кристалів ZnSe

Для будь-якого сцинтиляційного кристалу оптичне пропускання є фундаментальною характеристикою для мінімізації реабсорбції сцинтиляційного світла, а, отже, збільшення загального світлового виходу. У разі сцинтиляційного болометру ZnSe, пропускання в поєднанні зі спектром люмінесценції [81] може використовуватися як індикатор для болометричних та сцинтиляційних характеристик, які в іншому випадку можуть бути виміряні за допомогою дуже складних та тривалих криогенних процедур. Після оптимізації умов отримання кристалів ZnSe був визначений «прийнятний» еталонний зразок для сертифікації кристалу, як

сцинтиляційного болометра за такими болометричними характеристиками – амплітуда теплового імпульсу переважно > 25 мВ/МеВ, ефективність сцинтиляцій – світловий вихід переважно > 3 кеВ/МеВ. Ці параметри корелювали зі спектрами пропускання та люмінесценції, які, в свою чергу, пов’язані з точковими дефектами та концентраціями домішок в кристалі.

В таблиці 5.8 наведені значення світлового виходу та болометричних характеристик кристалів ZnSe, вирощених при відпрацюванні технології та підборі оптимальних умов росту. В останньому ряду наведені характеристики кристалу, який ми визначили «еталоном» за чотирма параметрами.

Таблиця 5.8 – Болометричні показники та оптичні характеристики кристалів ZnSe.

Зразок	Амплітуда теплового імпульсу, мкВ/МеВ	Світловий вихід (β/γ), кеВ/МеВ	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

Як зазначалося раніше, кристали ZnSe мають великий інтервал пропускання – від видимої до інфрачервоної області спектру. На рис. 2.18б показана оптична прозорість полірованих зразків кристалів ZnSe довжиною 50 мм і діаметром 50 мм.

Можливі смуги поглинання, що спостерігаються в спектрах пропускання, можуть дати важливу інформацію про наявність локальних дефектів та

домішок в кристалі. Вивчення оптичних характеристик кристалів, що вирощені та досліджені в цій роботі, допомогло встановити оптимальні умови росту, які в подальшому були застосовані для отримання збагачених кристалів Zn^{82}Se .

При вирощуванні з розплаву в кристалі ZnSe переважно спостерігається нестача цинку. В цьому випадку в кристалі утворюються вакансії цинку V_{Zn} , які обумовлюють пік люмінесценції в області 600 нм [156-160]. Слід підкреслити, що основною складовою спектру випромінювання кристалів ZnSe , які використовуються як сцинтиляційні болометри, є смуга 610 нм [156], пов'язана з центрами V_{Zn} . Інтенсивність цієї смуги значно зростає з пониженням температури та корелює з концентрацією V_{Zn} , для якої визначено оптимальне «середнє» значення $1\div 5$ ppm. Концентрація V_{Zn} в кристалах ZnSe може варіюватися шляхом легування аліовалентними елементами (переважно тривалентними) в підрешітку Zn.

На рис. 5.12а представлений спектр пропускання у видимій області для різних кристалів ZnSe , вирощених в процесі підбору режимів отримання. Для кристалів з високою концентрацією дефектів характерна вигнута форма краю фундаментальної смуги поглинання, зазвичай, в області $480\div 560$ нм, так само, як і в діапазоні $580\div 650$ нм спостерігаються смуги поглинання, зумовлені точковими дефектами. В діапазоні $720\div 880$ нм відсутні виражені смуги поглинання, пов'язані з дефектами, що утворюють локальні центри захоплення в забороненій зоні. Загальний рівень пропускання в цьому діапазоні різний для різних зразків, але не перевищує 65 %, що нижче теоретичного, і це пов'язано з розсіюванням на дефектах.

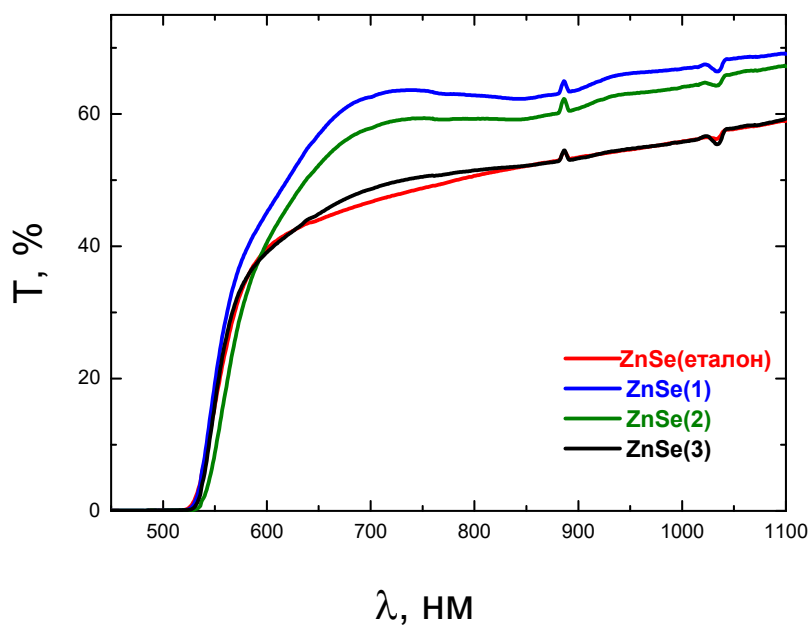
Присутність домішок в кристалі може бути джерелом вільних носіїв заряду [22], які, в свою чергу, можуть погіршувати болометричний сигнал. Виходячи зі спектру ІЧ-пропускання досліджуваних зразків поглинання на вільних електронах не спостерігалось. Непряма оцінка концентрації вільних носіїв заряду в зразках ZnSe була проведена за величиною виміряного

питомого електричного опору, яка склала 10^{12} Ом·см, 10^8 Ом·см та 10^3 Ом·см відповідно для: чистого кристалу, легованого Al кристалу та кристалу, відпаленого в атмосфері парів Zn. Оптимальні болометричні характеристики були отримані для кристалу з питомим електроопору порядку 10^8 Ом·см.

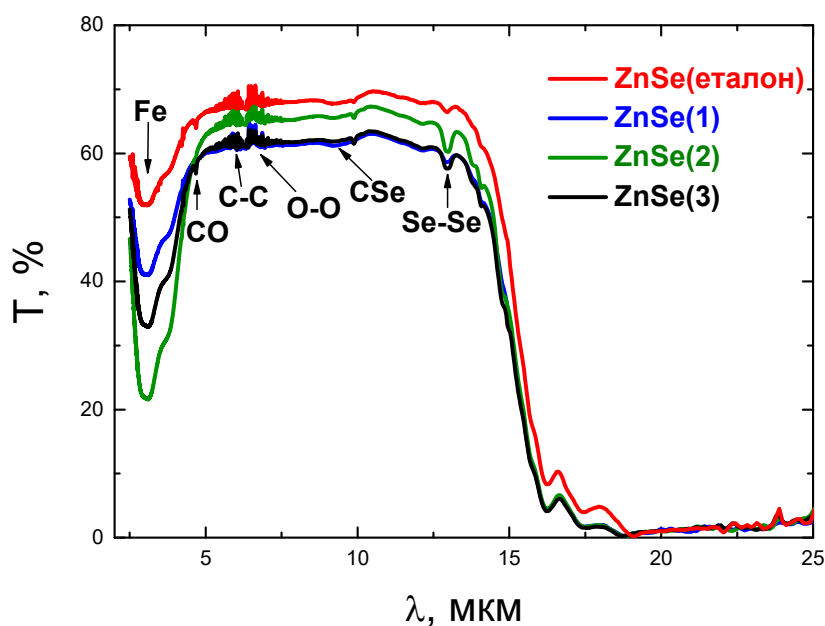
Про різні концентрації вільних носіїв якісно свідчать відмінності в діапазоні 5÷15 мкм ІЧ-області пропускання кристалів, продемонстровані на рис. 2.126 та в таблиці 2.8. Слід зазначити, що розрахунок концентрації дефектів, наведеної в таблиці 2.8, був зроблений на основі вимірів провідності (для дефектів V_{Zn} і Шотткі) та інтенсивності смуг оптичного поглинання (для домішкових молекул і комплексів) з використанням моделей і методів, описаних в [103, 104].

Нами було показано, що домішка заліза легко входить в підрешітку Zn (Fe^{2+} і Zn^{2+} мають близькі іонні радіуси) шляхом забруднення кристалу конструкційними матеріалами при вирощуванні з розплаву. Було доведено, що неконтрольована домішка заліза негативно впливає на болометричні характеристики кристалів ZnSe через характерні смуги поглинання в діапазоні 2,9÷3,9 мкм та сильне резонансне розсіювання фононів на іонах Fe^{2+} , що погіршує болометричний сигнал. За інтенсивністю цієї смуги поглинання були розраховані значення концентрації Fe для всіх кристалів та було встановлено, що для забезпечення задовільних болометричних характеристик гранична концентрація Fe в кристалі не повинна перевищувати 1 ppm.

Також домішкові дефекти, такі як сполуки вуглецю, кисню й селену, можуть впливати на болометричні характеристики ZnSe, а їх присутність в кристалі можна визначити по смугах коливального поглинання в ІЧ-спектрах. Слід зазначити, що селен може бути присутнім в кристалах ZnSe, вирощених з розплаву, у вигляді циклічних молекул складу Se_6 , Se_8 , Se_{12} , розчинених в кристалі.



а)



б)

Рисунок 5.12 – Спектри пропускання кристалів ZnSe ($\varnothing 50$ мм; $l=50$ мм) з різними типами дефектів та рівнем концентрації точкових дефектів у (а) видимому та (б) інфрачервоному діапазонах (домішкові дефекти та відповідні смуги поглинання в ІЧ області, позначені стрілками).

Ці молекули не осідають в окремій фазі, але присутні в кристалі у вигляді істинного розчину. Те ж саме стосується молекул CSe, CO, CC, OO. На рис. 5.12б наведені характерні для кристала ZnSe гармонійні частоти

атомних зв'язків [103] для основних домішкових дефектів: C-O – 2138 см^{-1} (4,68 мкм), C-C – 1641 см^{-1} (6,09 мкм), O-O – 1580 см^{-1} (6,33 мкм), C-Se – 1036 см^{-1} (9,65 мкм).

5.10 Випробування кристалів ZnSe в кріостаті при температурі 15 мК

Попередні випробування збагачених кристалів Zn^{82}Se в якості сцинтиляційних болометрів були проведені в кріогенній установці в підземній лабораторії Національної лабораторії Гран-Сассо (Італія). Кристали були зібрані в єдину матрицю з кріогенними детекторами світла (повний опис детектора див. в [105]). В таблиці 5.9 наведені основні параметри – роздільна здатність детекторів та світловий вихід сцинтиляційних болометрів, побудованих з використанням попередніх даних, отриманих для трьох кристалів Zn^{82}Se . Енергетичне розділення в області, що цікава для очікуваної події $0\nu\text{ПБР } ^{82}\text{Se}$, було однаковим серед трьох кристалів, що доводить відтворюваність болометричних характеристик. Очікується, що робочі характеристики кристалів будуть поліпшуватися при більш низькій базовій температурі кріогенного апарату [106. 107].

Таблиця 5.9 – Роздільна здатність детекторів та світловий вихід сцинтиляційних болометрів, виготовлених з трьох тестових кристалів Zn^{82}Se .

Зразок	Базове енергетичне розділення, кеВ FWHM	Роздільна здатність, кеВ FWHM	Світловий вихід (β/γ), кеВ/МеВ	Світловий вихід (α), кеВ/МеВ
$\text{Zn}^{82}\text{Se-1}$	7,0	$30,1 \pm 1,7$	5,2	14,1
$\text{Zn}^{82}\text{Se-2}$	14,1	$29,7 \pm 1,4$	3,3	9,1
$\text{Zn}^{82}\text{Se-3}$	18,6	$30,2 \pm 1,7$	4,6	13,7

Сцинтиляційне світло, яке випромінювалося кожним болометром Zn^{82}Se , вимірювали за допомогою двох криогенних Ge-детекторів світла [220], розташованих на верхній і нижній поверхнях циліндричних кристалів. Світловий вихід, який вимірювали двома детекторами після енергозапасання в 1 MeV, становив від 3,4 до 4,6 кеВ/МеВ для електронів та від 9,2 до 14,4 кеВ/МеВ для α -часток. Більш того, різниця значень часу висвічування світлових імпульсів, створюваних електронами та α -взаємодіями, дозволяє повністю відсіяти α -фон [108], що є важливим для підвищення вірогідності реєстрації корисного бета сигналу.

Таблиця 5.10 – Активність найбільш критичних ізотопів, що виміряна для трьох кристалів Zn^{82}Se , які підлягали криогенному тестуванню.

Ізотоп	Радіоактивність, мкБк/кг		
	$\text{Zn}^{82}\text{Se-1}$	$\text{Zn}^{82}\text{Se-2}$	$\text{Zn}^{82}\text{Se-3}$
^{232}Th	13 ± 4	13 ± 4	<5
^{228}Th	32 ± 7	30 ± 6	22 ± 4
^{238}U	17 ± 4	20 ± 5	<10
^{234}U й ^{226}Ra	42 ± 7	30 ± 6	23 ± 5
^{230}Th	18 ± 5	19 ± 5	17 ± 4
^{210}Pb	100 ± 11	250 ± 17	100 ± 12

Криогенний тест дозволив оцінити радіоактивні забруднення кристалічної булі з високою чутливістю. Активність найбільш небезпечних ізотопів представлена в табл. 5.10. Ці забруднення створюють фон в робочій енергетичній області на рівні $1 \cdot 10^{-3}$ відліків/кеВ/кг/рік, що відповідає експериментальним вимогам. Детальна інформація про результати криогенних випробувань наведена в [105].

5.11 Висновки до розділу 5

1. Встановлена трансформація смуг люмінесценції зв'язаних екситонів та дефектної люмінесценції при низьких температурах для кристалів ZnSe(Al) та ZnSe(Te) , а саме, при легуванні алюмінієм, структура точкових дефектів змінюється таким чином, що відбувається гасіння дефектної люмінесценції та передача енергії на крайову люмінесценцію; при легуванні телуrom, співвідношення інтенсивностей смуг крайової і дефектної люмінесценції змінюється на користь дефектної.
2. Визначено, що хід температурної залежності інтенсивності радіолюмінесценції та часу висвічування кристалу ZnSe(Al) кардинально відрізняється в двох діапазонах температур: низькотемпературному $4\div 160\text{ K}$ та високотемпературному $160\div 300\text{ K}$, що свідчить про різний склад центрів люмінесценції, а отже про різний механізм люмінесценції.
3. Розроблено метод газофазного синтезу особливо чистого Zn^{82}Se з елементарних компонентів для кріогенних 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 .
4. Показана можливість отримання кріогенних 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 фонових сигналів.

Викладені у розділі результати опубліковано у [5, 7].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В роботі розроблено технологічні засади отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних детектуючих систем рентгенівських комп'ютерних томографів та кріогенних 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 $(Al^{+}_{Zn}-V_{Zn}^{2-}-Zn_i^{*})$, 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 кріогенних 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 кріогенних 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 фононного сигналу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Chemical interaction in the ZnSe–ZnTe–Se–H₂–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 скінтіляційного кристала ZnSe(XSe) / Л.П. Гальчинецький, Б.В. Гриньов, К.О. Катрунов, **О.І. Лалаянц**, Т.В. Русакова, В.Д. Рижиков, В.І. Сілін, М.Г. Старжинський problems of atomic science and technology. 2008. № 5 Series: Nuclear Physics Investigations (50), p.189-193.
4. Interaction of hydrogen with lattice defects in ZnSe(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. 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 . Production of ⁸²Se enriched Zinc Selenide (ZnSe) crystals for the study of neutrinoless double beta decay// Journal of Crystal Growth 475 (2017) 158–170.

6. S.M. Galkin, O.G. Trubayeva, **O.I. Lalayants**, I.A. Rybalka, O.A. Shevchenko, K.Yu. Bryleva L.O. Golinka-Bezshyyko. Luminescent properties of $\text{ZnSxSe}(1-x)$ mixed crystals obtained by solid-phase synthesis and melt-growing// 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 $A^{II}B^{VI}$ / **О.І.Лалаянц**, В.С.Суздаль, Ю.М.Єпіфанов, 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 $A^{II}B^{VI}$ / **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), C30B29/10, G01T1/202, C30B29/46. 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 $\text{ZnSe}(\text{Te})$ 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. 87.
18. Optimization of heat conditions at growth of large ZnSe crystals by Brigman-Stockbarger method / **O.Lalaian**, 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.
19. В.Д.Рыжиков Атрощенко Л. В., Гринев Б. В., Рыжиков В. Д. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. – К.: Наукова думка, 1998. – С. 310.
20. Advances in Computed Tomography and Digital Mammography/Rubin Deych and Sorin Marcovici, // ISMART, November 18, 2008, Kharkiv.
21. Блинов Н.Н. Цифровые преобразователи изображения для
22. медицинской радиологии / Н.Н. Блинов, Ю.В. Варшавский, М.И. Зеликман // Компьютерные технологии в медицине. – 1997. – №3. – С. 19-23.
23. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. / [Морозова Н. К., Кузнецов В. А., Рыжиков В. Д. и др.] – М.: Наука, 1992. – 96 с.
24. Elliott S. R. Recent progress in double beta decay mod / S. R.Elliott // Phys. Lett. A. 2012. V. 27. P. 1230009.
25. Оптические свойства полупроводников. / [Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В. и др.] – Киев: Наукова думка, 1987. – 607 с.
26. Физика и химия соединений A^2B^6 / Под ред. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.

27. Недеогло Д. Д., Симашкевич А. В. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. /Недеогло Д. Д., Симашкевич А. В. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 150 с.
28. Марковский Л. Я. О фотолюминесценции селенида цинка /Марковский Л. Я., Миронов И. А., Рыжкин Ю. С.// Оптика и спектроскопия. – 1969. – №1 (27). – С. 167-169.
29. Новиков Б. В. Люминесценция связанных экситонных комплексов в ZnSe /Новиков Б. В., Иванов Г. И., Недеогло Д. Д., Талалаев В. Г. // ФТП. – 1981. – №9 (23). – С. 2693-2699.
30. Photoluminescence spectra of oxygen-doped ZnSe grown by molecular-beam epitaxy/Akimoto K., Miyajima T., Mori Y. // Phys. Rev. B. – 1989. –№5 (39). – P. 3138-3144.
31. Investigation of donor-acceptor pair luminescence from ZnSe:N epilayers / Moldovan M., Myers T. H., Giles N. C.// J. Appl. Phys. – 1998. – №10 (84). – P. 5743-5749.
32. Исследование центров люминесценции, связанных присутствию меди и кислорода в ZnSe / Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В. и др. // ФТП. – 2001. – №1 (35). – С. 25-33.
33. Исследование влияния кислорода на спектры катодолюминесценции и ширину запрещенной зоны $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ / Морозова Н. К., Каретников И. А., Мидерос Д. А. и др.// ФТП. – 2006. – №10 (40). – С. 1185-1191.
34. Сцинтилляторы на основе соединений АІІВІ. Получение, свойства и особенности применения. / [Старжинский Н. Г., Гринев Б. В., Гальчинецкий Л. П. и др.] – Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. – 296 с.
35. The LUCIFER Project: Achievements and Near Future Prospects / J. W. Beeman, F. Bellini, P. Benetti, L. Cardani [et al.] // J. Low Temp. Phys. 2016. V. 184. P. 852–858.

36. Scintillating bolometers for double beta decay search /Gironi L.// Nucl. Instr. Meth. A. 2010. V.617. P. 478–481.
37. Low temperature scintillation in ZnSe crystals / I. Dafinei, M. Fasoli, F. Ferroni, E. Mihokova [et al.] //IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010.V. 57, №3. P. 1470–1474.
38. Морозова Н. К. Сульфид цинка: Получение и оптические свойства. /Морозова Н. К., Кузнецов В. А. – М.: Наука, 1980. – 200 с.
39. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals / V. Ryzhikov, B. Grinyov, S. Galkin, N. Starzhinskiy [et al.] // J. Cryst. Growth. 2013. V.364. P. 111–117.
40. Физика соединений A^2B^6 / Под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейкмана. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1986. – 320 с.
41. Дозовая зависимость интенсивности зеленой люминесценции монокристаллов сульфида кадмия при облучении электронами с $E = 1,2$ МэВ/Давидюк Г. Е., Богданюк Н. С., Шаварова А. П. // ФТП. – 1994. – №11 (28). – С. 2056-2061.
42. Электронно-дырочная жидкость в монокристаллах ZnSe /Балтрамеюнас Р., Куокшис Э.// ЖЭТФ. – 1980. – № 4 (79). – С. 1315-1321.
43. Влияние контролируемого изменения собственных точечных дефектов и кислорода на оптические свойства CdS /Морозова Н. К., Морозов А. В., Каретников И. А. и др.// ФТП. – 1994. - №10 (28). – С. 1699-1713.
44. Luminescence and nonlinear spectroscopy of recombination center in ZnSe:Te crystals / R. Baltramiejunas, V. Ryzhikov, V. Gavryushin, A. Kazlauskas [et al.] // J. Lumin. 1992. 52. P. 71–81.
45. Centers of radiative and nonradiative recombination in isoelectronically doped ZnSe:Te crystals / R. Baltramiejunas, V. Ryzhikov, G. Raciukaitis, V. Gavryushin [et al.] // Phys. B Condens. Matter. 1993. V. 185. P. 245–249.
46. Luminescence dynamics in ZnSeTe scintillators / V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, L. Gal'chinetskii [et al.] // J. Lumin. 2003. 101. P. 45–53.

47. Bright Semiconductor Scintillator for High Resolution X-Ray Imaging / V. V. Nagarkar, V. Gaysinskiy, O. E. Ovechkina, S. Miller [et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010. V. 57. P. 923–930.
48. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures /Mikhailik V. B., Kraus H.// Phys. Stat. Sol. B. 2010. V. 247, issue 7. P. 1583–1599.
49. Characterization of ZnSe scintillating bolometers for Double Beta Decay / C. Arnaboldi, S. Capelli, O. Cremonesi, L. Gironi [et al.] // Astropart. Phys. 2011. V. 34, issue 6. P. 344–353.
50. Review of direct searches for dark matter and the role of inorganic scintillators / Stefano Pirro. // IEEE Trans Nucl. Sci. 2016. V.63, 2. P. 528–530.
51. A review of the bulk growth of high band gap II-VI compounds /Fitzpatrick B.J.// J. Crystal Growth. - 1988. - Vol.86, №1. - P. 106-110.
52. Vapour growth and doping of ZnSe single crystals / Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Nasibov A.S., Shapkin P.V.// J. Crystal Growth. - 1999. - Vol.197. - P. 449-454.
53. Отримання ZnSe методом самопоширюваного високотемпературного синтезу / С.В. Козицький, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук. // ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО Т. 4, № 2 (2003) С. 229-233.
54. Выращивание кристаллов селенида цинка из расплава, полученного путем синтеза компонентов /Дубенский К.К., Соколов В.А., Ананьин Г.А.// Оптико-механ. пром-сть. - 1969. - №2. - С. 30-33.
55. Formation of defects in zinc selenide crystals grown from the melt under argon pressure / Kikuma I. and Furukoshi M. // J. Crystal Growth. - 1978. - Vol.44. - P. 467-472.
56. Growth by solid phase recrystallization and assessment of large ZnSe crystals of high purity and structural perfection /Triboulet R., Nday J.-O., Tromson-Carli A., Lemasson P., Morfain C., Neu G.// J. Crystal Growth. - 1996. - Vol.159. - P. 156-160.

57. Growth and properties of ZnSe crystals by a modified Bridgman method / Kikuma I., Matsuo M., Komuro T. // Japanese J. Appl. Phys. - 1991. - Vol.30, №11A. - P. 2718-2722.
58. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко.// Вестник Московского Университета. Химия 2008, том 49, № 6, стр. 363-388.
59. Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe.
60. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений. /М.А.Порай-Кошиц М.: Высшая школа, 1989. 192 с.
61. . Edge emission in zinc selenide single crystals / Reynolds D. C., Pedrotti L. S., Larson O. W // J. Appl. Phys. – 1961. – №10 (32). – P. 2250-2254.
62. Pair spectra and “edge emission” in zinc selenide / Dean P. J., Merz J. L. // Phys. Rev. – 1969. – №3 (178). – P. 1310-1318.
63. Пека Г. П. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов./, Коваленко В. Ф., Куценко В. Н. – Киев: Техника, 1986. – 152 с.
64. . Управление толщиной безэкситонного поверхностного слоя в кристаллах ZnSe / Новиков Б. В., Ронмишер Г. В., Талалаев В. Г // ФТП. – 1979. – №3 (21). – С. 822-877.
65. Роль фоновых примесей О и Си в оптике кристаллов ZnSe с позиции теории непересекающихся зон / Морозова Н. К., Мидерос Д. А., Гаврищук Е. М. и др.// ФТП. – 2008. – №2 (42). – С. 131-135.
66. Исследование спектров фотолюминесценции монокристаллов ZnSe, легированных Al / Ваксман Ю. Ф., Малушин Н. В., Сердюк В. В.// ЖПС. – 1976. – №5 (25). – С. 832-835.
67. Luminescence in highly conductive *n*-type ZnSe / Bouley I. C., Blanconnier P., Herman A. et al. // J.Appl.Phys. – 1975. – №8 (46). – P. 3549-3555.

68. . Структура центров и механизмы высокотемпературного голубого излучения селенида цинка / Иванова Г. Н., Касиян В. А., Недеогло Н. Д. и др.// ФТП. – 1998. – №2 (32). – С. 178-181.
69. Alignment of isovalent impurity levels: Oxygen impurity in II-VI semiconductors / Jingbo Li, Su-Huai Wei.// Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73, 041201(R). – P. 1-4.
70. . Photoluminescence and stimulated emission of ZnSe and ZnSe:N epilayers grown by MOVPE using nitrogen as carrier gas. / Gurskii A. L., Lutsenko E. V., Kulak I. I. et. al.// Proc. Int. Symp. on Blue Lasers and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan. – 1996. – P. 194-197.
71. Photoluminescence, cathodoluminescence and stimulated emission of MOVPE-grown epilayers and heterostructures based on ZnSSe and ZnMgSSe compounds / Gurskii A. L., Lutsenko E. V., Yablonskii G. P. et al. // Cryst. Res. and Technol. – 1996. – V. 31. – P. 705-708.
72. Характеристика полос люминесценции ZnS(O) и ZnSe(O) с позиций теории антипересекающихся зон / Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Лисицын В.М., Каретников И.А. // “Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах”. М.: МЭИ. С. 146-150 (2008).
73. Исследование влияния кислорода на спектры катодолуминесценции и ширину запрещенной зоны $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ / Морозова Н.К., Каретников И.А., Мидерос Д.А., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б. // ФТП. Т. 40, № 10. С. 1185-1191 (2006).
74. Катодолуминесценция кристаллов ZnSe(Bi):Al / Вавилов В. С., Клюканов А. А., Сушкевич К. Д. и др. // ФТТ. – 1997. – №9 (39). – С. 1526-1531.
75. Effect of annealing in zinc vapors on charge trapping properties of ZnSe, ZnSe(Te) and ZnSe(Al) scintillation crystals: Revealing the mechanisms by DFT computational studies / Hizhnyi, Y.A., Nedilko, S.G., Borysiuk,

- V.I., Galkin S.M. Tupitsyna, I.A., Klyui, N.I. //Optical Materials, 2019, 97, 109402.
76. Матрично-топологический метод математического и компьютерного моделирования температурных полей в электронных модулях: программный комплекс STF-ELECTRONMOD / Мадера А.Г., Кандалов П.И. // Программные продукты и системы. – 2012. – № 4. – С. 34
 77. . Interval analysis: theory and applications /Alefeld G., Mayer G // J. Comput. Appl. Math. – 2000. – Vol. 121. – P.421–464.
 78. On the approximate solution on nondeterministic heat and mass transport problems /Georgiadis J.G. // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1991. – Vol. 33, № 8. – P. 2099–2105.
 79. Statistical thermal design for computer electronics / Keller C.J., Antonetti V.W. // Electronic Packaging and Production. –1979. – Vol. 19. – №3. – P. 55–62
 80. The development of flexible scintillation panels based on chalcogenide and oxide phosphors for advanced x-ray scanners and tomographs. / Galkin, S.M., Rybalka, I.A., Tupitsyna, I.A., Zvereva, V.S., Litichevskiy, V.A. //Science and Innovation, 2016, 12(6), pp. 37–45
 81. Elliott S. R. Recent progress in double beta decay mod // Phys. Lett. A. 2012. V. 27. P. 1230009.
 82. Low temperature scintillation in ZnSe crystals / I. Dafinei, M. Fasoli, F. Ferroni, E. Mihokova et al.//IEEE Trans. Nucl. Sci. 2010.V. 57, №3. P. 1470–1474.
 83. A new $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ scintillator: luminescence mechanism / Ryzhikov V. D., Silin V. I., Starzhinsky N. G. // Nucl. Tracks Radiat. Meas. 1993. V.21, №1. P. 53–54.
 84. Oscillatory regularity of charge carrier trap energy spectra in ZnSe single crystals / V. Degoda, A. Gumenjuk, N. Pavlova, A. Sofienko // Acta Phys. Polonica A. 2016. V. 129, №3. P. 304–309.

85. Zinc vacancy-associated defects and donor-acceptor recombination in ZnSe / D. J. Dunstan, J. E. Nichols, B. C. Cavenett, J. J. Davies // J. Phys. C Solid State Phys. 1980. V.13. P. 6409–6419.
86. Spectral structure of the X-ray stimulated phosphorescence of monocrystalline ZnSe / Ya. Degoda, N. Yu. Pavlova, G. P. Podust, A. O. Sofienko // Physica B. 2015. 465. P. 1–6.
87. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis / Okada H., Kawanaka T., Ohmoto S. // J. Cryst. Growth. 1996. 165. P. 31–36.
88. The Se-Zn (Selenium-Zinc) system / Sharma R. C., Chang Y. A. // J. Phase Equilibria. 1996. V. 17, №2. P. 156–160.
89. Phase transition in zinc selenide crystals / P. Kulakov, V. D. Kulakovskii, I. B. Savchenko, A.V. Fadeev // Sov. Phys.-Solid State. 1976. V. 18, №3. P. 526–527.
90. Direct observation of the 3C-2H transformation in ZnSe by high-temperature x-ray diffraction / Kikuma I., Furukoshi M. // J. Cryst. Growth. 1985. V. 71. P. 136–140.
91. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures /Mikhailik V. B., Kraus H.// Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247, № 7. P. 1583–1599.
92. Development of crystal scintillators from enriched isotopes for double b decay experiments /Danevich F. A.// IEEE Trans. Nucl. Sci. 2012. V. 59, №5. P.2207.
93. LUCIFER: A new technique for double beta decay /Ferroni F. // Il nuovo cimento. 2010. Vol. 33 C, N. 5. P. 10696-11702.
94. Current status and future perspectives of the LUCIFER experiment / J. W. Beeman, F. Bellini, P. Benetti, L. Cardani // Adv. High Energy Phys. 2013. V. 15. Article ID 237973.
95. Effect of tellurium doping on the structural perfection of ZnSe / L. V. Atroshchenko, E. F. Voronkin, S. N. Galkin, A. I. Lalayants [et al.] // Inorg. Mater. 2004. V. 40, № 6. P. 563–566.

96. Growth and properties of ZnSe crystals by a modified bridgman method / Kikuma I., Matsuo M., Komuro T.// Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V.30, Part 1, № 11A.
97. Structural perfection of ZnSe crystals grown by travelling heater method / Dohnke, Mühlberg M., Neumann W.// Cryst. Res. Technol. 1997. 32, № 8. P. 1115–1124.
98. Cosmogenic radionuclides in metals as indicator for sea level exposure history /Laubenstein M., Heusser G. // Appl. Radiat. Isot. 2009. V. 67, № 5. P. 750–754.
99. Synthesis of ^{82}Se enriched ZnSe for double beta decay experiments / Benetti P. // in: Proceedings SPLG-2012, 12th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, France Paris, June 4–8. 2012. P. 38–43.
100. Enriched isotopes for double beta decays experiments: ^{82}Se and Lucifer / Benetti P.// Procs. SPLG-2012, in: 12th International Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases, Paris, France, June 4-8. 2012. P. 34–37
101. Effect of Te on the self-activated emission of ZnSe /Morozova N. K., Mideros D. A.// Semiconductors. 2008. 42. P. 1499–1502.
102. . Multiple photon counting technique for detection and analysis of slow scintillation processes /Kraus H., Mikhailik V. B., Wahl D// Rad. Meas. 2007. V. 42. P. 921–924.
103. Damage studies in cubic ZnSe single crystals grown from melt / I. Ursu, L. C. Nistor, V. S. Teodorescu, S. V. Nistor et al. // Appl. Phys. A. 1989. V. 48. P. 451–456.
104. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / Nakamoto K.// Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, Part B, 6th Edition. 2009. ISBN: 978-0-471-74493-1.
105. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped ZnSe: Te crystals / R. Baltramiejūnas, V. D. Ryzhikov, V. Gavryushin, A. Kazlauskas et al.// J. Lumin. 1992. 52. P. 71–81.

106. First array of enriched Zn^{82}Se bolometers to search for double beta decay / L. Cardani, D. R. Artusa, A. Balzoni, J. W. Beeman et al. // Eur. Phys. J. C. 2016. V. 76. P. 364.
107. Characterization of bolometric light detectors for rare event searches /Beeman J. W.// JINST. 2013. V. 8. P. 07021.
108. Performances of a large mass ZnSe bolometer to search for rare events / J W Beemana, F Bellinib, L Cardanib, N Casali et al.// JINST. 2013. V. 8. P. 05021.
109. Double-beta decay investigation with highly pure enriched ^{82}Se for the LUCIFER experiment /J. W. Beeman, F. Bellini, P. Benetti, L. Cardani et al. // Eur. Phys. J. C. 2015. V. 75. P. 591–602.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Лабораторна методика вирощування монокристалічного селеніду цинку
(ZnSe)

ЗАТВЕРДЖЕНО

Директор
Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України

Б. В. Гриньов
«15» березня 2021 р.

ЛАБОРАТОРНА МЕТОДИКА № 1:2021
ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО
СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ ZnSe

Інститут сцинтиляційних матеріалів
Національної академії наук України

РОЗРОБЛЕНО
Мол. наук. співр.
ІСМА НАН України

О. О. Сосницька
«11» березня 2021 р.

Чинна до 2026 р.
Харків

ЗМІСТ

1	Загальна характеристика.....	3
2	Характеристика продукції, що випускається	3
3	Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів.....	4
4	Опис технологічного процесу.....	5
5	Щорічні норми витрат всіх видів сировини та матеріалів.....	10
6	Норми технологічного процесу	11
7	Перелік обов'язкових інструкцій.....	12
8	Специфікація основного технологічного обладнання	13
9	Безпечна експлуатація	14
10	Вимоги безпеки та індивідуальні засоби захисту.....	15
11	Правила зберігання і транспортування вхідної сировини та кінцевого продукту.....	17
12	Відходи, стічні води і викиди в атмосферу.....	18
13	Перелік нормативних документів, на які є посилання.....	19

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Назва методики: «Вирощування монокристалів селеніду цинку ZnSe».

Організація - розробник лабораторної методики: Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України.

Тривалість одержання однієї булі монокристалічного ZnSe складає 146 год. 43 хв.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЩО ВИПУСКАЄТЬСЯ

2.1 Найменування продукту

Монокристалічний селенід цинку.

Хімічна формула: ZnSe.

2.2 Технічні вимоги

Зовнішній вигляд – світло-жовта тверда сполука ZnSe.

2.3 Основні фізико-хімічні властивості

Таблиця 1 – Фізико - хімічні властивості ZnSe.

Назва властивості (константа) та одиниця вимірювання	Значення фізичної величини з граничними відхиленнями	Джерело інформації
Температура плавлення, °C	1525	Сцинтилляторы на основе соединений A ^{II} B ^{IV} . Получение, свойства и особенности применения / Н. Г. Старжинский, Б. В. Гринев, Л. П. Гальчинецкий, В. Д. Рыжиков. Харьков : «Институт монокристаллов», 2007. 296 с.
Щільність при 300К, г/см ³	5,27	
Кристалічна структура	Кубічна	
Розчинність у воді	Нерозчинний	
Взаємодія з мінеральними кислотами	Реагує з утворенням селеноводня	
Взаємодія з киснем	Окислюється з утворенням відповідних оксидів	
Розкладання при високій температурі	В газовій фазі оборотно розпадається на цинк та селен	
Питомий опір, Ом·см	10 ¹²	
Ширина забороненої зони при 298 К, еВ	2,7	

2.4 Галузь застосування

Монокристалічний селенід цинку використовують для виготовлення оптичних окон, лінз, призм та дзеркал, зокрема для ІЧ – техніки. ZnSe також використовують для виготовлення фокусуючої та прохідної оптики в системах CO₂ лазерів високої потужності. Монокристалічний селенід цинка використовують як сцинтиляційний елемент для детекторів, сцинтиляційний монокристал використовують у приладах низькофонової ядерної спектроскопії.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ВХІДНОЇ СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ ТА НАПІВПРОДУКТІВ

Таблиця 2. – Характеристика вхідної сировини та матеріалів

№ п/п	Назва та хімічна формула сировини, матеріалів	Позначення та (або) назва нормативного документа, якому повинні відповідати сировина, матеріали, напівпродукти	Показники, обов'язкові для перевірки (назва і одиниці вимірювання)	Норми показників, що регламентуються з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
1	ZnSe (CVD)	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Зовнішній вигляд	полікристалічні пластини цілі або расколоті світло-жовтого кольору
			Приймається згідно паспорта виробника	
3	Газ Аргон «ОСЧ»	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Зовнішній вигляд балона	Балон сірого кольору, має напис зеленого кольору «Аргон»
			Тиск Ar	Не менше 15 Мпа
5	Тигель графітовий	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Цілісність тигелю	Відсутність тріщин
6	Спирт ізопропіловий CH ₃ CH(OH)CH ₃	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
			Приймається згідно паспорта виробника	
7	Вода дистильована	ДСТУ ISO 3696	Приймається згідно паспорта виробника	У відповідності з ДСТУ

1	2	3	4	5
8	Резина «ТМКЛ»	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Приймається згідно паспорта виробника	
9	Тканина бавовняна	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Приймається згідно паспорта виробника	
10	Рукавички латексні	ДСТУ EN ISO 374-1	Приймається згідно паспорта виробника	У відповідності з ДСТУ
11	Зважувальний контейнер пластиковий	Виготовлений згідно відповідної технічної документації	Приймається згідно паспорта виробника	

4.ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Технологічний процес отримання монокристалічного ZnSe складається з наступних стадій:

1. Підготовка шихти.
2. Підготування тиглів.
3. Вирощування монокристалічного ZnSe.
4. Витягування кристалічної булі з тигля.
5. Контроль якості булі монокристалічного ZnSe.

4.1. Підготовка шихти

Для вирощування однієї булі монокристалічного ZnSe в тиглі з розмірами 32 x 200 мм необхідно 230 ± 10 г шихти.

Шихтою для вирощування монокристалічного ZnSe є відходи оптичного виробництва селеніда цинка, який отримують методом хімічного осадження з газової фази (CVD). Відходи являють собою полікристалічні пластини цілі або расколоти на частини, із вмістом основної речовини ZnSe > 99,99%, упаковані в поліетиленові пакети.

На лабораторних вагах зважують 300 г шихти ZnSe (CVD). Для цього, відповідно до інструкції з експлуатації вагів, спочатку зважують пластиковий

зважувальний контейнер і натискають кнопку обнулення, на екрані вагів з'являться нульові показання. З поліетиленового пакета з ZnSe (CVD) пластиковою ложкою накладають в зважувальний контейнер необхідну кількість шихти.

Шихту ZnSe (CVD) роздрібнюють у електро-механічному млині - ступці RM 200. Основні елементи керування та складові подрібнення електро-механічного млина – ступки RM 200 представлені на рисунку 1.

Згідно керівництва по експлуатації, підключають та настроюють електро - механічний млин - ступку RM 200. Відчиняють та підіймають захисний кожух 1, пересипають зважену шихту CVD у ступку 2 (рис. 1).

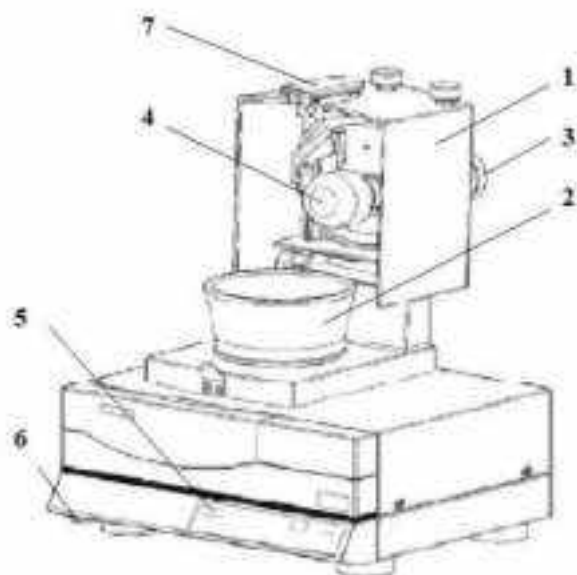


Рис.1 Електричний млин - ступка RM 200

Захисний кожух опускають та закріплюють замком 7, включають живлення за допомогою перемикача 6 « ВКЛ. / ВИКЛ. » та запускають RM 200.

Індикатор навантаження (Load Control) 5 повинен показувати 2 - 4 зелених світлодіодних індикатори. Натискаючи на клавіші « + / - », встановлюють час подрібнення 5хв., натискають клавішу

«START» та подрібнюють шихту CVD. Після закінчення часу подрібнення млин зупиняється автоматично. Далі відчиняють замок 7, піднімають захисний кожух, знімають та звільняють ступку. Необхідно отримати розмел з розміром часток CVD 1 – 2 мм.

Необхідну фракцію отримують завдяки просіюванню розмеленого порошку CVD через лабораторні сита, які являють собою збірку з декількох сит, піддона та кришки. Збирають колону сит з розміром комірок 2,5 мм, 1мм та устанавлюють їх на піддон. Розмел зі ступки висипають на

підготовлені сита, закривають кришкою та роблять зворотно - поступальні коливання, просіюючи порошок. Частки розмолу розміром менше 2,5 мм просипаються через верхнє сито, на другому ситі лишається порошок з розміром часток від 2,49 до 1 мм, порошок з розміром часток меншим за 1 мм просипається на піддон. Крупний порошок з верхнього сита повторно розмелюють 1 хв. Порошок з піддону зсипають у поліетиленовий пакет, маркирують та відкладають для використання в інших роботах.

Подрібнену та просіяну шихту зсипають у поліетиленовий пакет з застібкою, зважують на лабораторних вагах та записують вагу в робочий журнал.

4.2. Підготовка тиглів

Вирощування кристалів проводиться в графітовому тиглі діаметром 32 мм і довжиною 200 мм з кришкою, яка загвінчується. Новий тигель, який поступив з токарної обробки, необхідно промити ізопропіловим спиртом для видалення графітового пилу та сторонніх часток. Операцію промивки проводять у витяжній шафі. У тигель заливають 50 – 100 мл ізопропілового спирту, закривають кришку, перегортають тигель вгору та вниз декілька разів. Відчиняють кришку та зливають забруднений спирт у ємність для відходів ізопропілового спирту. Заливають нову порцію спирту та повторюють цю операцію ще два рази. Ємність із зливами ізопропілового спирту знаходиться у витяжній шафі. Коли вона повністю заповнюється, зливи фільтрують та повторно використовують.

Промиті тиглі сушать на повітрі протягом години. Можливе багатократне використання графітового тигля (до 50 разів за відсутністю тріщин та сколів). Перед повторним використанням тигель і кришку промиванню не підлягають.

4.3. Вирощування монокристалів ZnSe.

Зважують 230 ± 10 г підготовленої шихти на лабораторних вагах. Для цього, відповідно до інструкції з експлуатації вагів, спочатку зважують пластиковий зважувальний контейнер і натискають кнопку обнулення, на

екрані вагів з'являться нульові показання. З поліетиленового пакета з подрібненою та присіяною шихтою ZnSe (CVD) пластиковою ложкою накладають в зважувальний контейнер необхідну кількість шихти. Пересипають її у тигель, тигель загвинчують кришкою.

На рисунку 2 представлена схема установки для вирощування монокристалічного селеніду цинку.

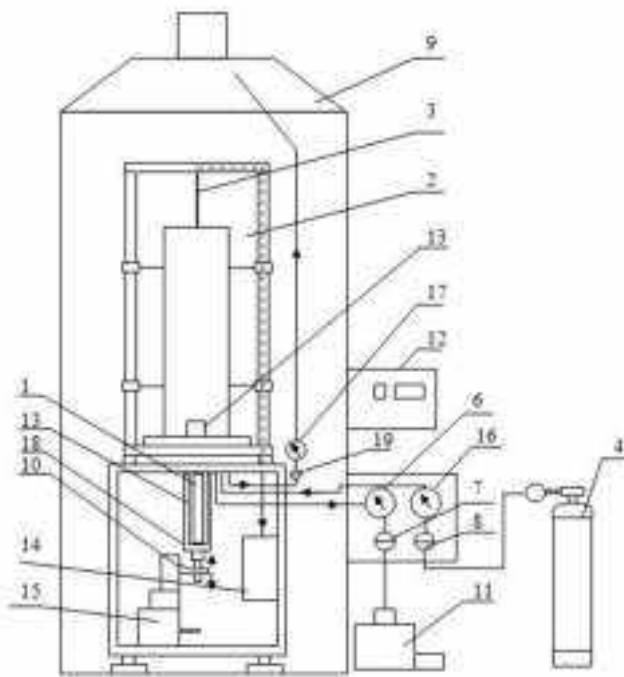


Рис. 2. Схема установки для вирощування монокристалічного ZnSe.

1 – графітовий тигель, 2 – камера, 3 – сталевий дріт, 4 – балон з Ar, 5 – редуктор, 6 – моновакууметр, 7, 8 – вентилі, 9 – втяжна шафа, 10 – каретка, 11 – форвакуумна помпа, 12 – щит керування, 13 – тиглеутримувач, 14 – механізм підйому камери, 15 – механізм опускання тигля, 16, 17 – манометр, 18 – утримуюча деталь пічі з герметизуючою гайкою..

Підготовлений тигель з шихтою 1 розміщують у тиглеутримувач 13. Потім тиглеутримувач разом із тиглем розташовують у нижній частині ростової установки (пічі) 18, яку герметизують гайкою до верхньої закріпленої частини.

Камеру пічі вакуумують за допомогою форвакуумної помпи 11 до тиску 6,7 Па: відкривають вентиль 7 та вмикають живлення помпи перемикачем 11 «насос» на щиті керування, (рис. 3), перекривають вентиль 7 та через 5 хв. фіксують зміну положення стрілки моновакууметра 6. Допускається підвищення тиску за цей час не більше ніж на $2 \cdot 10^3$ Па. Відкривають

спочатку редуктор балона з Ar 4, а потім вентиль 8, в камеру пічі напускають аргон до тиску 1 МПа, закривають вентиль 8 та редуктор балона 4. Тиск аргона контролюють манометром 16.

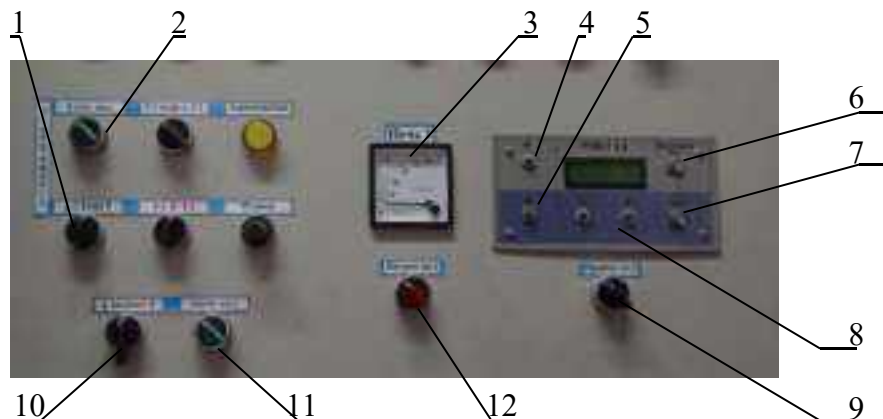


Рис. 3. Фото щита керування установкою для вирощування монокристалічного ZnSe.

1 – «Стоп», 2 – «Сеть вкл.», 3 – датчик температури, 4 – «Р», 5 – «Q», 6 – «Программа вкл.», 7 – «Авт.», 8 – «+ / -», 9 – «Прибор вкл.», 10 – «Колпак», 11 – «Насос вкл.», 12 – «Нагрев вкл.».

На щиті керування (рис. 3) вмикають живлення. Встановлюють перемикач 9 «Прибор вкл.» у включене положення; на екрані з'являються нулі. Перемикають тумблер 6 «Программа вкл.» у включене положення (догори); натискають кнопку 4 «Р», вибирають необхідну програму - P1; перемикають тумблер автоматичного режиму 7 «Авт.» у включене положення (догори). Вирощування монокристалічного селеніду цинку в даному процесі проходить в автоматичному режимі.

Згідно з керівництвом з експлуатації щита керування (рис. 3), перевіряють додаткові контрольні дані температури та швидкості процесу вирощування натискаючи кнопки 8 «+/-» на щиті керування. Необхідно, щоб були встановлені наступні дані: «ростова» температура 1600°C, температура оплавлення 1650°C, швидкість протяжки тиглю 100 мм/год, час вирощування 120 год. Запускають автоматичний режим керування температурою пічі (перемикач 2 «сеть вкл.» рис. 3).

Автоматичний режим складається з наступних стадій: 1) нагрівання пічі протягом 3 год. до досягнення «ростової» температури ($\approx 1570 - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), тигель знаходиться у нижньому положенні; 2) температура пічі підіймається до температури оплавлення ($\approx 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$), тигель підіймається у верхнє положення та знаходиться там протягом 30 хв. для стабілізації температури, тиск в пічі підвищується до 3 МПа; 3) протяжка тигля вниз із швидкістю 100 мм/год протягом 2 год.; 4) зниження температури до «ростової» протягом 30 хв., тигель підіймається у верхнє положення, знижується тиск до 1,8 – 2,0 Мпа; 5) рост монокристала протягом 120 год., швидкість вирощування встановлюється $\leq 0,5\text{ мм / год}$; 6) каретка 10 (рис. 2) опускається в нижнє положення протяжка зупиняється автоматично, живлення пічі, згідно програми, поступово знижується та автоматично вимикається; 7) зниження температури пічі до кімнатної протягом 12 год.

По завершенні процесу відкривають вентиль 19, випускають аргон у вентиляційну систему та скидають тиск у пічі до атмосферного (0,1 МПа). Тиск перевіряють за манометром 17, закривають вентиль 19. В розгерметизованій пічі розгвинчують герметизуючу гайку, витягають тиглеутримувач разом із тиглем та виймають тигель з монокристалічною булею.

4.4. Витягування кристалічної булі з тигля.

Булю з тигля виймають у витяжній шафі. Вигвинчують кришку тигля, тигель перевертають конусною частиною догори, підкладають товстий лист резини та при обережному постукуванні тигля домагаються випадання булі з тигля.

4.5. Контроль якості булі монокристалічного ZnSe.

Булю ZnSe зважують на лабораторних вагах - відповідно до інструкції з експлуатації вагів, спочатку зважують пластиковий зважувальний контейнер, натискають кнопку обнулення, на екрані вагів з'являться нульові показання; в контейнер кладуть булю та отримують на екрані вагу.

Далі візуально, шляхом проглядання у проходящому світлі від лампи розжарювання потужністю 100 Вт, оцінюють границі «робочої» частини булі. За допомогою простого олівця роблять розмітку, розділяючи світлу прозору центральну, носову та хвостову непрозорі частини булі, які мають темний колір, включення та не пригодні для подальшого використання. Розмічену бульо поміщують у поліетиленовий пакет, в який вкладають етикетку з указанням маси булі, номера та дати її вирощування. Дані також записують в робочий журнал.

5 ЩОРІЧНІ НОРМИ ВИТРАТ ВСІХ ВИДІВ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

Таблиця 3 – Норми витрат сировини та матеріалів на одну бульо (200 г) ZnSe

Назва сировини, матеріалів, енергоресурсів	Найменування показників та одиниця вимірювання	Норми витрат
1	2	3
ZnSe (CVD)	Маса, г	230
Газ аргон	Об'єм, мл	4500
Графітовий тигель	Кількість, шт	1 (на 50 вирощувань)
Спирт ізопропіловий	Об'єм, мл	500
Вода дистильована	Об'єм, мл	500
Тканина бавовняна	Довжина, см	20
Резина «ТМКЛ»	Лист, см ²	1000
Зважувальний контейнер	Кількість, шт	1
Зіп-пакети 15 x 20 мм	Кількість, шт	5
Респіратор типу «Пелюстка»	Кількість, шт	1

6 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Таблиця 4 – Стадії технологічного процесу вирощування монокристалічного ZnSe

Найменування стадій технологічного процесу	Найменування параметру і одиниця вимірювання	Номінальне знач. з допустимими відхиленнями / діапазон реґ-вання	Межі допустимих значень параметрів
1	2	3	4
Підготовка шихти			
зважування шихти CVD	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
подрібнення шихти CVD	Час, хв	25 ± 2	Від 23 до 27
порсіювання шихти CVD	Час, хв	15 ± 2	Від 13 до 17
	розмір часток, мм	$1 + 1$	Від 1 до 2
зважування шихти CVD	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
Підготовка тигля			
промивання та сушка тигля	Час, хв	70 ± 2	Від 68 до 72
зважування шихти	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
завантаження тигля	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
Вирощування ZnSe			
Загрузка пічі	Час, хв	25 ± 5	Від 20 до 30
Відкачування повітря	Час, хв	$90 + 30$	Від 90 до 120
Заповнення камери Ar	Тиск, Па	$1 \cdot 10^6 \pm 0,1$	Від $0,9 \cdot 10^6$ до $1,1 \cdot 10^6$
	Час, хв	6 ± 1	Від 5 до 7
Розігрів пічі	Температура, °C	1587 ± 15	Від 1570 до 1600
	Час, хв	180 ± 10	Від 170 до 190
Підйом тигля	Температура, °C	1650 ± 10	Від 1640 до 1660
	Час, хв	30 ± 10	Від 20 до 40
Протяжка тигля	Швидкість, мм/год	100 ± 2	Від 98 до 102
	Час, хв	60 ± 10	Від 50 до 70

1	2	3	4
Підйом тигля	Температура, °C	1587 ± 15	Від 1570 до 1600
	Час, хв	180 ± 10	Від 170 до 191
	Тиск, МПа	1,9 ± 10	Від 1,8 до 2,0
Протяжка тигля	Швидкість, мм/год	0,5 – 0,1	Від 0,4 до 0,5
	Час, хв	7200 ± 15	Від 7185 до 7215
Охолодження пічі	Час, хв	660 ± 60	Від 600 до 720
Розгрузка печі	Час, хв	25 ± 5	Від 20 до 30
Витягування булі з тиглю	Час, хв	20 ± 5	Від 15 до 25
Контроль якості булі			
Зважування булі	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
Розмічування робочої частини булі	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7
Пакування булі	Час, хв	5 ± 2	Від 3 до 7

Загальний цикл технологічного процесу вирощування монокристалічного ZnSe становить від 141 год. 10 хв. до 146 год. 43 хв.

7 ПЕРЕЛІК ОБОВ'ЯЗКОВИХ ІНСТРУКЦІЙ

7.1 Інструкція з охорони праці № 37 - 20 «Інструкція з охорони праці для працівників Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України».

7.2 Правила внутрішнього трудового розпорядку працівників Інституту сцинтиляційних матеріалів (ICMA).

7.3 Інструкція з охорони праці № 20 - 21 «При роботі в хімічній лабораторії».

7.4 Наказ № 47 від 13. 05. 2015 «Порядок надання домедичної допомоги особам при невідкладних станах».

7.5 Інструкція з охорони праці № 22 - 21 «При роботі з легкозаймистими (ЛЗР) і горючими (ГР) рідинами».

7.6 Інструкція з охорони праці № 01 - 21 «При експлуатації балонів із зрідженими, стисненими і розчиненими газами».

7.7 Інструкція № 48-13 «З охорони праці при експлуатації та обслуговуванні електроустановок до 1000 В».

7.8 Інструкція з охорони праці № 33 – 20 « При використанні оргтехніки».

7.9 Інструкція з охорони праці № 34 – 20 « Для апаратника по вирощуванню монокристалів і стрічок (на основі селеніду цинку)».

7.10 Інструкція 01/15 «Інструкція про заходи з пожежної безпеки в ІСМА НАН України (загальнооб'єктова)».

7.11 Інструкція 1ПБ «Інструкція по протипожежному режиму у відділах, лабораторіях, адміністративних, складських та виробничих приміщеннях».

7.12 Інструкція 2ПБ «Інструкція про порядок дії співробітників підрозділів ІСМА НАН України у випадку виявлення загоряння або пожежи».

7.13 Інструкція 5ПБ «Порядок дій співробітників з організації безпечної та швидкої евакуації людей на випадок пожежі в будівлі ІСМА НАН України».

7.14 Інструкція з експлуатації вагів лабораторних електронних.

7.15 Керівництво з експлуатації електричного млина-ступки RM 200.

7.16 Керівництво з експлуатації щита керування ростовою установкою.

8 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 5 – Специфікація основного технологічного обладнання та засобів

Найменування обладнання, тип, марка	Кільк.	Основні технічні характеристики	Матеріал
1	2	3	4
Графітовий тигель	1	Стакан із дном та різьбовою кришкою, розмір (Д × Ø) 32 × 200 мм	Вуглець марки МПГ - 6

кінець табл. 5

1	2	3	4
Електро-	1	закритий подрібнювальний	нержавіюча сталь,

механічний млин – ступка RM 200		прилад, який можливо використовувати як для сухого, так і для мокрого розмелювання.	тверда парцеляна, ПТФЕ
Піч шахтна	1	Тип СШОЛ з ніхромовими нагрівачами, автоматичним терморегулятором типу PtRh-Pt. Максимальна температура нагріву 1100 °С, потужність 3 кВт	Нержавіюча сталь, теплоізолююча футировка
Газорозподілювач	1	Тиск від 0 до 1 МПа	Сталь СТ.3
Балон з аргоном	1	Тиск до 25 МПа	Сталь СТ.3
Редуктор РК 1536М	1	Тиск від 0 до 25 МПа	Сталь СТ.3
Моновакууметр	2	Тиск від 0 до 0,2 МПа	латунь
Витяжна шафа	1	Тип ШВ-1 двосекційна, розмір (Д × Г × В) - 1500×800×2500 мм, робочу поверхню викладено керамічною плиткою, з централізованою витяжною системою	Орг.скло, нержавіюча сталь, керамічна плитка
Щит керування	1	Регулювання температури нагрівачів, керування механізмом переміщення тиглеутримувача	Сталь СТ.3, фарбування емаль - 11
Сита лабораторні	1	Просіювання порошку з розміром часток 1 та 2 мм	нержавіюча сталь
Ваги лабораторні	1	Діапазон зважування від 0 г до 1500 г. Дискретність 0,001 г.	Пластик, нержавіюча сталь
Зважувальний контейнер	1	Діаметр 100мм, висота 70 мм	Пластик
Ложка мірна	1	Довжина 200 мм	Пластик

9 БЕЗПЕЧНА ЕКСПЛУАТАЦІЯ

9.1 Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Таблиця 6 - Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Найменування сировини, напівпродуктів, готового продукту, відходів виробництва	Температура, °C			Концентраційна межа розповсюдження полум'я (займання), %	
	Спалаху	Займання	Само-займання	Нижня	Верхня
Селенід цинку ZnSe CVD	Не займистий	Не займистий	Не займистий	-	-
Газ Аргон «ОСЧ»	Не займистий	Не займистий	Не займистий	-	-
Спирт ізопропіловий	12	-	455	2,23	10,2

9.2 Токсичні властивості сировини

Таблиця 7 - Токсичні властивості сировини

Найменування продукту	Характеристика токсичності речовини	
	агрегатний стан	особливості дії на організм
Селенід цинку ZnSe CVD	Твердий	Помірно небезпечний (III клас безпеки). Вид безпеки – отруєння аерозолями. Викликає запаморочення, швидку стомлюваність. Уражує печінку, нирки та центральну нервову систему.
Газ Аргон «ОСЧ»	Газ	Не токсичний
Спирт ізопропіловий	Рідина	Помірно небезпечний (III клас безпеки). Подразнює слизові оболонки дихальних шляхів, пригнічує центральну нервову систему, викликає сп'яніння під час вдихання. Пожежонебезпечна речовина, сприяє самозайманню горючих матеріалів

10 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ЗАСОБИ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Роботи в хімічній лабораторії повинні виконуватись з дотриманням вимог інструкцій з охорони праці та пожежної безпеки. Робота повинна проводитись у витяжній шафі за працюючої вентиляції з використанням індивідуальних засобів захисту – халату, захисних латексних рукавичок, бавовняних рукавичок, протипилового респіратору типу «Пелюстка», захисних окулярів.

Перед початком роботи необхідно ретельно перевірити прилади та посуд на наявність неприпустимих дефектів. Робочий посуд має бути виготовлений із термостійкого скла та не мати тріщин.

Для захисту органів дихання та очей працівники повинні працювати в респіраторі типа «Пелюстка», захисних окулярах.

Щоб запобігти травмуванню рук, надівання гумових шлангів на скляні частини вакуумної установки треба проводити обережно, руки повинні бути захищені бавовняними рукавицями.

Усі електропровідні конструкції, комунікації та обладнання в лабораторії повинні бути заземленими. У лабораторіях повинні знаходитися первинні засоби пожежогасіння: азбестова ковдра та вуглекислотний вогнегасник.

Роботи в лабораторії повинні проводитися за наявності справного електрообладнання. При виявленні дефектів в ізоляції проводів, несправності рубильників, штепселів, розеток, вилок, а також заземлення, слід повідомити про це відповідальному за техніку безпеки даної лабораторії для прийняття ним відповідних заходів. Усі несправності електроприладів, електромережі та електрообладнання повинні усуватися тільки електромонтером. У разі перерви подачі електроенергії електроприлади мають бути негайно вимкнені. У разі загоряння дротів або електроприладів необхідно негайно їх знеструмити, вимкнути вентиляцію і гасити полум'я за допомогою азбестової ковдри або вуглекислотного вогнегасника.

Під час роботи з вакуумною помпою необхідно дотримуватись наступних умов. Розміщення помпи в лабораторії повинно забезпечувати зручний та безпечний доступ до неї. Через наявність масла в насосі відстань від нього до тепловипромінюючих джерел повинна бути не менше 2 м. Для зниження рівня шуму при роботі помпи її потрібно захищати шумозахисним корпусом. Перед включенням помпи необхідно перевірити рівень масла в ній, при необхідності долити його. Перед запуском помпи треба закрити запірний вентиль магістралі. При тривалих перервах в роботі помпу необхідно прогріти на протязі 30 хв. Для завершення роботи помпи спочатку перекрити запірний вентиль, а потім відключити помпу від мережі.

При роботі електромеханічного млина – ступки при заміні ступки потрібно стежити за тим, щоб ступка правильно замкнулася в пазу диска ступки. Можливо пошкодження ступки та / або песта. Встановлений занадто високий тиск скребка може привести до швидшого зношення та підвищення навантаження двигуна, яке приведе до відключення двигуна внаслідок перевантаження. Забороняється проштовхувати матеріал проби пальцями або іншими предметами. Необхідно регулярно перевіряти вимикач кожуха. Існує небезпека отримання травми у випадку несправності або у випадку самовідчинення в процесі експлуатації прилада. Не мити прилад проточною водою.

Для виключення можливості отримання термічних опіків необхідно всі роботи з гарячими печами, технологічною оснасткою проводити у бавовняних, суконних або азбестових рукавицях та халаті. У випадку отримання термічного опіку накласти на вражене місце стерильну пов'язку.

11 ПРАВИЛА ЗБЕРІГАННЯ І ТРАНСПОРТУВАННЯ ПОЧАТКОВОЇ СИРОВИНИ ТА КІНЦЕВОГО ПРОДУКТУ

Вхідні речовини слід зберігати у щільно закритій тарі у сухому і провітрюваному приміщенні при температурі 15 – 25 °С.

Балони, наповнені газоутвореними речовинами, зберігають у спеціальних складських приміщеннях або на відкритих площадках під навісом, який захищає балони від атмосферних осадків та прямих сонячних променів.

Кінцевий продукт - монокристалічний селенід цинку - зберігають у зіп-пакеті з осушувачем за стандартних умов або у сухому боксі.

Небезпечні речовини підлягають екологічному маркуванню та спецмаркуванню при транспортуванні:

1) спирт ізопропіловий: «Легкозаймисті речовини», UN 1290, Ізопропіловий спирт розчин, 3, II

12 ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

12.1 Відходи виробництва

Таблиця 8 — Норми утворення відходів

Найменування відходів, характеристика складу або стадія утворення	Найменування використання, метод очищення або знешкодження	Найменування показника, одиниця	Норми утворення відходів					
			на одну булю	за роками дії методики				
				1	2	3	4	5
Тверді відходи								
Використані графітові тиглі	Збирають в герметичний збірник та утилізують	кг	0,2					
Рідкі відходи								
Відпрацьований ізопропіловий спирт	Після промивання графітового тигля збирають в герметично закриті склянки та здають на очищення	л	0,45					
Газоутворені відходи								
Аргон газоутворений	Випускається в атмосферу	л	0,5					

12.2 Стічні води

Стічні води відсутні. Змиви розчинів збирають в окремі ємності. У міру накопичення, здаються на склад тимчасового зберігання відходів для подальшої утилізації.

13 ПЕРЕЛІК НОРМАТИВНИХ ДОКУМЕНТІВ, НА ЯКІ Є ПОСИЛАННЯ

Таблиця 9 - Перелік нормативних документів, на які є посилання

Позначення нормативної документації	Найменування нормативної документації	Номер розділу, в якому дані посилання на нормативну документацію
ДСТУ ISO 3696:2003	Вода для застосовування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння.	3, 5
ДСТУ ГОСТ 21790:2008	Тканини бавовняні і змішані для одягу. Загальні технічні умови (ГОСТ 21790-2005, IDT)	3, 5
ДСТУ EN ISO 374-1: 2018	Засоби індивідуального захисту рук. Спеціальні рукавички для захисту від хімічних речовин і мікроорганізмів. Частина 1. Терміни та технічні вимоги	3
ГОСТ 9805-84	Спирт ізопропіловий. Технічні умови.	3, 5, 9
ГОСТ 10157-79	Аргон газообразный и жидкий. Технические условия	3, 5, 9


Узгоджено

Головний інженер

 I.A. Бреславський
"12" березня 2021 р.

Лабораторну методику розробили


Молодший науковий співробітник

 O.O. Сосницька
"12" березня 2021 р.

Молодший науковий співробітник

 O.I. Лалаянц
"12" березня 2021 р.

Старший науковий співробітник

 С. М. Галкін
"12" березня 2021 р.

Зав. лабораторії 2302-2

 I.A. Тупіцина
"12" березня 2021 р.

Зав. відділу ОП і Е

 Т.П. Петрова
"12" березня 2021 р.

Заст. зав. відділу НТІ

 В.Р. Любинський