

О. Г. ТРУБАЄВА<sup>1</sup>, М. А. ЧАЙКА<sup>2</sup>, к. т. н. С. М. ГАЛКІН<sup>1</sup>,  
А. І. ЛАЛАЯНЦ<sup>1</sup>, Т. А. НЕПОКУПНА<sup>1</sup>

Україна, м. Харків, <sup>1</sup>Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України;

Польща, м. Варшава, <sup>2</sup>Інститут фізики ПАН

E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

## СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $ZnS_xSe_{1-x}$

Проведено комплексне дослідження процесу отримання мікрокристалічного  $ZnS_xSe_{1-x}$  із суміші порошоків  $ZnS$  та  $ZnSe$  з різним вмістом вихідних компонентів. Показано, що додавання плавня  $NaCl$  у кількості 2% від загальної маси суміші сприяє протіканню реакції твердофазного синтезу. Оптимальним складом твердого розчину прийнято  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ . Інтенсивність рентгенолюмінесценції такого зразка у чотири рази більша, ніж «класичного»  $ZnSe(Al)$ . Також було проведено компактування порошоків люмінофорів для отримання композиційних сцинтиляторів  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Дослідження їхніх оптичних та сцинтиляційних властивостей показали, що найкращі показники мають композиції з вмістом сірки  $x = 0,5$  та  $x = 0,69$ , інтенсивність рентгенолюмінесценції яких у два рази вища, ніж композитів  $ZnSe(Al)$  та  $ZnSe(Te)$ .

**Ключові слова:** твердий розчин  $ZnS_xSe_{1-x}$ , твердофазний синтез, плавень, хлорид натрію, композитний сцинтилятор, рентгенолюмінесценція.

Кристалічні люмінофори на основі  $A^2B^6$  з генерацією випромінювання у видимому діапазоні спектра знаходять досить широке застосування в різних областях радіаційного приладобудування (дозиметрія, інтроскопія, неруйнівний контроль тощо) [1–4]. З цього класу люмінофорів на сьогодні найбільш відомими є сцинтилятори на основі селеніду цинку [4–6], однак їх виробництво досить трудомістке, вимагає великих фінансових витрат, до того ж завдає шкоди екологічному середовищу. Це вимагає пошуку простих у виготовленні, хімічно стійких сцинтиляторів для детектуючих приладів і пристроїв нового покоління, виробництво яких має мінімальний техногенний вплив на навколишнє середовище.

Альтернативою тут може стати створення композиційних матеріалів на основі мікро- та нанокристалічних сцинтиляційних порошоків, отриманих різноманітними методами [7–14]. Їхніми перевагами перед монокристалічними матеріалами є висока однорідність сцинтиляційних параметрів, відсутність необхідності пікселювання композиційного сцинтилятора для багатоканальних фотодетектуючих пристроїв, відсутність обмежень в лінійних розмірах, більша технологічність виготовлення. Також гнучкий композитний сцинтилятор, який максимально щільно прилягає до поверхні фотоприймача будь-якого профілю, може стати альтернативою фотоплівки.

Основою для створення нових люмінофорів стали тверді розчини  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Ці унікаль-

ні сполуки мають необмежену взаємну розчинність компонентів у всьому інтервалі концентрацій і велику різницю в значеннях ширини забороненої зони — 3,8 еВ для  $ZnS$  та 2,6 еВ для  $ZnSe$ , що дозволяє отримувати матеріали з необхідними властивостями [15–17]. Завдяки цьому,  $ZnS_xSe_{1-x}$  можна застосовувати у детекторах гамма- та рентгенівського випромінювання для систем безпеки та неруйнівного контролю. Проте на сьогодні композиційні матеріали на основі твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  є недостатньо вивченими, і питання про можливість їх використання в області радіаційного приладобудування залишається відкритим.

Метою даної роботи є отримання композиційних сцинтиляторів нового типу на основі твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  та дослідження їх властивостей у порівнянні з відомими сцинтиляторами  $ZnSe(Te)$  та  $ZnSe(Al)$ .

### Отримання зразків та методи досліджень

Твердофазний синтез  $ZnS_xSe_{1-x}$  проводили шляхом спікання суміші порошоків  $ZnS$  і  $ZnSe$  в горизонтальній печі в кварцовому реакторі в атмосфері інертного аргону. Застосування аргону підвищує ефективність утворення твердого розчину завдяки протіканню хімічних реакцій, що призводять до руйнування шару  $ZnO$ , який обмежує швидкість спікання [18, 19]. Прожарювання зразків здійснювалося в одну стадію за температури 900°C, тривалість синтезу становила 5 годин. Умови спікання обирались

з урахуванням розміру гранул і розрахункової швидкості протікання твердофазної реакції.

Особлива увага під час синтезу матеріалів приділялась дотриманню високої чистоти вихідних реактивів, лабораторного посуду та робочого простору, оскільки сторонні домішки можуть негативно вплинути на люмінесцентні властивості отримуваних зразків. Як вихідні компоненти використовувалася суміш розмеленого кристала селеніду цинку CVD та порошку сульфід цинку чистотою 5N з різним ваговим співвідношенням компонентів і розміром частинок.

Для дослідження впливу вмісту сірки на сцинтиляційні параметри зразків були отримані тверді розчини  $ZnS_xSe_{1-x}$ , склад яких змінювався у широкому діапазоні: від  $x = 0,07$  до  $x = 0,86$ . Крім того, були досліджені зразки однакового складу, виготовлені з порошоків з різним розміром часток: 200–250 мкм, 140–200 мкм, 140–80 мкм і менше 80 мкм.

Слід зазначити, що без використання плавля синтез сполук ZnS і ZnSe не відбувається і твердий розчин не утворюється, а за використання мінералізуючих речовин подібні сполуки (галогеніди, фосфати, сульфати тощо) створюють псевдозріджений шар і тим самим сприяють кращому проникненню елементів-активаторів в основу люмінофора [20–27]. Крім того, застосування плавня дозволяє створити необхідні дефекти (пастки) за рахунок введення в матрицю сполук катіонної і аніонної складових, що призводить до підвищеної щільності заряду по всьому об'єму кристала [26, 27]. Це також сприяє зниженню температури синтезу люмінесцентних композицій, що робить процес більш ефективним і дозволяє продовжити термін служби використовуваних тиглів і нагрівальних елементів.

У зв'язку зі сказаним, для кращого сплаву речовин, більш повного проходження реакції твердофазного синтезу та посилення бажаних смуг в спектрі люмінесценції в шихту був доданий NaCl у кількості 2% від загальної маси. (Вибір саме NaCl обумовлений тим, що він має низьку температуру плавлення – 801°C [28, 29], утворює розплав, який сприяє кращій дифузії реагентів та прискорює протікання реакції, а також добре розчиняється у воді, завдяки чому залишки цієї сполуки легко можна видалити з готового продукту.)

Після відпаду зразків повноту протікання твердофазних реакцій спікання ZnS і ZnSe контролювали за даними вимірів спектрів їх дифузного відбивання. Застосування цього методу пов'язане з тим, що для твердих розчинів на основі  $A^2B^6$ , в тому числі і для  $ZnS_xSe_{1-x}$ , характерною є залежність ширини забороненої зони від складу, що можна оцінити зі спектрів дифуз-

ного відбивання по положенню краю фундаментальної смуги поглинання. Про повноту проходження реакції можна судити за формою кривої дифузного відбивання, тобто за наявності на неї перегинів, які утворюються внаслідок складання смуг поглинання від декількох сполук в суміші, що більшою мірою проявляється в області короткохвильового оптичного краю фундаментальної смуги поглинання твердого розчину.

Зразки композитних матеріалів отримували з суміші порошоків ZnS і ZnSe, яка перемішувалася з клеєм СКТН у відсотковому співвідношенні 80:20.

Для вимірів фазового складу сульфоселенідних сполук використовувався дифрактометр високої роздільної здатності Philips X'PERT PRO ALPHA-1 MPD, що працює в режимі безперервного сканування, оснащений рентгенівською трубкою з мідним анодом із застосуванням випромінювання  $CuK\alpha 1$ .

Спектри рентгенолюмінесценції реєстрували із застосуванням спектрофотометричного комплексу КСВУ-23. Як джерело рентгенівського випромінювання використовувався рентгенівський апарат PEIC-I (Cu,  $U = 10 - 45$  кВ).

Відносний світловихід був виміряний на стенді СІСК, який включав рентгенівське джерело РАП-150, двокоординатну систему переміщення на основі графобудівника, фотоприймач (кремнієвий фотодіод розміром 5×5 мм) з інструментальним підсилювачем постійного струму і комп'ютер.

#### Дослідження твердих розчинів $ZnS_xSe_{1-x}$

Наведені на **рис. 1** спектри дифузного відбивання твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$ , синтезованих з додаванням NaCl, свідчать про те, що реакція твердофазного синтезу відбулася повністю,

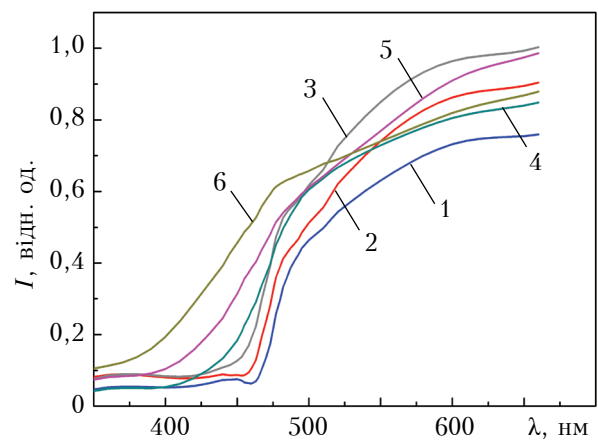


Рис. 1. Спектри дифузного відбивання твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різною концентрацією сірки: 1 – ZnSe CVD; 2 –  $ZnS_{0,14}Se_{0,86}$ ; 3 –  $ZnS_{0,27}Se_{0,73}$ ; 4 –  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ ; 5 –  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ ; 6 –  $ZnS_{0,69}Se_{0,31}$

оскільки на краю спектрів відсутні перегини. Як видно з рисунку, зі збільшенням вмісту сірки край фундаментальної смуги поглинання зсувається у короткохвильову область через збільшення ширини забороненої зони.

На механізм перерозподілу енергії в потрійній системі  $AB_xC_{1-x}$  і концентрацію точкових дефектів сильно впливає концентрація домішки у сполуці. На **рис. 2** для твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різною концентрацією сірки представлено спектри люмінесценції, віднесеної до максимальної інтенсивності люмінесценції кристала  $ZnSe(Al)$  у досліджуваному діапазоні. Тут видно, що для всіх зразків спостерігається смуга світіння в області 590–615 нм. Зі збільшенням концентрації сірки спектр зсувається у короткохвильову область, що пов'язане зі зростанням ширини забороненої зони, а інтенсивність рентгенолюмінесценції зростає. З досліджуваних зразків найкращі показники показав твердий розчин  $ZnS_{0,86}Se_{0,14}$ , в якому формується оптимальна концентрація потрійних комплексів  $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ .

Як видно з рис. 2, положення смуги рентгенолюмінесценції кристалів  $ZnSe(Al)$  і твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  є однаковим, воно відповідає світінню потрійного комплексу  $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ . Отже, очевидно, що механізм радіаційних переходів цих матеріалів ідентичний [9, 30].

Слід зазначити, що за результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що всі досліджувані зразки мали кубічну решітку сфалериту.

Енергетичне розрізнення і швидкість детектора визначається величиною післясвітіння. Як видно з наведених у **таблиці** даних, найбільший рівень післясвітіння — 7,87% через 5 мс — спо-

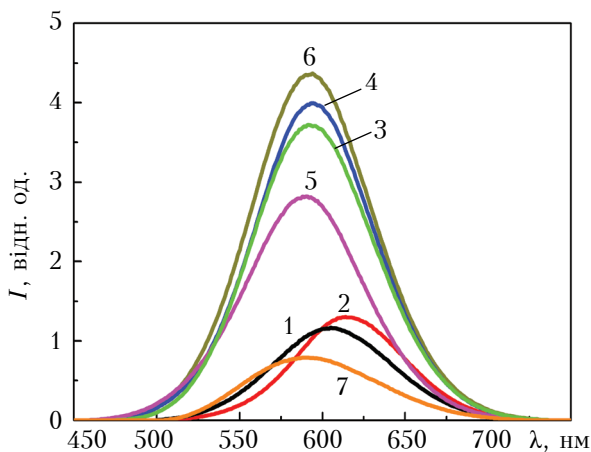


Рис 2. Спектри рентгенолюмінесценції твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різною концентрацією сірки та кристалу  $ZnSe(Al)$ :

1 —  $ZnS_{0,21}Se_{0,79}$ ; 2 —  $ZnS_{0,27}Se_{0,73}$ ; 3 —  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ ; 4 —  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ ; 5 —  $ZnS_{0,69}Se_{0,31}$ ; 6 —  $ZnS_{0,86}Se_{0,14}$ ; 7 —  $ZnSe(Al)$

Післясвітіння зразків твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різною концентрацією сірки

Зразок	Післясвітіння, %, через:			
	5 мс	10 мс	20 мс	25 мс
$ZnS_{0,07}Se_{0,93}$	0,73	0,44	0	0
$ZnS_{0,14}Se_{0,86}$	0,97	0,85	0	0
$ZnS_{0,21}Se_{0,79}$	1,35	0,45	0,15	0
$ZnS_{0,27}Se_{0,73}$	1,58	0,71	0	0
$ZnS_{0,33}Se_{0,67}$	1,62	0,96	0	0
$ZnS_{0,39}Se_{0,61}$	3,49	1,95	0,84	0
$ZnS_{0,5}Se_{0,5}$	3,54	1,83	1,72	1,35
$ZnS_{0,69}Se_{0,31}$	5,99	3,86	3,35	2,59
$ZnS_{0,86}Se_{0,14}$	7,87	6,05	4,98	4,05

стерігається у зразка  $ZnS_{0,86}Se_{0,14}$ , що, ймовірно, пов'язане з великою концентрацією вільних електронів, які не беруть участь у рекомбінації [31, 32]. Збільшення вмісту селену призводить до зменшення післясвітіння за рахунок утворення акцепторних центрів, які діють як центри захоплення вільних електронів [32]. Найменше значення післясвітіння — близько 0,7% через 5 мс — було виявлено для зразка  $ZnS_{0,07}Se_{0,93}$ .

Оскільки тверді розчини з великим вмістом сірки мали великий рівень післясвітіння, як оптимальний був обраний склад  $x = 0,39$ , тобто  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ . Для такого вмісту сірки були проведені дослідження щодо впливу розміру частинок вихідних порошків на сцинтиляційні властивості синтезованого з них твердого розчину.

Як видно з **рис. 3**, зі зростанням розміру частинок спектр зсувається в довгохвильову об-

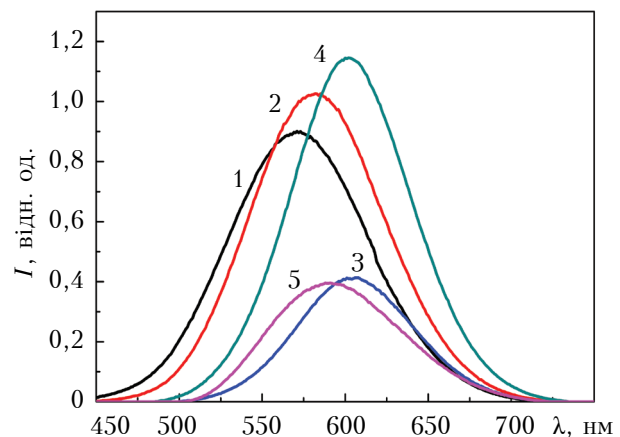
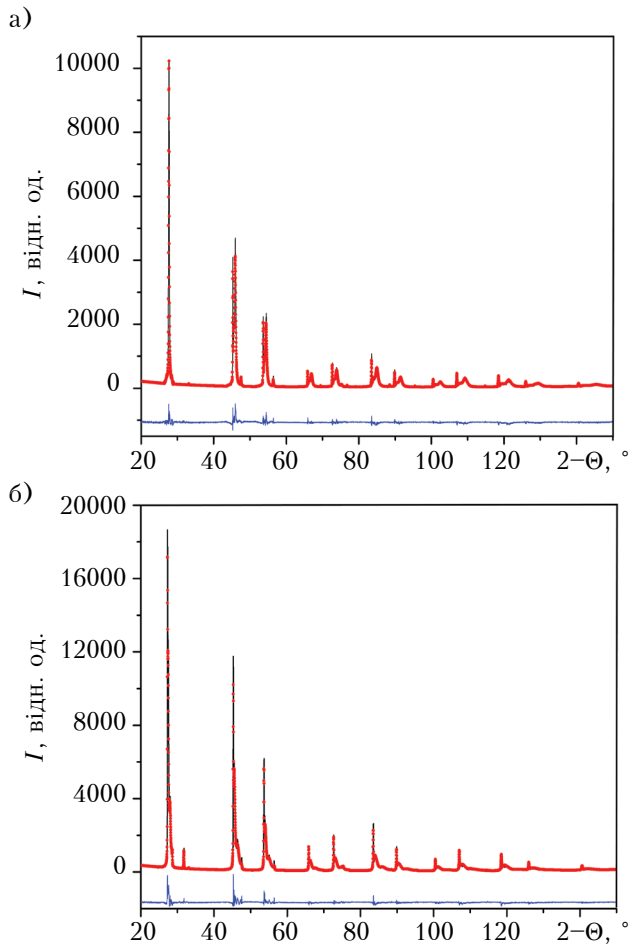


Рис 3. Спектри рентгенолюмінесценції твердих розчинів  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ , синтезованих з порошків з різним розміром частинок, та кристалу  $ZnSe(Al)$ :

1 — 200–250 мкм; 2 — 140–200 мкм; 3 — 80–140 мкм; 4 — менше 80 мкм; 5 —  $ZnSe(Al)$

ласть, а найбільша інтенсивність рентгенолюмінесценції відповідає зразку з розміром частинок менше 80 мкм.

Для отримання більш повної картини були проведені рентгеноструктурні дослідження твердих розчинів  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ , синтезованих з плавнем NaCl з порошоків з розміром частинок менше 80 мкм та 200–250 мкм. На **рис. 4** наведено експериментальні дифрактограми зразків разом з теоретичною кривою, побудованою за методом Рітвельда, та їх різниця. Було зроблено уточнення структури для зразків  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$  для повного кутового діапазону (від 14 до 159° з кроком 0,016713°). Як було сказано вище, всі тверді розчини  $ZnS_xSe_{1-x}$  мають кубічну структуру сфалерит, але тверді розчини  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$  з розміром частинок менше 80 мкм (**рис. 4, а**) є більш однорідними за складом, ніж з розміром частинок 200–250 мкм (**рис. 4, б**), тобто процес протікання твердофазної реакції в них більш ефективний.



**Рис. 4.** Рентгенівські дифрактограми твердих розчинів  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ , синтезованих з порошоків з розміром частинок менше 80 мкм (*а*) та 200–250 мкм (*б*)

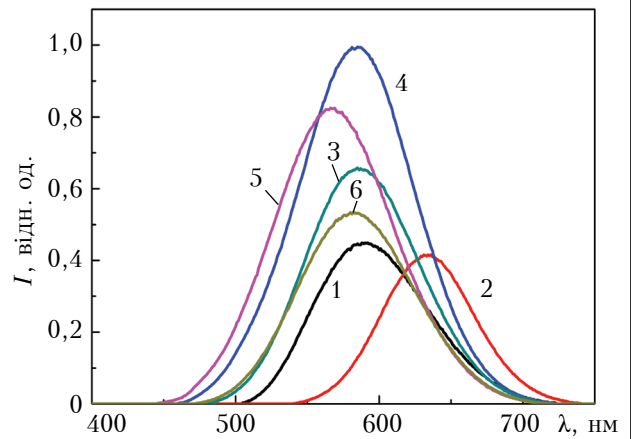
(нижні криві — різниця між теоретично розрахованою за методом Рітвельда та отриманою експериментально дифрактограмами)

**Дослідження композитів  $ZnS_xSe_{1-x}$**

Оскільки було встановлено, що сцинтиляційні характеристики твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  тим кращі, чим більший вміст сірки, композитні матеріали для досліджень були виготовлені за значень  $x = 0,39; 0,50; 0,69; 0,86$ . Порівняння проводилося з «класичними» композиційними матеріалами ZnSe(Te) та ZnSe(Al) тих самих розмірів та виготовлених в аналогічних умовах.

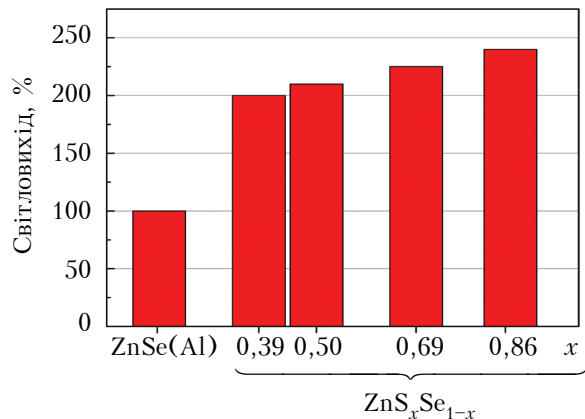
З наведених на **рис. 5** спектрів рентгенолюмінесценції видно, що смуга світіння досліджуваних композитів розташована в області 575–590 нм, а їхня інтенсивність світіння вища за ZnSe(Te) і ZnSe(Al). При цьому найбільшу інтенсивність рентгенолюмінесценції показали зразки  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$  та  $ZnS_{0,69}Se_{0,31}$ .

Також було проведено дослідження відносно го світлового виходу композиційних матеріалів, яке показало, що для всіх досліджуваних зразків він в два та більше разів вищий, ніж композиту ZnSe(Al). На **рис. 6** видно, що світловихід зростає зі збільшенням вмісту сірки, і най-



**Рис 5.** Спектри рентгенолюмінесценції композитів ZnSe(Te), ZnSe(Al) та  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різним вмістом сірки:

- 1 — ZnSe(Al); 2 — ZnSe(Te); 3 —  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ ;
- 4 —  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$ ; 5 —  $ZnS_{0,69}Se_{0,31}$ ; 6 —  $ZnS_{0,86}Se_{0,14}$



**Рис 6.** Величина світлового виходу композитів  $ZnS_xSe_{1-x}$  з різним вмістом сірки  $x$ , віднесена до світловиходу ZnSe(Al)

більша його величина відповідає зразку з максимальним вмістом сірки, тобто  $\text{ZnS}_{0,86}\text{Se}_{0,14}$ .

### Висновки

Дослідження сцинтиляційних властивостей зразків твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  в широкому інтервалі значень  $x$  (від 0,07 до 0,86), синтезованих з додаванням плавня  $\text{NaCl}$ , показали можливість отримання матеріалу з інтенсивною люмінесценцією у порошковому вигляді. Встановлено, що зі збільшенням вмісту сірки зростає інтенсивність рентгенолюмінесценції та післясвітіння твердого розчину, тому за оптимальний склад обрано  $\text{ZnS}_{0,39}\text{Se}_{0,61}$ . Інтенсивність рентгенолюмінесценції таких зразків у чотири рази більша, ніж «класичного»  $\text{ZnSe(Al)}$ . Також виявлено, що на інтенсивність рентгенолюмінесценції впливає розмір частинок вихідної суміші порошоків: за умов однакового вмісту сірки інтенсивність тим більша, чим менше розмір цих частинок. Це так само стосується і структурної однорідності синтезованих зразків.

Дослідження композитів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  показали, що найкращі сцинтиляційні властивості мають зразки з  $x = 0,5$  та  $x = 0,69$ , їхній світловий вихід та інтенсивність рентгенолюмінесценції більш ніж в два рази перевищують показники «класичних» композитів  $\text{ZnSe(Al)}$  та  $\text{ZnSe(Te)}$ .

Отримані результати можуть бути використані при виготовленні ефективних сцинтиляційних матеріалів на основі твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

### ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

- Mizetskaya I.B., Oleinik G.S. Physical and chemical principles of the single crystals synthesis of semiconductor solid solutions of  $A^2B^6$  compounds. — Київ: Наукова думка, 1984.
- Katrunov K., Lalaiants O., Baumer V. et al. Peculiarities of scintillation materials based on  $\text{ZnS-ZnTe}$  solutions // *Functional Materials*. — 2013. — Vol. 20, N3. — P. 384–389. — <https://doi.org/10.15407/fm.20.03.384>
- Старжинский Н.Г. Сцинтилляторы на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства и особенности получения. — Харьков: Институт монокристаллов, 2007.
- Fischer A.G. Preparation and properties of  $\text{ZnS}$ -type crystals from the melt // *Journal of Electrochemistry Society*. — 1959. — Vol. 106, N 9. — P. 838–839. — <https://doi.org/10.1149/1.2427507>
- Ryzhikov V., Chernikov V., Gal'chinetskii L. et al. The use of semiconductor scintillation crystals  $A^{II}B^{VI}$  in radiation instruments // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — Vol. 197. — P. 655–658. — [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00771-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00771-4)
- Trubaieva O.G., Lalayants A., Chaika M.A. Band gap change of bulk  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  semiconductors by controlling the sulfur content // *Ukrainian Journal of Physics*. — 2018. — Vol. 63, N 1. — P. 33–37. — <https://doi.org/10.15407/ujpe63.01.0033>
- Galkin. S.N., Galchinetsky L.P., Katrunov K.A. The formation of  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$  solid solutions by sintering of  $\text{CdS}$  and  $\text{CdTe}$  powders // *Inorganic materials*. — 1992. — Vol. 28. — P. 2058–2062.
- Wreigh H., Barnard W., Heelbig J. Solid solutions in the systems  $\text{ZnS-ZnSe}$  and  $\text{PbS-PbSe}$  at  $300^\circ\text{C}$  and above. *American Mineralogist*. — 1965. — Vol. 50. — P. 1802–1815.
- Гургула, Г.Я., Бойчук, В.М., Вадюк, М.П., Фрейк, Н.Д. Кристалохімія точкових дефектів твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{S}_{1-x}$  // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 395–401.
- Wooley J.C., Ray B. Solid solution in  $A^{II}B^{VI}$  tellurides // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1960. — Vol. 13, N 1–2. — P. 151–153. — [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90135-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90135-9)
- Singh N.B., Ching-Hua Su, Bradley A. Optical and morphological characteristics of zinc selenide-zinc sulfide solid solution crystals // *Optical Materials*. — 2016. — Vol. 60, N 10. — P. 474–480. — <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.08.031>
- Hajj Hussein R., Pagus O., Firszt F. et al. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the  $\text{Zn(Se,S)}$  alloy // *Journal of Applied Physics*. — 2014. — Vol. 116, N 8. — P. 083511. — <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
- Hussein R.H., Pagés O., Doyen-Schuler S. et al. Percolation-type multi-phonon pattern of  $\text{Zn(Se,S)}$ : Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — Vol. 644. — P. 704–720. — <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
- Морозова Н.К. Селенид цинка. Получение и оптические свойства. — Москва: Наука, 1992.
- Katsumi Mochizuki. Vapor growth and stoichiometry control of zinc sulfo-selenide // *Journal of Crystal Growth*. — 1982. — Vol. 58. — P. 87–94. — [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90213-5)
- Koshkin V.M., Dulfan A.Ya, Ganina N.V. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in  $\text{ZnSe}$  semiconductor // *Functional Materials*. — 2002. — Vol. 9, N 3. — P. 438–441.
- Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. Справочные таблицы. — Москва: Воениздат, 1982.
- Кулаков М.П., Фадеев А.В. Окисление механически полированного селенида цинка при нагревании на воздухе // *Известия. АН СССР. Неорганические материалы*. — 1988. — Т. 19, № 3. — С. 347.
- Зуев А.П., Кулаков М.П., Фадеев А.В. Содержание кислорода в кристаллах  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$  и  $\text{CdS}$ , выращенных из расплава // *Известия. АН СССР. Неорганические материалы*. — 1981. — Т. 17, № 7. — С. 1159.
- Hye-Jin Sung, Young-Sik Cho, Young-Duk Huh, Young Rag Do. Preparation, characterization and photoluminescence properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S:Eu}$  red-emitting phosphors for a white LED // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. — 2007. — Vol. 28. — P. 1280–1284. — <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.8.1280>
- Dongdong Jia, Jing Zhu, Boqun Wu. Trapping centers in  $\text{CaS:Bi}^{3+}$  and  $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$  // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2000. — Vol. 147. — P. 386–389. — <https://doi.org/10.1149/1.1393205>
- Lee Park H., Hwang Y.H. Physics of alkaline-earth sulfide phosphors // *Chinese journal of physics*. — 1995. — Vol. 28, N 1. — P. 105–113. — <https://doi.org/10.6122/CJP>
- Dongdong Jia, Xiao-jun Wang. Alkali earth sulfide phosphors doped with  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  for LEDs // *Optical Materials*. — 2007. — Vol. 30. — P. 375–379. — <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.061>
- Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Sethupathi K. Preparation and luminescent properties of  $\text{SrS:Ce}$  by addition of sulphur as a co-activator in  $\text{SrSO}_4:\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  by carbothermal reduction // *Proceedings of the Materials Research Society*. — 2004. — Vol. 829. — P. 331–337. — <https://doi.org/10.1557/PROC-829-B2.33>
- Jiayue Sun, Randi Sun, Haiyan Du. Synthesis and characterization of nanosized phosphor  $\text{SrS:Eu}^{2+}, \text{Sm}^{3+}$  by a hydrothermal process // *Advanced Materials Reseach*. — 2011. — Vol. 295–297. — P. 531–534. — <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.531>
- Yoshiyuki Kojima, Takeshi Toyama. Effect of strontium and lithium ions on afterglow time of red-emitting  $\text{CaS:Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$  phosphor upon visible-light irradiation // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2008. — Vol. 4. — P. 1–5. — <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.079>
- Pitale S.S., Sharma S.K., Dubey R.N., Qureshi M.S., Malik M.M. TL and PL studies on defect-assisted green luminescence from doped 147 strontium sulfide

phosphor // Journal of Luminescence. — 2008. — Vol. 128. — P. 1587–1594. — <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.002>

28. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. — Минск.: Современная школа, 2005.

29. Карапетьянц М.Н. Химическая термодинамика. — Москва: Химия, 1975.

30. Георгобиани А.Н., М.Б. Котляревский. Проблема управления составом точечных дефектов в соединениях  $A^{IV}B^{VI}$ . Физика соединений  $A^{IV}B^{VI}$  // Сборник научных трудов. — Москва: Наука, 1986. — С. 72–108.

31. Watkins G.D. Intrinsic defects in II–VI semiconductors // Journal of Crystal Growth. — 1996. — Vol. 159, iss. 1–4. — P. 338–344. — [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00680-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00680-X)

32. Hopfield J.J., Thomas D.G., Lynch R.T. A review of radioactive recombination at isoelectronic donors and acceptors // Journal of the Physical Society of Japan. — 1966. — Vol. 21. — P. 265–271. — <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.312>.

Дата поступления рукописи  
в редакцию 07.06 2018 г.

О. Г. ТРУБАЕВА<sup>1</sup>, М. А. ЧАЙКА<sup>2</sup>, С. Н. ГАЛКИН<sup>1</sup>,  
А. И. ЛАЛАЯНЦ<sup>1</sup>, Т. А. НЕПОКУПНАЯ<sup>1</sup>

Украина, г. Харьков, <sup>1</sup>Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины;  
Польша, г. Варшава, <sup>2</sup>Институт физики ПАН  
E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZnS_xSe_{1-x}$

Проведено комплексное исследование процесса получения образцов микрокристаллического  $ZnS_xSe_{1-x}$  из смеси исходных порошков  $ZnS$  и  $ZnSe$  с различным содержанием исходных компонентов. Показано, что добавление плавня  $NaCl$  в количестве 2% от общей массы смеси способствует протеканию реакции твердофазного синтеза. Оптимальным составом твердого раствора выбран  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$ , имеющий в четыре раза большую интенсивность рентгенолюминесценции, чем «классический»  $ZnSe(Al)$ . Также было проведено компактирование порошков люминофоров для получения композиционных сцинтилляторов  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Исследование их оптических и сцинтилляционных свойств показали, что лучшие показатели имеют композиты  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$  и  $ZnS_{0,69}Se_{0,31}$ , интенсивность рентгенолюминесценции которых в два раза выше, чем композитов  $ZnSe(Al)$  и  $ZnSe(Te)$ .

Ключевые слова: твердый раствор  $ZnS_xSe_{1-x}$ , твердофазный синтез, плавление, хлорид натрия, композитный сцинтиллятор, рентгенолюминесценция.

DOI: 10.15222/ТКЕА2018.3.43  
UDC 535-34; 535-36

О. Г. ТРУБАЕВА<sup>1</sup>, М. А. ЧАЙКА<sup>2</sup>, С. Н. ГАЛКИН<sup>1</sup>,  
А. И. ЛАЛАЯНЦ<sup>1</sup>, Т. А. НЕПОКУПНАЯ<sup>1</sup>

Ukraine, Kharkiv, <sup>1</sup>Institute of Scintillation Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine;  
Poland, Warsaw, <sup>2</sup>Institute of Physics, PAS  
E-mail: trubaeva.olya@gmail.com

## SCINTILLATION MATERIALS BASED ON $ZnS_xSe_{1-x}$ SOLID SOLUTIONS

Composite materials based on  $ZnS_xSe_{1-x}$  solid solutions are promising materials for gamma and X-ray detectors. However, influence of compositions and particle size on scintillation properties is unclear, which prevents their application. This paper reports on the complex study of microcrystalline  $ZnS_xSe_{1-x}$  powdered scintillations, prepared by solid phase synthesis from  $ZnS$  and  $ZnSe$  initial compounds.  $ZnS_xSe_{1-x}$  solid solutions were obtained in the range of  $x$  from 0.07 to 0.86 and in the following sizes: 200–250, 140–200, 140–80  $\mu m$ , and less than 80  $\mu m$ .

X-ray diffractions of powder  $ZnS_xSe_{1-x}$  shows formation of a cubic lattice of sphalerite structure.  $ZnS_xSe_{1-x}$  powders demonstrate a presence of a luminescence band in the 590–615 nm regions, while an increase in sulfur concentration leads to a shift of the maximum intensity of X-ray induced luminescence to the short-wave region, which is associated with an increase of the band gap width. The best parameters of X-ray induced luminescence are obtained for the solid solution with 39 at.% of sulfur. The  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$  solid solutions obtained under these conditions have an X-ray induced luminescence intensity that is 4 times higher than that of  $ZnSe(Al)$  single crystal and a relatively low level of afterglow.

In  $ZnS_xSe_{1-x}$  solid solutions, increasing of particle size leads to shifts of the X-ray induced luminescence to the longwave region. The highest intensity of the X-ray induced luminescence corresponds to the  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$  composition with the particle size of less than 80  $\mu m$ . Also,  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$  solid solutions, with particle size less than 80 microns, are more homogeneous in composition, which is why the process of solid phase reaction in them passes more efficiently.

It is shown that the  $ZnS_xSe_{1-x}$  composite scintillators can be used as gamma and X-ray detectors. It has been established that the effectiveness of these materials depends on their composition.  $ZnS_{0,5}Se_{0,5}$  and  $ZnS_{0,39}Se_{0,61}$

composites demonstrate the best scintillation characteristics, with twice as high an efficiency as that of the «commercial» ZnSe(Al) composite.

**Key words:** ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> solid solution, solid phase synthesis, sodium chloride, composite scintillator, X-ray induced luminescence.

## REFERENCES

- Mizetskaya I. B., Oleinik G. S. *Physical and chemical principles of the single crystals synthesis of semiconductor solid solutions of A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> compounds*. Kiev, Naukova dumka, 1984.
- Katrunov K., Lalaunts O., Baumer V., Galkin S., Galchinetskii L., Brilyova Y. Peculiarities of scintillation materials based on ZnS–ZnTe solid solutions. *Functional materials*, 2013, vol. 20, iss. 3, pp. 384-389. <https://doi.org/10.15407/fm20.03.384>
- Starzhinskiy N.G. *Scintillators based on A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> compounds. Receipts, properties and features of obtaining*. Kharkov, Institute for Single Crystals, 2007.
- Fischer A.G. Preparation and properties of ZnS-type crystals from the melt. *Journal of Electrochemistry Society*, 1959, vol. 106, iss. 9, pp. 838-839. <https://doi.org/10.1149/1.2427507>
- Ryzhikov, V., Chernikov, V., Gal'chinetskii L. et al. The use of semiconductor scintillation crystals A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> in radiation instruments. *Journal of crystal growth*, 1999, vol. 197, iss. 3, pp. 655-658. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00771-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00771-4)
- Trubaieva O.G., Lalayants A., Chaika M.A. Band gap change of bulk ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> semiconductors by controlling the sulfur content. *Ukrainian Journal of Physics*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 33-37. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.01.0033>
- Galkin S.N., Galchinetsky L.P., Katrunov K.A. The formation of CdS<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> solid solutions by sintering of CdS and CdTe powders. *Inorganic materials*, 1992, vol. 28, pp. 2058-2062.
- Wreigh H., Barnard W., Heelbig J. Solid solutions in the systems ZnS–ZnSe and PbS–PbSe at 300°C and above. *American Mineralogist*, 1965, vol. 50, pp. 1802-1815.
- Gurgula G.Ya., Bojchuk V.M., Vadyuk M.P., Freik N.D. Crystal chemistry of point defects of the solid solutions ZnSe<sub>1-x</sub>. *Physics and chemistry of the solid state*, 2011, vol. 12, no. 2, pp. 395-401. (Ukr)
- Woolley J.C., Ray B. Solid solution in A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> tellurides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1960, vol. 13, iss. 1-2, pp. 151-153. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90135-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90135-9)
- Singh N.B., Su C.H., Arnold B., Choa F.S. Optical and morphological characteristics of zinc selenide-zinc sulfide solid solution crystals. *Optical Materials*, 2016, vol. 60, pp. 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.08.031>
- Hajj Hussein R., Pagès O., Firszt F. et al. Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the Zn (Se, S) alloy. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, iss. 8, pp. 083511. <https://doi.org/10.1063/1.4893322>
- Hussein R. H., Pagis O., Doyen-Schuler S. et al. Percolation-type multi-phonon pattern of Zn(Se, S): Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 644, pp. 704-720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078>
- Morozova N.K. *Selenid tsinka. Poluchenie i opticheskie svoistva* [Zinc selenide. Obtaining and optical properties]. Moscow, Nauka, 1992, 96 p.
- Katsumi Mochizuki. Vapor growth and stoichiometry control of zink sulfo-selenide. *Journal of Crystal Growth*, 1982, vol. 58, pp. 87-94. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90213-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90213-5)
- Koshkin V.M., Dulfan A.Y., Ganina N.V. et al. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in ZnSe semiconductor. *Functional materials*, 2002, vol. 9, no. 3, pp. 438-441.
- Berchenko N.N., Krevs V.E., Sedin V.G. *Poluprovodnikovye tverdye rastvory i ikh primenenie. Spravochnye tablitsy* [Semiconductor solid solutions and their application. Reference tables]. Moscow, Voenizdat, 1982, 208 p. (Rus)
- Kulakov M.P., Fadeev A.V. [Oxidation of mechanically polished zinc selenide when heated in air]. *Izvestiya. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1988, vol. 19, no. 3, p. 347. (Rus)
- Zuyev A.P., Kulakov M.P., Fadeyev A.V. The oxygen content in ZnS, ZnSe and CdS crystals grown from the melt. *Izvestiya. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1981, vol. 17, no. 7, p. 1159. (Rus)
- Sung H.J., Cho Y.S., Huh Y.D., Do Y.R. Preparation, characterization and photoluminescence properties of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S:Eu red-emitting phosphors for a white LED. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2007, vol. 28, iss. 8, pp. 1280-1284. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2007.28.8.1280>
- Jia D., Zhu J., Wu B. Trapping centers in CaS:Bi<sup>3+</sup> and CaS:Eu<sup>2+</sup>, Tm<sup>3+</sup>. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, vol. 147, iss. 1, pp. 386-389. <https://doi.org/10.1149/1.1393205>
- Park H.L., Hwang Y.H. Physics of Alkaline-Earth Sulfide Phosphors. *Chinese Journal of Physics*, 1990, vol. 28, iss. 1, pp.105-113. <https://doi.org/10.6122/CJP>
- Jia D., Wang X.J. Alkali earth sulfide phosphors doped with Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup> for LEDs. *Optical Materials*, 2007, vol. 30, iss. 3, pp. 375-379. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.061>
- Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Sethupathi K., Rao M. S. R. Preparation and luminescent properties of SrS:Ce by addition of sulphur as a co-activator in SrSO<sub>4</sub>:Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O by carbothermal reduction. *Proceedings of the Materials Research Society*, 2005, vol. 829, pp. 331-337. <https://doi.org/10.1557/PROC-829-B2.33>
- Sun J.Y., Sun R.D., Du H.Y. Synthesis and characterization of nanosized phosphor SrS:Eu<sup>2+</sup>, Sm<sup>3+</sup> by a hydrothermal process. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 295, pp. 531-534. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.531>
- Kojima Y., Toyama T. Effect of strontium and lithium ions on afterglow time of red-emitting CaS:Eu<sup>2+</sup>, Pr<sup>3+</sup> phosphor upon visible-light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 475, iss. 1-2, pp. 524-528. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.079>
- Pitale S.S., Sharma S.K., Dubey R.N. et al. TL and PL studies on defect-assisted green luminescence from doped strontium sulfide phosphor. *Journal of Luminescence*, 2008, vol. 128, iss. 10, pp. 1587-1594. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.002>
- Volkov A.I., Zarskij I.M. *Bol'shoi khimicheskii spravochnik* [Great chemical directory]. Minsk, Sovremenyaja Shkola, 2005, 605 p. (Rus)
- Karapet'yants M.H. *Khimicheskaya termodinamika* [Chemical thermodynamics]. Moscow, Chemistry, 1975. (Rus)
- Georgobiani A. N. Kotlyarevskiy. [The problem of controlling the composition of point defects in compounds A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Physics of compounds A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>]. *Sbornik nauchnykh trudov*, Moscow, Nauka, 1986, pp. 72-108. (Rus)
- Watkins, G. D. Intrinsic defects in II–VI semiconductors. *Journal of crystal growth*, 1996, vol. 159, iss. 1-4, pp. 338-344. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00680-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00680-X)
- Hopfield J.J., Thomas D.G., Lynch R.T. Isoelectronic donors and acceptors. *Physical Review Letters*, 1966, vol. 17, iss. 6, pp. 312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.17.312>

## Описание статьи для цитирования:

Трубаева О. Г., Чайка М. А., Галкин С. М., Лалаянц А. И., Непокупна Т. А. Сцинтиляційні матеріали на основі твердих розчинів ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>. Технологія і конструювання в електронній апаратурі, 2018, № 3, с. 43–49. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.3.43>

## Cite the article as:

Trubaieva O. G., Chaika M. A., Galkin S. M., Lalayants A. I., Nepokupna T. A. Scintillation materials based on ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> solid solutions. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*, 2018, no. 3, pp. 43-49. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2018.3.43>