

Д. т. н. Н. Г. СТАРЖИНСКИЙ, И. М. ЗЕНЯ,  
к. ф.-м. н. К. А. КАТРУНОВ, д. ф.-м. н. В. Д. РЫЖИКОВ

Украина, г. Харьков, Институт сцинтилляционных материалов  
E-mail: ns@isc.kharkov.com

Дата поступления в редакцию  
13.04 2009 г.

Оппонент д. ф.-м. н. Д. В. КОРБУТЯК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## РАЗРАБОТКА СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО РАДИАЦИОННОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

*Рассмотрены физико-технологические проблемы получения и основные свойства сцинтилляционных материалов на основе селенида цинка и других соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Приводятся данные о применении сцинтилляторов в различных радиационно-чувствительных устройствах.*

В настоящее время известно очень много материалов, светящихся под воздействием ионизирующих излучений, но только малая часть из них обладает свойствами, позволяющими отнести их к сцинтилляторам — веществам, по амплитудно-временным характеристикам свечения которых в режиме реального времени можно определять параметры ионизирующих излучений. С другой стороны, известно, что нет идеальных сцинтилляторов, подходящих для решения всех проблем радиационной физики, медицины и техники, и для каждой специфической области необходим поиск сцинтилляторов с подходящими функциональными характеристиками, причем среди основных свойств всегда желательны высокий световыход, низкая инерционность и радиационная стойкость [1—4].

При стремительном развитии таких областей радиационного приборостроения как рентгеновская медицинская и техническая томография (как и рентгеновская интроскопия в целом, включая системы контроля незаконного перемещения багажа и антитеррористической направленности), спектрометрия, дозиметрия мощных потоков ионизирующих излучений и др., требуются сцинтилляционные материалы, обладающие комплексом соответствующих свойств, а именно: высокие световыход и быстродействие, практически отсутствие послесвечения через 10—20 мс; температурная и радиационная стабильность выходных параметров; спектр их излучения должен быть сдвинут в «красную» область для лучшего спектрального согласования с современными фотоприемниками, например фотодиодами; желательно, чтобы они были негигроскопичными [1, 5, 6]. Однако такие сцинтилляторы как NaI(Tl), CsI(Tl), которые считаются одними из лучших на данный момент, имеют низкую радиационную стойкость (которая фактически не превышает  $10^4$  рад) и высокий уровень послесвечения

(до нескольких процентов после 20 мс); кроме того, они не являются водостойкими, что вызывает дополнительные трудности при их использовании в условиях высокой влажности. Оксидные кристаллы типа  $CdWO_4$ ,  $PbWO_4$ ,  $Bi_4Ge_3O_{12}$ ,  $Gd_2SiO_5$  имеют низкую конверсионную эффективность. Поэтому вопрос создания новых высокоэффективных сцинтилляционных материалов, изучение их свойств и разработка технологии их изготовления, несомненно, важны для многих традиционных и новых областей, где используются такие материалы.

Одним из многообещающих путей развития этого направления является использование изовалентнолегированных кристаллов  $A^{II}B^{VI}$ , состоящих из элементов второй (Zn, Cd, Hg) и шестой (O, S, Se, Te) групп Периодической системы элементов. Установлено, что легирование этих соединений изовалентными примесями (ИВП) приводит к дефектообразованию в решетке матрицы и к образованию ассоциатов собственных точечных дефектов с ИВП, определяющих оптические и люминесцентные свойства кристаллов [7—10].

По своим электрофизическим, кристаллохимическим и оптическим свойствам (оптимальная ширина и форма запрещенной зоны, определяющая, с одной стороны, высокоэффективную реализацию излучательных переходов, и, с другой стороны, возможность подавления ловушек для носителей заряда и безызлучательных каналов релаксации возбужденных состояний, а также один, преимущественно *n*-тип проводимости) наилучшим для создания новых типов халькогенидных сцинтилляторов на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  как кристалл-матрице является селенид цинка [1, 5, 6].

### Теоретические предпосылки

Рассмотрение процессов дефектообразования проведено на примере легированных кристаллов селенида цинка, при этом применение общего термодинамического подхода позволяет распространить результаты и выводы и на другие кристаллы этой группы. При легировании селенида цинка изовалентными примесями (типа Te или O, S) наблюдаются особенности дефектообразования, зависящие от электроотрицательности элементов, эффективных зарядов связи, кристаллохимических размеров. Это позволяет условно выделить два основных вида легирования — Te-подобное и O-подобное [11—14].

При Те-подобном легировании в области сопоставимых концентраций ZnSe и ZnTe образуют твердые растворы по классическому механизму замещения с образованием дефектов типа  $Te_{Se}$  и энергией образования  $U_1$ . В области малых концентраций ИВП, характерных для получения сцинтилляционных материалов (<1%), механизм простого замещения может оказаться энергетически менее выгодным, чем образование 2-х или 3-комплексных дефектов типа  $V_{Zn}Te_{Se}$  или  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$  (где  $Zn_i$  — междоузельный атом цинка,  $V_{Zn}$  — вакансия цинка,  $Te_{Se}$  — теллур на месте селена) с энергиями образования  $U_2$  и  $U_3$ , соответственно, причем  $U_1 > U_2 > U_3$ . При таких концентрациях влияние ИВП Те на дефектообразование в решетке ZnSe(Те) можно также оценить из уравнения электронейтральности для эффективных зарядов  $e^*$ :

$$[V_{Zn}]e_{ZnSe}^* - [Zn_i]e_{ZnSe}^* - [V_{Se}]e_{ZnSe}^* + [Se_i]e_{ZnSe}^* - (e_{ZnSe}^* - e_{ZnTe}^*)[Te_{Se}] = 0;$$

$$e^* = (N \cdot \lambda^2 - (8 - N)) / (1 + \lambda^2),$$

где  $[V_{Zn}]$ ,  $[V_{Se}]$ ,

$[Zn_i]$ ,  $[Se_i]$  — соответственно, концентрация вакансий и междоузельных атомов в подрешетках Zn и Se;

$[Te_{Se}]$  — концентрация ИВП Те, замещающего атом Se;

$e_{ZnSe}^*$ ,  $e_{ZnTe}^*$  — соответственно, эффективный заряд связи Zn-Se и связи Zn-Te;

$N$  — валентность;

$\lambda$  — степень ковалентности,

$$\lambda = 1 - \exp[-0,25(X_x - X_{Zn})];$$

$X$  — электроотрицательность,  $X_{Zn} = 1,5$ ;  $X_{Se} = 2,4$ ;  $X_{Te} = 2,1$ .

Подстановка значений  $X$  дает  $e_{ZnTe}^*/e_{ZnSe}^* \approx 0,918$ . Учитывая, что  $[Zn_i] < [V_{Zn}]$  (так как подвижность междоузельного цинка существенно выше подвижности вакансий цинка), а также предположив, что  $[V_{Se}] \cong [Se_i]$ , окончательно получим

$$[V_{Zn}] \cong (1 - (e_{ZnTe}^*/e_{ZnSe}^*)) [Te_{Se}],$$

т. е. концентрация вакансий цинка  $V_{Zn}$  линейно увеличивается с ростом концентрации ИВП Те.

Соотношение между концентрациями одиночных дефектов  $Te_{Se}$  ( $C_1$ ) и 3-комплексных ( $C_3$ ) имеет вид

$$C_1 = C_3 \exp(-b), \quad (1)$$

где  $b = (U_1 - U_3)/(kT) - (\sigma_3 - \sigma_2)/k + \ln \alpha_3 - C_V^0$ ;

$\sigma_i$ ,  $\alpha_i$  — соответственно химический потенциал и статистический вес дефектов ( $\alpha_3 = 16$ );

$C_V^0$  — концентрация вакансий;

$k$  — постоянная Больцмана.

Из (1) следует, что из-за малого вклада  $C_V^0$  практически при любых отклонениях от стехиометрии, так же как и в отсутствие таковых, концентрация изолированных дефектов  $Te_{Se}$  много меньше концентрации 3-комплексных дефектов.

Для концентрации 2-комплексных дефектов  $C_2$  имеем

$$C_2 = 1/2D [DC_{Te} + DC_V^0 + 1 - ((C_{Te} - C_V^0)^2 D^2 + 2D(C_{Te} + C_V^0) + 1)^{1/2}], \quad (2)$$

где  $D = (\alpha_2/\alpha_3) \exp\{-(U_2 - U_V) - U_3/(kT) - (\sigma_3 - \sigma_2)/k\}$ ;

$U_V$  — энергия образования изолированных вакансий.

Соотношение между концентрациями 2-х и 3-комплексных дефектов имеет вид

$$C_3 = C_{Te} - C_2. \quad (3)$$

Из уравнений (2), (3) ясно, что с ростом концентрации Те до 1%, практически линейно возрастают концентрации как 2-х, так и 3-комплексных дефектов, причем с ростом концентрации Те увеличивается преобладание 2-комплексов (например при  $|U_2 - U_V| = 0,5$  эВ и  $U_3 = 0,1$  эВ их концентрация превышает концентрацию 3-комплексов в два раза, при  $|U_2 - U_V| = 0,5$  эВ и  $U_3 = 1$  эВ — на три порядка).

Для случая, когда отклонение от стехиометрии отсутствует, и легированию подвергается стехиометрический ZnSe ( $C_V^0 = 0$ ), уравнение (2) примет вид

$$C_2 = C_3 H \exp(2[C_{Te} - C_3]), \quad (4)$$

где  $H = \alpha_2/\alpha_3 \cdot \exp(-(U_3 - U_2)/(kT) - (\sigma_3 - \sigma_2)/k)$ .

Численное решение уравнения (4) при условии, что  $U_2 - U_3$  изменяется в интервале от 0,1 до 1 эВ, дает строго противоположный результат: концентрация триплетов существенно превышает концентрацию дублетов — при  $U_2 - U_3 = 0,1$  эВ превышение составляет один порядок, при  $U_2 - U_3 = 1$  эВ — четыре порядка.

Таким образом, имея в виду, что для применения в сцинтилляторах оптимальными являются именно 3-комплексы, очевидно, что технология их изготовления должна быть такой, чтобы минимизировать отклонение от стехиометрии в сторону недостатка Zn. Легирование ИВП Те по разрезу ZnSe-ZnTe в Гиббсовом треугольнике тройной системы Zn-Se-Te предполагает сохранение соотношения катионов и анионов 1:1. Только в этом случае вакансии Zn образуются одновременно с междоузельниками Zn, формируя 3-комплексы типа  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ .

При соизмеримых концентрациях бинарных компонентов как упругая, так и электростатическая энергия Те в позициях замещения уменьшается, поскольку и средний атомный радиус, и средний эффективный заряд приближаются к соответствующим параметрам ZnTe. Формирование комплексов с затратой энергии на образование междоузельников перестает быть выгодным, и поэтому механизм растворения переходит в классическое замещение.

Для реальных кристаллов селенида цинка, как и большинства соединений  $A^{IV}B^{VI}$ , свойственны отклонения от стехиометрии. При этом возможно отклонение как в сторону избытка Zn (с образованием вакансий в подрешетке селена), так и в сторону избытка Se (с образованием вакансий цинка  $V_{Zn}$ ). Первый вариант не представляет интереса при легировании по разрезу ZnSe-Te, поскольку вводимая ИВП Те будет локализоваться в вакансиях подрешетки селена, приближая систему к разрезу ZnSe-ZnTe с механизмом дефектообразования, описанным выше. Второй же вариант может дать новую возможность: ИВП Те будет локализоваться рядом с  $V_{Zn}$ , образуя 2-комплекс. На практике, как правило, встречается именно второй вариант отклонения от стехиометрии, что обуславливает необходимость послеростовой термообработки кристаллов ZnSe(Те) в среде Zn для перевода 2-комплексов в 3-комплексы типа  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ , кото-

рые, как было показано ранее, играют роль центров излучательной рекомбинации в халькогенидных сцинтилляторах (ХС) ZnSe(Te).

При введении других ИВП, в том числе при О-подобном легировании, вышеуказанные термодинамические представления и выводы остаются такими же, как для ZnSe(Te), с тем только отличием, что 2-комплексы представляют собой несимметричные диполи  $X^O Zn_i$  или  $X^{Te} Zn_i$ , где  $X^O$ ,  $X^{Te}$  — атомы замещения кислорода или теллура в халькогенидной под решетке ZnSe, с суммарным положительным зарядом (поскольку положительный заряд  $Zn_i$  превосходит отрицательный заряд серы и даже кислорода в позициях замещения), и к ним присоединяется отрицательно заряженная  $V_{Zn}$ . Поэтому следует ожидать, что 3-комплексы в полупроводниках ZnSe(S) и ZnSe(O) имеют такой же состав, что и ZnSe(Te), т. е. состоят из  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$  и ИВП, однако взаимное расположение структурных компонентов в комплексах с Te другое. Если в 3-комплексах с теллуром  $V_{Zn}$  занимает положение между Te и  $Zn_i$  (поскольку последние отталкиваются), то в 3-комплексах с участием S и O в центре комплекса находится  $Zn_i$ , по разные стороны от которого в ближнем окружении локализованы  $V_{Zn}$  и ИВП. Из анализа описанных механизмов дефектообразования при О- и Те-подобном легировании следует, что центры типа  $V_{Zn} Zn_i O_{Se}$  и  $Zn_i V_{Zn} Te_{Se}$  являются антагонистическими. Для получения высокоэффективных сцинтилляторов ZnSe(Te) следует уменьшать концентрацию кислорода в кристаллах, а для получения ZnSe(O) — концентрацию теллура.

**Получение халькогенидных сцинтилляторов**

Основные технологические этапы получения ХС различных типов показаны на рис. 1. Следует отметить, что для получения ХС на основе ZnSe(O) необходима операция введения примеси кислорода. Для этого предварительно выращенный слиток неактивированного селенида цинка подвергается механическому дроблению в кислородосодержащей атмосфере, при этом осуществляется механоактивация шихты кислородом. Альтернативным способом введения кислорода в шихту, улучшающим механические и

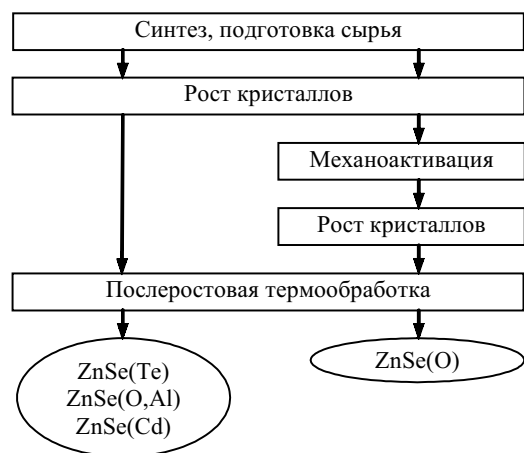


Рис. 1. Особенности технологии получения ХС различных типов

сцинтилляционные свойства кристаллов, является добавка оксидов металлов III группы, например  $Al_2O_3$  (при массовой доле 0,03—0,1%) [15—19].

Для выращивания ХС использовался метод выращивания кристаллов из расплава под давлением инертного газа (Ar, до  $10^7$  Па) — метод Бриджмена–Стокбаргера, позволяющий получать кристаллы ХС диаметром до 40 мм, весом около 1 кг за сравнительно короткое время (несколько суток).

Опытно-промышленная установка для выращивания кристаллов ХС представляет собой компрессионную печь с резистивным графитовым нагревателем специальной конструкции и двухслойным графитовым тиглем, конструкция которого позволяет снизить массоперенос исходного вещества из зоны кристаллизации за пределы тигля.

На финишной стадии получения ХС различных типов в качестве стандартной процедуры использовалась термообработка кристаллов в парах Zn ( $T=1300$  К, 24—48 ч), при которой, как было сказано выше, происходит окончательное формирование центров люминесценции и подавление возможных каналов безызлучательной рекомбинации и уровней, обуславливающих светозапасание и послесвечение сцинтилляторов [20—28].

**Спектрально-кинетические и энергетические характеристики ХС**

В таблице приведены выходные параметры основных типов ХС, получаемых при различных методах легирования. Для сравнения в таблице приведены также характеристики широко используемого сцинтиллятора CsI(Tl). При всех имеющихся преимуществах перед другими сцинтилляторами, основным недостатком ХС является заметное самопоглощение излучения (коэффициент поглощения  $\alpha$  достигает

Основные выходные характеристики кристаллов ХС и CsI(Tl)

Параметры	ZnSe(O) ZnSe(O,Al)	ZnSe(Te), ZnSe(Cd,Te)	CsI(Tl)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,42	5,42	4,51
Эффективный атомный номер	33	33	54
Гигроскопичность	нет	нет	да
Полоса максимальной люминесценции, нм	590—605	630—640	550
Послесвечение: после 5 мс, % после 20 мс, %	<0,01 ≤0,005	<0,2 <0,05	1—2 0,3—2,0
Показатель поглощения, см <sup>-1</sup>	0,1—0,15	0,1—0,2	<0,05
Световой выход с ФД относительно CsI(Tl) толщиной 2 мм, %	90—110	100—120	100
Время высвечивания, мкс	1—2	30—50	1
Коэффициент спектрального согласования с фотодиодом	0,9	0,92	0,75

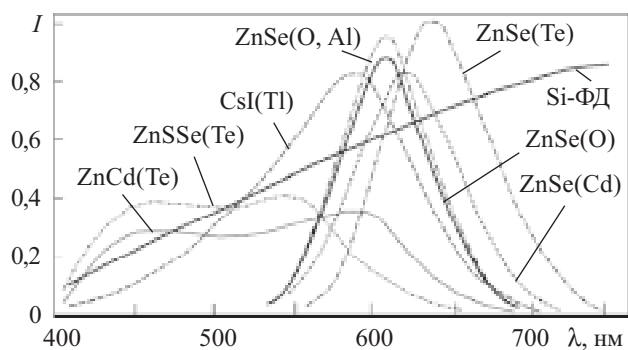


Рис. 2. Спектры излучения ХС на основе соединений А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup> и спектральная чувствительность Si-фотодиода

0,1—0,2 см<sup>-1</sup>). Очень высокий практический световой выход элементов толщиной не более 5 мм, измеряемый с помощью Si-фотодиода, объясняется двумя факторами: хорошей спектральной согласованностью спектра излучения сцинтиллятора со спектральной чувствительностью фотодиода (рис. 2) и высоким абсолютным световыходом  $I_{AC}$ , достигающим для некоторых типов ХС величины  $(6,3—7,6) \cdot 10^4$  фотон/МэВ, что превосходит световой выход одного из лучших сцинтилляторов — CsI(Tl) [29—34].

Для Те-легированных кристаллов ХС (ZnSe(Te), ZnSe(Cd,Te)) характерна высокая стабильность зависимости светового выхода ( $S$ ) от температуры образцов (рис. 3) — в диапазоне  $T=4,2—350$  К изменения величины  $S$  не превышает 20—30%. При этом ход зависимости  $S=f(T)$  немонотонен, в области  $T=300—350$  К наблюдается некоторое возрастание величины  $S$ , связанное с поэтапностью процессов термоионизации-термогашения в 3-комплексах  $Te_{Se}-V_{Zn}-Zn_i$ . Спектральный состав излучения, в котором доминирует полоса с  $\lambda_{max}=630—640$  нм, остается практически неизменным [20, 38].

Для О-легированных кристаллов ХС (ZnSe(O), ZnSe(O, Al) и др.) при температуре 300 К характерна полоса излучения  $\lambda_{max}=600—605$  нм. Однако в диапазоне  $T=80—500$  К у таких кристаллов обнаруживается

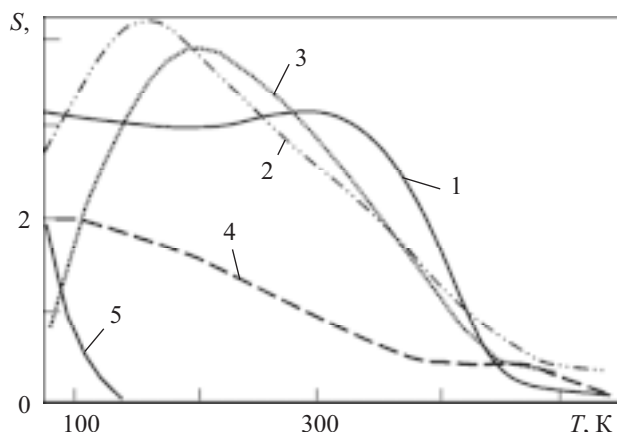


Рис. 3. Температурная зависимость световыхода ( $S$ ) Те-легированных (1) и О-легированных (2) ХС, а также интенсивности полос люминесценции кристаллов типа ZnSe(O), ZnSe(O,Al) с длиной волны излучения (в нм): 3 — 595—605; 4 — 630—640; 5 — 880

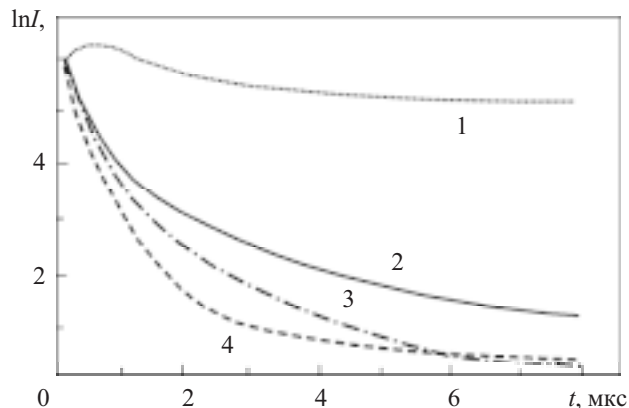


Рис. 4. Кинетика высвечивания ХС при  $T=300$  К: 1 — ZnSe(Te); 2 — ZnSe(Cd); 3 — ZnSe(O,Al); 4 — ZnSe(O)

вается двойная инверсия доминирующей полосы люминесценции: при  $T=80—100$  К  $\lambda_{max}=620—630$  нм (энергия активации термогашения  $\epsilon_T=0,05$  эВ), при  $T=110—350$  К  $\lambda_{max}=600—605$  нм ( $\epsilon_T=0,5$  эВ), а при  $T>400$  К снова  $\lambda_{max}=620—630$  нм ( $\epsilon_T=0,7$  эВ), что связано со сменой доминирующих полос излучения (рис. 3), обусловленной конкурированием основных центров свечения типа  $V_{Zn}-Zn_i-O_{Se}$  и вторичных, связанных, возможно, с неконтролируемыми примесями халькогенидов.

В отличие от «быстрой» кинетики высвечивания О-легированных ХС (табл. 1, рис. 4), кинетика люминесценции Те-легированных ХС сильно затянута (при массовой доле легирующего элемента  $C_{Te} \geq 0,5$ —

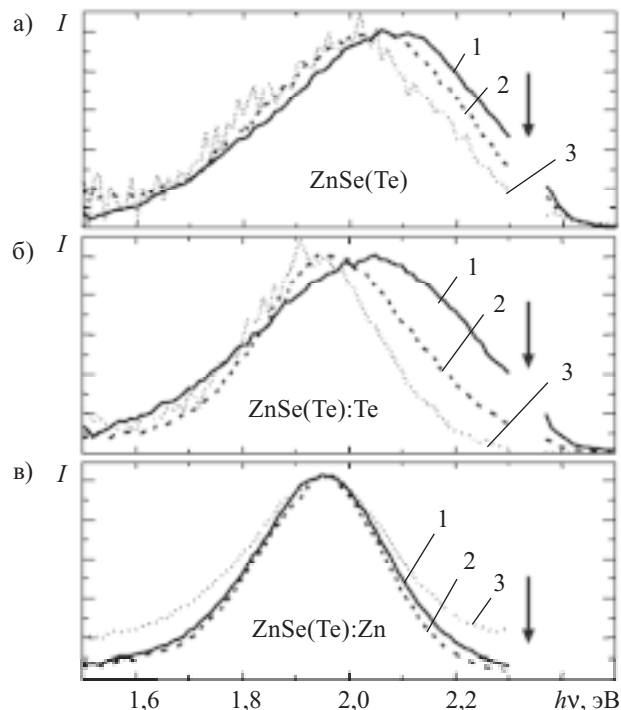


Рис. 5. Изменение спектров люминесценции кристаллов ZnSe(Te) неотожженных (а), отожженных в Те (б) и отожженных в Zn (в) с разной задержкой  $\Delta t$  после прекращения возбуждения: 1 — 0 мкс; 2 — 1 мкс; 3 — 10 мкс (стрелки указывают энергию кванта возбуждения)

2% время высвечивания  $\tau \geq 50-100$  мкс) и немонотонна, что так же как и в случае особого хода термогашения люминесценции может быть связано с каскадными процессами энергопереноса в 3-комплексах  $\text{Te}_{\text{Se}}-\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$  [20, 23, 36, 37].

Уровень послесвечения для всех типов ХС очень низок (табл. 1), что свидетельствует об эффективном подавлении ловушек носителей заряда на заключительном этапе получения ХС путем термообработки в среде Zn, за счет чего кристаллы также приобретают высокую проводимость *n*-типа (концентрация свободных электронов  $10^{17}-10^{19}$  см<sup>-3</sup>, их подвижность при  $T=80-350$  К составляет  $150-400$  см<sup>2</sup>/(В·с) [6, 27, 38].

Вышеуказанные данные о свойствах рабочих полос люминесценции ХС (рис. 3, 4, табл. 1), а также характер изменения формы «крыльев» полос излучения после прекращения облучения (рис. 5), показывают, что у кристаллов ХС наблюдается симметричное относительно  $\lambda_{\text{max}}$  затухание в высоко- и низкоэнергетических областях полосы излучения (рис. 5, в). Это является одним из свидетельств рекомбинационной природы люминесценции, в отличие от донорно-акцепторной, характерной для высокоомных и не прошедших послеростовой отжиг в среде Zn кристаллов (рис. 5, а, б) с несимметричным затуханием излучения в полосе. На основании этого можно предложить схему основных переходов в ХС, приведенную на рис. 6, позволяющую объяснить возникновение полос люминесценции Л-600-620 и Л-635, особенности кинетики и термогашения люминесценции ХС [6, 20, 21, 39, 40].

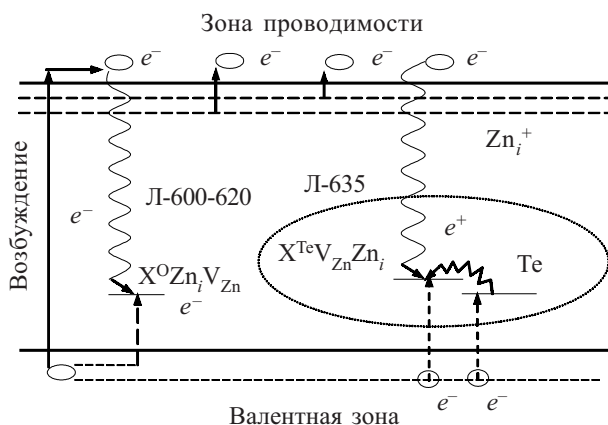


Рис. 6. Схема излучательных переходов в ХС различных типов

Учитывая, что примесь Te в ХС типа ZnSe(Te) может играть роль изоэлектронной ловушки с метастабильным состоянием, упрощенную схему излучательных переходов можно разбить на следующие этапы:

- первичная ионизация — распределение зарядов  $e^-$  и  $e^+$ ;
- локализация и накопление дырок  $e^+$  на метастабильных уровнях  $\text{Te}_{\text{Se}}$  в парах  $\text{Te}_{\text{Se}}-\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$ ;
- переход (термо- или фотоиндуктивный) дырок  $e^+$  на уровни  $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$ ;
- излучательная рекомбинация свободного электрона  $e^-$  с локализованной на  $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$  дыркой  $e^+$ .

При температурах, когда уже происходит термическое освобождение дырок  $e^+$  с уровня  $\text{Te}_{\text{Se}}$ , но еще нет термоионизации другого компонента 3-комплекса —  $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$  (область  $T=300-350$  К на рис. 3), эффективность излучательной рекомбинации увеличивается. Для кристаллов ХС с О-подобным типом легирования этап б) практически отсутствует, а кинетика высвечивания и ход термогашения имеют обычный вид.

Таким образом, для всех типов ХС люминесценция имеет примесную рекомбинационную природу с 3-комплексами в роли центров излучения, но в Te-легированных ХС, из-за наличия в составе центров свечения атомов Te, играющих одновременно роль изоэлектронной ловушки с метастабильными возбужденными состояниями, энергоперенос имеет каскадный характер с вытекающими последствиями для термогашения и кинетики люминесценции.

### Основные области практического использования ХС

Экспериментальные исследования показали, что ввиду повышенного самопоглощения излучения необходимо тщательно выбирать толщину сцинтилляционных элементов для конкретного диапазона энергии регистрируемых излучений (рис. 7). Одной из областей, где элементы на основе ХС малой (не более 3—5 мм) толщины признаны наиболее эффектив-

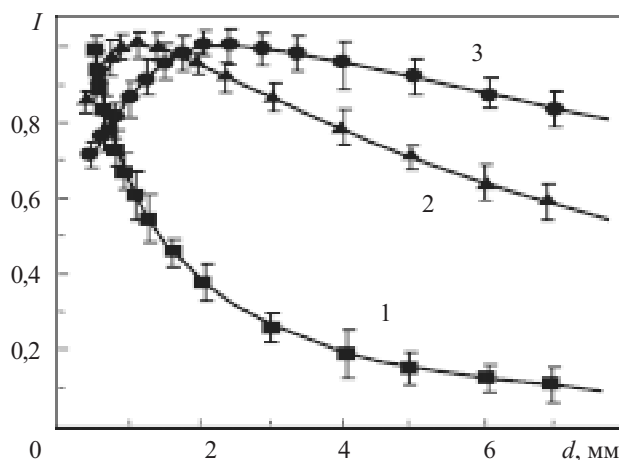


Рис. 7. Зависимость относительного световыхода от толщины образцов ХС при рентгеновском возбуждении: 1 — 20 кВ; 2 — 50 кВ; 3 — 100 кВ

ными с учетом их высокого световыхода, очень низкого уровня послесвечения и относительно невысокого атомного номера (для ZnSe  $Z_{\text{эф}}=33$ ), является мультиэнергетическая радиография [29, 37, 41—43]. В таких системах низкоэнергетические детекторы на основе ХС могут служить энергетическими фильтрами, а Te-легированные ХС, обладающие более длительным временем высвечивания  $\tau$ , чем другие сцинтилляторы ( $\tau_1 \gg \tau_2$ ,  $Z_{\text{эф}1} < Z_{\text{эф}2}$ ) — еще и частотно-зависимыми энергетическими фильтрами для модулирующего зондирующего рентгеновского излучения (рис. 8). Это позволяет существенно повысить чувствительность интроскопов к компонентам тестируе-

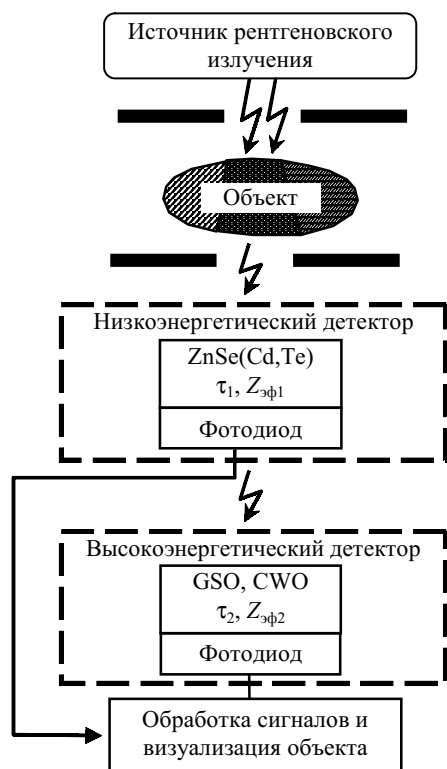


Рис. 8. Блок-схема детектирующего тракта с повышенной чувствительностью для мультиэнергетической радиографии

мых объектов с близким  $Z_{эф}$  (например мыло и взрывчатка). Для медицинских и технических интроскопов нового поколения, работающих в режиме реального времени, более подходящими являются О-легированные ХС.

В сочетании с другими сцинтилляторами (например CsI(Tl)) ХС в виде тонких пластин (1—2 мм) или в мелкозернистом виде могут использоваться в комбинированных и «фосфич»-детекторах для раздельной регистрации  $\alpha$ -,  $\beta$ -частиц и  $\gamma$ -квантов в смешанных радиационных потоках [44—47].

С учетом того, что ХС являются уникальными материалами, сочетающими свойства как полупроводников, так и высокоэффективных сцинтилляторов, очень интересным и перспективным решением было создание детекторов на основе ХС-элементов с интегрированной поверхностной фоточувствительной гетероструктурой типа «ХС/pZnTe–nCdSe» [1, 48, 49], обладающих большей, чем у «ХС–ФД»-детектора, рентгеночувствительностью (до 180—200 нА·мин/(Р·см<sup>2</sup>)), простотой конструкции, повышенной механической и радиационной стойкостью.

Если на поверхности кристаллов ZnSe(ИВП) (например типа ZnSe(Cd, Te), обладающего повышенной однородностью свойств в объеме элементов) сформировать фоточувствительную структуру Шоттки типа ZnSe(ИВП)–Ni, то такие элементы в сочетании с селективными оптическими фильтрами могут использоваться как высокоэффективные датчики для А-, В-, и С-диапазонов УФ-излучения [50, 51]. Кроме высокой чувствительности (0,02—0,1 А/Вт), та-

кие детекторы имеют также высокие эксплуатационные свойства, простую конструкцию и высокую стойкость к УФ-излучению.

С использованием детекторов на основе активированных селенида цинка с фоточувствительными структурами Шоттки, оптических фильтров и фотометрической интегрированной сферы разработаны конструкции дозиметров, которые предназначены для контроля дозы и мощности УФ-излучения природного и техногенного происхождения в УФА- и УФБ-областях спектра [52].

### Заключение

Кристаллы ХС на основе селенида цинка и других соединений  $A^{II}B^{VI}$  обладают специфическими спектрально-кинетическими свойствами люминесценции, которые зависят от вида изовалентной примеси и определяются двумя основными направлениями комплексообразования — при Те-подобном и О-подобном легировании. Такие особенности свойств ХС как высокие световыход и радиационная стойкость, очень низкий уровень послесвечения, относительно невысокий атомный номер и «медленная» или «быстрая» кинетика высвечивания, а также уникальное сочетание для всех типов ХС сцинтилляционных и полупроводниковых свойств позволяют создавать детектирующие системы для мультиэнергетической быстродействующей радиографии с повышенной чувствительностью, «фосфич»-детекторы, а также датчики ионизирующих излучений с интегрированными на поверхности ХС-кристаллов фотоприемниками на основе гетероструктур и барьеров Шоттки.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Атрошенко Л. В., Бурачас С. Ф., Гальчинецкий Л. П. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы на их основе.— Киев.: Наукова думка, 1998.
2. Гектин А. В., Гринев Б. В. Галоидные сцинтилляторы. Научные и инженерные разработки // Функциональные материалы для науки и техники.— Харьков: Институт монокристаллов.— 2001.— С. 28—47.
3. Гринев Б. В., Семиноженко В. П. Сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений для жестких условий эксплуатации.— Харьков: Изд-во «Основа» при Харьк. Ун-те, 1993.
4. Глобус М. Е., Гринев Б. В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы.— Х.: Акта, 2000.
5. Рыжиков В. Д. Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Получение, свойства, применение.— М.: НИИТЭХИМ, 1989.
6. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г., Гальчинецкий Л. П., Силян В. И. Полупроводниковые сцинтилляторы на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  // Функциональные материалы для науки и техники.— Харьков: Институт монокристаллов.— 2001.
7. Уоткинс Дж. Дефекты решетки в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . Точечные дефекты в твердых телах.— М.: Мир, 1979.— С. 221—242.
8. Баженов В. К., Фистуль В. И. Изозлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // ФТП.— 1984.— Т. 18, № 8.— С. 1345—1362.
9. Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б. Проблема управления составом точечных дефектов в соединениях  $A^{II}B^{VI}$  // Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Сб. научн. тр.— М.: Наука, 1986.— С. 72—108.
10. Thomas D. G. A review of radioactive recombination at isoelectronic donors and acceptors // Phys. Soc. Jap.— 1966.— Vol. 21.— P. 265—271.
11. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskii L. P. et al. The role of oxygen in formation of radiative recombination centers

in ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> crystals // International Journal of Inorganic Materials.— 2001.— Vol. 8, N 3.— P. 1227—1229.

12. Koshkin V. M., Dulfan A. Ya., Ryzhikov V. D. et al. Thermodynamics of isovalent tellurium substitution for selenium in ZnSe semiconductors // Functional Materials.— 2001.— Vol. 8, N 4.— P. 708—713.

13. Koshkin V. M., Dulfan A. Ya., Ganina N. V. et al. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in ZnSe semiconductor // Functional Materials.— 2002.— Vol. 9, N 3.— P. 438—441.

14. Atroschenko L. V., Galkin S. N., Gal'chinetskii L. P. et al. Influence of the growth parameters and subsequent annealing upon structural perfectness, optical and mechanical properties of ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> crystals // Functional Materials.— 2001.— Vol. 8, N 3.— P. 455—461.

15. Пат. 51766 України. Спосіб одержання сцинтилятора на основі селеніду цинку, активованого телуrom / В. Д. Рыжиков, М. Г. Старжинський, Л. П. Гальчинецький, В. І. Сілін.— 16.12.2002. Бюл. №12.

16. Пат. 2170292 РФ. Способ получения сцинтиллятора на основе селенида цинка, активированного теллуrom / В. Д. Рыжиков, Н. Г. Старжинский, Л. П. Гальчинецкий, В. И. Силян.— 10.07.2001. Бюл. №19.

17. Пат. 51767 України. Спосіб одержання напівпровідникового матеріалу n-типу на основі селеніду цинка / В. Д. Рыжиков, М. Г. Старжинський, Л. П. Гальчинецький, В. І. Сілін.— 16.12.2002. Бюл. №12.

18. Пат. 2170291 РФ. Способ получения полупроводникового материала n-типа на основе селенида цинка / В. Д. Рыжиков, Н. Г. Старжинский, Л. П. Гальчинецкий, В. И. Силян (UA).— 10.07.2001. Бюл. №19.

19. Заяв. Укр. №20041210740. Спосіб одержання сцинтиляційного напівпровідникового матеріалу на основі активованого селеніду цинку / М. Г. Старжинський, Б. В. Гриньов, К. О. Катрунов, В. Д. Рыжиков, В. І. Сілін.— Заявл. 27.12.04, рішення про видачу патенту від 24.11.05.

20. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г. О механизме красной люминесценции активированных кристаллов селенида цинка // Укр. физ. журнал.— 1988.— Т. 33, № 6.— С. 818—824.

21. Ryzhikov V. D., Silin V. I., Starzhinskiy N. G. A new ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> scintillator: luminescence mechanism // Nucl. Tracks Radiat. Meas.— 1993.— Vol. 2, N 1.— P. 53—55.

22. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskii L. P. et al. Luminescence of ZnSe(Te) crystals melt grown from the charge enriched in super-stoichiometric components // Functional Materials.— 2000.— Vol. 7, N 2.— P. 204—208.

23. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K. et al. Effects of annealing in zinc vapor upon the electron spectrum formation of ZnSe(Te)-based scintillators // Functional Materials.— 2002.— Vol. 9, N 1.— P. 143—147.

24. Рыжиков В., Старжинский Н. Оптические и электрические свойства центров захвата в кристаллах ZnSe:Te // Пробл., получ. и исслед. монокристаллов.— Харьков, ВНИИМ.— 1988.— № 21.— С. 86—89.

25. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskii L. P., Silin V. I. Semiconductor scintillators based on A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> compounds // Telecommunications and Radio Engineering.— 2001.— Vol. 55, N 10—11.— P. 188—198.

26. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskii L. P. et al. Effect of isovalent dopants upon spectral-kinetic characteristics of ZnSe crystals // Functional Materials.— 2002.— Vol. 9, N 1.— P. 139—142.

27. Ryzhikov V., Gashin P., Starzhinskiy N. et al. Luminescence properties of isovalently doped ZnSe crystals // Functional Materials.— 2003.— Vol. 10, N 2.— P. 207—210.

28. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Gal'chinetskii L. et al. Influence of isoelectric impurities on scintillation and luminescence properties of ZnSe based scintillators // Functional Materials.— 2002.— Vol. 9, N 3.— P. 433—437.

29. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K. et al. Energy characteristics of scintillators for X-ray introscopy // Functional Materials.— 2004.— Vol. 11, N 1.— P. 210—215.

30. Katrunov K., Naydenov S., Ryzhikov V. et al. On the optimum geometric shapes of ZnSe-based scintillation elements // ВАИТ. Сер. ядерно-физ. исследования.— 2004.— № 2.— С. 174—176.

31. Atroschenko L. V., Gal'chinetskii L. P., Galkin S. N. et al. Doping methods and properties of the solid solutions on A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> crystals base // Functional Materials.— 2005.— Vol. 12, N 4.— P. 610—615.

32. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Chugai O. et al. Studies of photoactive states of isovalently doped ZnSe crystals by the method of scanning photodielectric spectroscopy // Functional Materials.— 2004.— Vol. 11, N 3.— P. 563—565.

33. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г., Катрунов К. А. и др. Люминесцентные свойства селенида цинка с изовалентными примесями // Наук. вісн. Інституту економіки та нових технологій ім. Ю. І. Кравченка. Нові технології.— 2004.— № 1—2.— С. 60—65.

34. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K., Gal'chinetskii L. Absolute light yield of ZnSe(Te) and ZnSe(Te, O) scintillators // Functional Materials.— 2002.— Vol. 9, N 1.— P. 135—138.

35. Вакуленко О. В., Зеленский С. Е., Лысый В. С. и др. Нелинейная фотолюминесценция кристаллов ZnSe(Te) // Журн. прикл. спектроскопии.— 1990.— Т. 52, № 2.— С. 231—234.

36. Ryzhikov V., Starzhinskiy N. Properties and peculiar features of application of isoelectronically doped A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> compound-based scintillators // J. Korean Asso. Radiat. Prot.— 2005.— Vol. 30, N 2.— P. 77—84.

37. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г., Гринев Б. В. и др. Особенности применения и характеристики сцинтилляторов для рентгеновской интроскопии // Наук. вісн. Інституту економіки та нових технологій ім. Ю. І. Кравченка. Нові технології.— 2004.— № 1—2.— С. 5—7.

38. Гальчинецкий Л. П., Дмитриев Ю. Н., Ковтун Е. Д. и др. Особенности испарения кристаллов селенида цинка, легированных изовалентными примесями // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы.— 1989.— Т. 25, № 10.— С. 1632—1636.

39. Вакуленко О. В., Кравченко В. Н., Рыжиков В. Д. и др. Влияние сверхстехиометрических компонентов на спектрально-кинетические характеристики люминесценции изовалентно легированных кристаллов ZnSe // ФТП.— 1997.— Т. 31, № 10.— С. 1211—1215.

40. Ибрагимова Э. М., Гафаров А. А., Машарипов К. Ю. и др. Кинетика фотолюминесценции ZnSe(Te, O) сцинтилляторов при импульсном лазерном возбуждении // Матер. Электрон. Техники.— 2001.— № 6.— С. 31—37.

41. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Seminozhenko V. et al. On luminescence kinetics of scintillators used in X-ray introscopy systems // Functional Materials.— 2004.— Vol. 11, N 1.— P. 61—65.

42. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г., Козин Д. Н. и др. Выбор сцинтиллятора для интроскопических систем со сканирующими детекторами типа сцинтиллятор-фотодиод // Известия ВУЗов. Сер. материалы электронной техники.— 2000.— № 3.— С. 37—40.

43. Декл. пат. 44547А України. Детектувальна система для рентгенівської інтроскопії / В. Д. Рыжиков, М. Г. Старжинський, Л. П. Гальчинецький та ін.— 15.02.2002. Бюл. № 2.

44. Gavylyuk V., Gal'chinetskii L., Katrunov K. et al. On the use of chaotic billiard geometry to improve the light output of a scintillator // Functional Materials.— 2003.— Vol. 10, N 4.— P. 744—746.

45. Ryzhikov V., Gal'chinetskii L., Katrunov K. et al. Composite detector for mixed radiations based on CsI(Tl) and dispersions of small ZnSe(Te) crystals // Nucl. Instruments & Meth. in Phys. Research.— 2005.— Vol. A540.— P. 395—402.

46. Рыжиков В., Старжинский Н., Катрунов К. та ін. Використання сцинтиляторів на основі селеніду цинку в комбінованих детекторах для реєстрації змішаних потоків випромінювань // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика.— 2005.— Вып. 17.— С. 43—46.

47. Ryzhikov V., Gal'chinetskii L., Starzhinskiy N. et al. Combined detectors of charged particles based on selenide scintillators and silicon photodiodes // ВАХТ. Сер. ядерно-физические исследования.— 2001.— № 5.— С. 174—176.

48. Focsha A. I., Gashin P. A., Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G. Preparation and properties of an integrated system «photosensitive heterostructure-semiconductor scintillator» on the basis of compounds A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> // International Journal of Inorganic Materials.— 2001.— Vol. 3.— P. 1223—1225.

49. Focsha A. A., Gashin P. A., Ryzhikov V. D. et al. Properties of semiconductor scintillators and combined detectors of ionizing radiation based on ZnSe(Te,O)/pZnTe-nCdSe structures // Optical Materials.— 2002.— Vol. 19.— P. 213—217.

50. Avdeenko A. A., Gal'chinetskii L. P., Leo G. et al. Photoreceivers with Shottky barrier based on doped ZnSe crystals for UV radiation parameters metering devices // Functional Materials.— 2000.— Vol. 7, N 2.— P. 224—227.

51. Chugai O., Ryzhikov V., Starzhinskiy N. et al. Electrophysical properties of metal-semiconductor-metal structures based on isovalently doped zinc selenide crystals // Functional Materials.— 2004.— Vol. 11, N 4.— P. 684—687.

52. Ryzhikov V. D., Gal'chinetskii L. P., Starzhinskiy N. G. et al. A portable meter of the ultraviolet radiation in biologically active ranges of solar radiation based on the ZnSe semiconductor // Telecommunications and Radio Engineering.— 2001.— Vol. 55 (5), N 10—11.— P. 84—92.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана  
ЦНИТИ «Техномаш»



**XV Международная научно-техническая конференция**  
**ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ**  
**(Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)**

**XXII Международный симпозиум**  
**ТОНКИЕ ПЛЕНКИ В ЭЛЕКТРОНИКЕ**

Москва, 9—11 сентября 2009 г.

**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ**

Екатерина Вадимовна Булыгина — Доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н. Э. Баумана  
Тел.: (916) 621-57-24  
Факс: (499) 267-17-39  
E-mail: k.bulygina@mail.ru

**АДРЕСА ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ:**

105005, Россия, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5, МТ-11  
E-mail: panfilov@bmstu.ru  
Тел.: (916) 621-57-24  
Тел./факс: (499) 267-17-39

121108, Россия, г. Москва, ул. Ивана Франко, 4  
E-mail: samoylovich@technomash.ru  
Телю: (499) 146-10-95  
Тел./факс: (499) 146-19-42

**Основные направления:**

- ✦ Нанотехнология — инженерные проблемы и подготовка кадров
- ✦ Материалы, оборудование и технологии наноэлектроники и микрофотоники
- ✦ Новые технологии производства, обработки и исследования наноструктурированных материалов
- ✦ Системы и устройства радиотехники и средств связи
- ✦ Наноструктурированные материалы на основе углерода и фотонные кристаллы в оптоэлектронике и оптическом приборостроении
- ✦ Технологии и оборудование для производства приборов электронной техники и радиоэлектронных устройств
- ✦ Микроэлектромеханические системы в медицине и промышленности
- ✦ Получение, свойства и применение тонких плёнок в электронике
- ✦ Слоистые структуры на основе тонких плёнок
- ✦ Методы контроля функциональных свойств материалов электронной техники, измерительная аппаратура и аналитические методы
- ✦ Моделирование и информационное обеспечение исследований