



Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины
e-mail: kkatrunov@isma.kharkov.ua

Особенности получения сцинтилляционных материалов на основе твердых растворов ZnS-ZnTe для цифровой радиографии

**Катрунов К.А, Лалаянц А. И., Жуков А.В., Баумер В.Н., Галкин С. Н.,
Гальчинецкий Л. П., Зеня И. М., Брылева Е. Ю, Коротенко А. Е.**

Современные рентгеновские интроскопические системы для мультэнергетической цифровой радиографии



Основные требования к детекторам для цифровой радиографии:

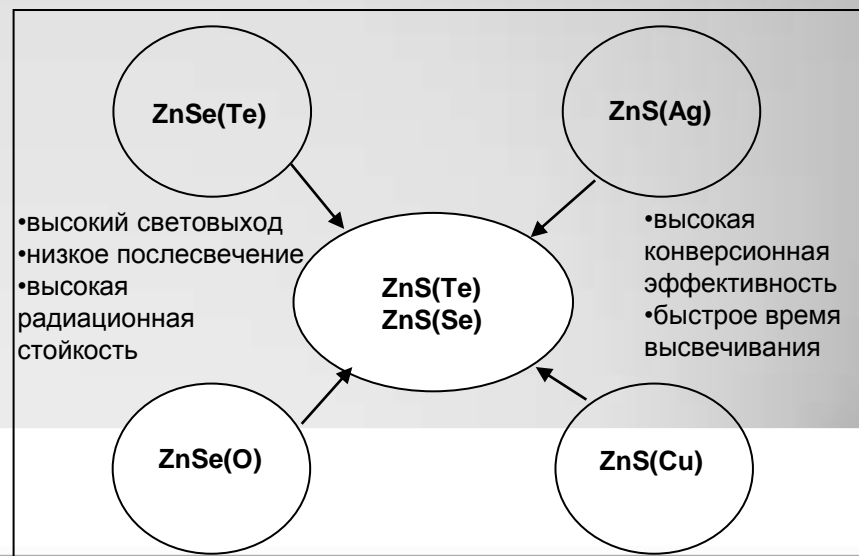
- высокая эффективность поглощения и преобразования излучения;
- динамический диапазон по интенсивности излучения $> 10^3 - 10^4$;
- высокая идентичность характеристик (0,1 - 0,5 %);
- высокое быстродействие ($10^{-4} - 10^{-5}$ с);
- высокое отношение сигнал/шум;
- минимальное взаимное влияние;
- высокая радиационная стойкость.

Сцинтилляторы для детекторов цифровой радиографии:

- **NaJ(Tl), CsJ(Tl), CsJ(Na)** - $Z_{эфф} = 51, 54$ недостатки - малая радиационная стойкость, высокий уровень послесвечения
- **CWO, ZWO** - $Z_{эфф} = 66, 61$, недостатки - низкий световой выход
- **ZnSe(O, Al, Te)** - $Z_{эфф} = 33$, недостатки - низкая прозрачность к собственному излучению

Актуальным является поиск новых сцинтилляционных материалов, в том числе и с малым значением $Z_{эфф}$

Цель работы - получение и исследования сцинтилляционных материалов на основе твердых растворов сульфидных соединений **ZnS-ZnTe**, для детектирования рентгеновского и низкоэнергетического γ -излучения в интроскопических системах

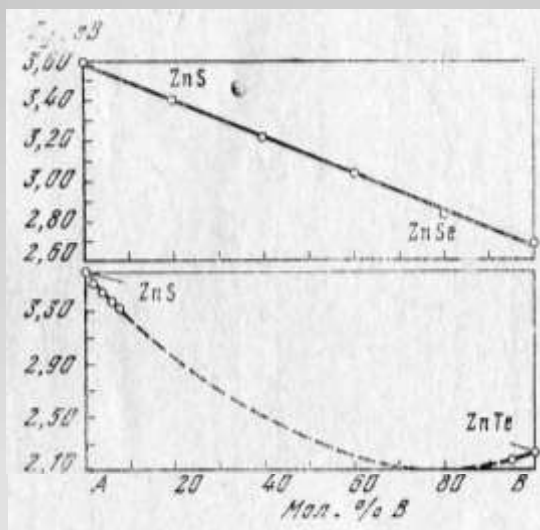
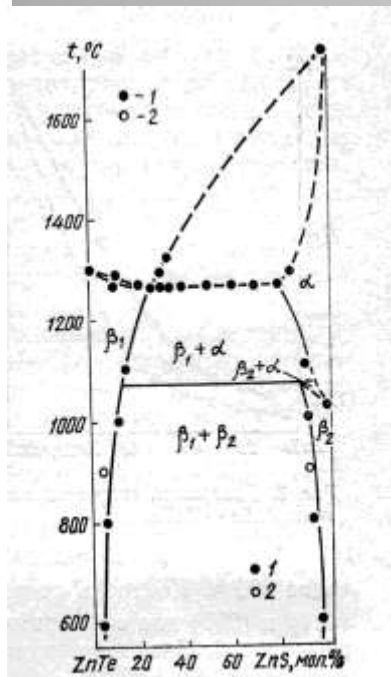


Физико-химические параметры ZnS-ZnTe

Фазовая диаграмма системы ZnS-ZnTe (1)

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора.

Эффективный атомный номер ($Z_{эфф}$) ZnS и $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$



Материал	$Z_{эфф}^{ФОР}$	$Z_{эфф}^{ЭОП}$
ZnS	26.7	25.1
$ZnS_{0.5}Se_{0.5}$	30.2	29.2
ZnSe	32.2	32.1

толщина 90%-ного ослабления γ -излучения для ZnS и $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$

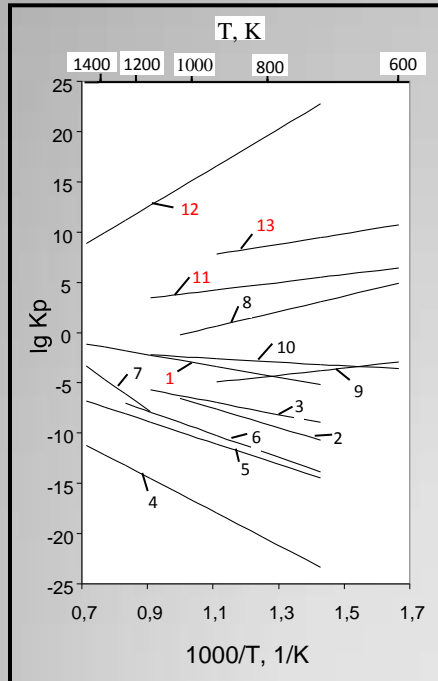
$E\gamma, \text{ МэВ}$	$L_{90}, \text{ см}$	
	ZnS	$ZnS_{0.5}Se_{0.5}$
0,01	$3,227 \cdot 10^{-3}$	$3,271 \cdot 10^{-3}$
0,03	$6,446 \cdot 10^{-2}$	$4,055 \cdot 10^{-2}$
0,05	0,2662	0,1673
0,07	0,6262	0,4079
0,1	1,4177	0,9733

- Область растворимости в системе $ZnS_{1-x}Te_x$: $0 \leq x \leq 0,08$ и $0,9 \leq x \leq 1$.
- Твердые растворы $ZnS_{1-x}Te_x$ имеют структуру сфалерита (S) при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и вюрцита (W) при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Фазовый переход сфалерит-вюрцит осуществляется при $1020 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Мизецкая И.Б., Олейник Г.С. и др. / Физико-химические основы синтеза монокристаллов полупроводников твердых растворов соединений A_2B_6 , К.-Наукова думка

Расчет термодинамических констант равновесия

ZnS-ZnTe-H₂-S



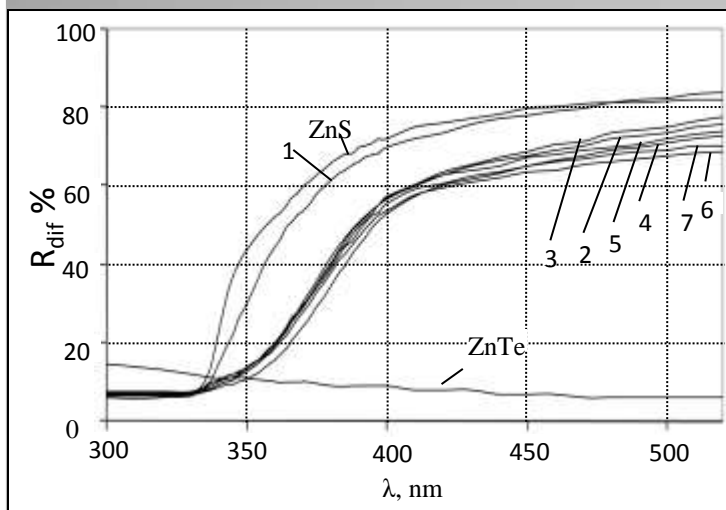
При расчетах K_p
использовалось
приближение Улиха

$$\lg K_p = (\Delta S_{298}^0 + \Delta H_{298}^0 / T) / 2.3R = A - B/T$$

- 1 $ZnO_{(sol)} + H_{2(g)} = Zn_{(g)} + H_2O_{(g)}$
- 2 $ZnS_{(sol)} + H_{2(g)} = Zn_{(g)} + H_2S_{(g)}$
- 3 $ZnTe_{(sol)} + H_{2(g)} = Zn_{(liq)} + H_2 + Te_{(g)}$
- 4 $ZnS_{(sol)} + Te_{(g)} = ZnTe_{(sol)} + S_{(g)}$
- 5 $ZnS_{(sol)} = Zn_{(g)} + 1/2S_{2(g)}$
- 6 $ZnTe_{(sol)} = Zn_{(liq)} + Te_{(liq)}$
- 7 $ZnTe_{(sol)} = Zn_{(g)} + 1/2Te_{2(g)}$
- 8 $1/2S_{2(g)} + H_{2(g)} = H_2S_{(g)}$
- 9 $H_{2(g)} + 1/2Te_{2(g)} = H_2Te_{(g)}$
- 10 $ZnTe_{(sol)} + H_2S_{(g)} = ZnS_{(sol)} + H_2 + Te_{(liq)}$
- 11 $ZnO_{(sol)} + H_2S_{(g)} = ZnS_{(sol)} + H_2O_{(g)}$
- 12 $ZnO_{(sol)} + H_2 + 1/2S_2 = ZnS_{(sol)} + H_2O_{(g)}$
- 13 $ZnO_{(sol)} + H_2 + S_{(liq)} = ZnS_{(sol)} + H_2O_{(g)}$

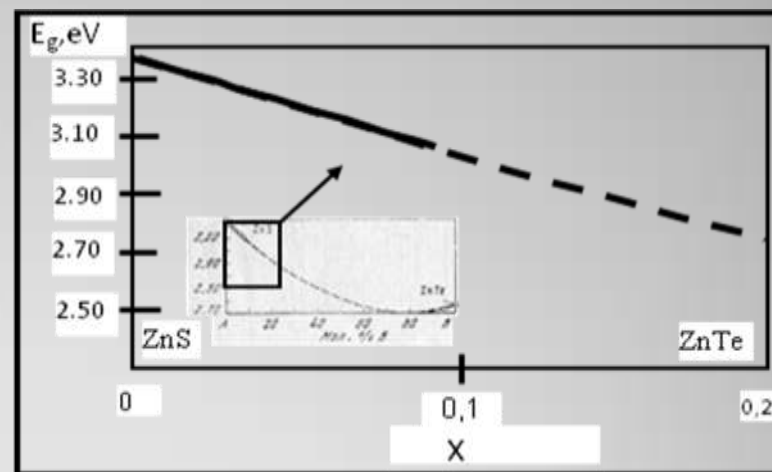
Наиболее вероятными реакциями являются реакции (1), (11), (12), (13) (выделены красным) и связаны с восстановлением оксидной пленки ZnO, что положительно сказывается на интенсификации процесса спекания ZnS и ZnTe.

Положение края фундаментальной полосы поглощения в зависимости от состава $ZnS_{1-x}Te_x$ ($x=0.005\div 0.1$)



Система ZnS-ZnTe с различной концентрацией ZnTe
 1- 0,5 масс%; 2- 1 масс%; 3- 2 масс%; 4- 3 масс%; 5- 5 масс%; 6- 7 масс%; 7- 10 масс%.

(0,65 \div 0,75) $T_{пл}$ компонентов
 ($T_{пл}(ZnS)=2100$ K, $T_{пл}(ZnTe)=1500-1600$ K)



Данные атомно-эмиссионной спектроскопии

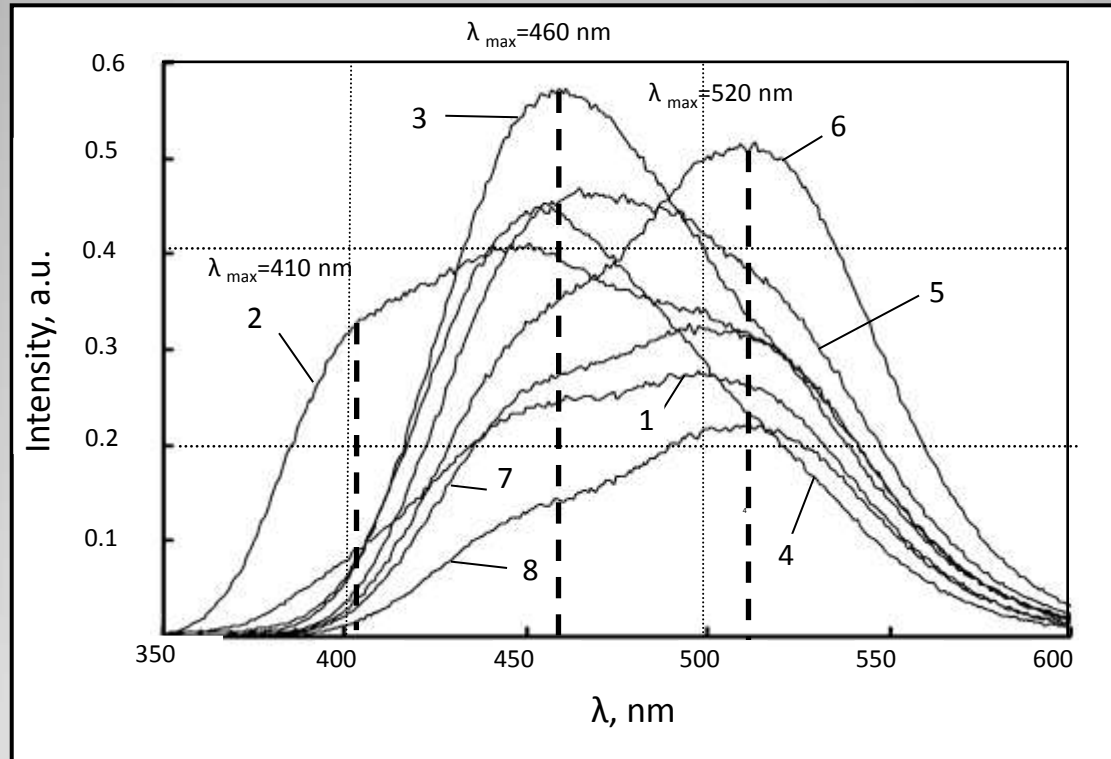
Содержание ZnTe в исходной смеси % масс	Массовая доля теллура, %
0,5	0,20
1	0,26
2	0,83
3	1,58
5	3,52
7	5,61
10	5,73

Данные рентгенофазового анализа

- увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с чистым ZnS;
- увеличение весового содержания фазы сфалерита в общем объеме.
- наличие фаз непрореагировавшего ZnTe и твердого раствора ZnTe - ZnS

Спектры рентгенолюминесценции ZnS - ZnTe

7



Концентрация ZnTe

1- 0,5 масс%; 2- 1 масс%; 3- 2 масс% ; 4- 3 масс%; 5- 5 масс%;
6- 7 масс%; 7- 10 масс%; 8- ZnS

Влияние содопирования редкоземельными ионами и сверхстехиометрических компонент на кинетические характеристики соединений ZnS-ZnTe

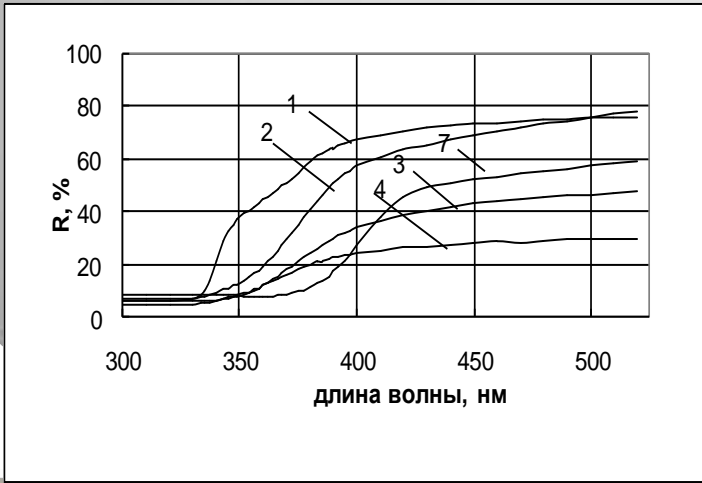
	<i>Состав</i>	<i>Состав легирующей примеси</i>	<i>Избыточный компонент</i>	<i>Послесвечение, %</i>	
				<i>5 мс</i>	<i>20 мс</i>
1	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	-	-	<i>25,89</i>	<i>19,56</i>
2	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Ho₂S₃(0,5 масс%)</i>	-	<i>22,16</i>	<i>16,81</i>
3	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Dy₂S₃(0,5 масс%)</i>	-	<i>21,61</i>	<i>16,46</i>
4	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Eu₂S₃(0,5 масс%)</i>	-	<i>18,91</i>	<i>14,16</i>
5	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	-	<i>S (10 масс %)</i>	<i>18,95</i>	<i>13,83</i>
6	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Ho₂S₃(0,5 масс%)</i>	<i>S (10 масс %)</i>	<i>9,42</i>	<i>6,93</i>
7	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Dy₂S₃(0,5 масс%)</i>	<i>S (10 масс %)</i>	<i>10,10</i>	<i>7,46</i>
8	<i>ZnS+5%ZnTe</i>	<i>Eu₂S₃(0,5 масс%)</i>	<i>S (10 масс %)</i>	<i>9,17</i>	<i>6,49</i>

а) введение сверхстехиометрической серы приводит к уменьшению количества ловушек которые связаны с вакансией серы

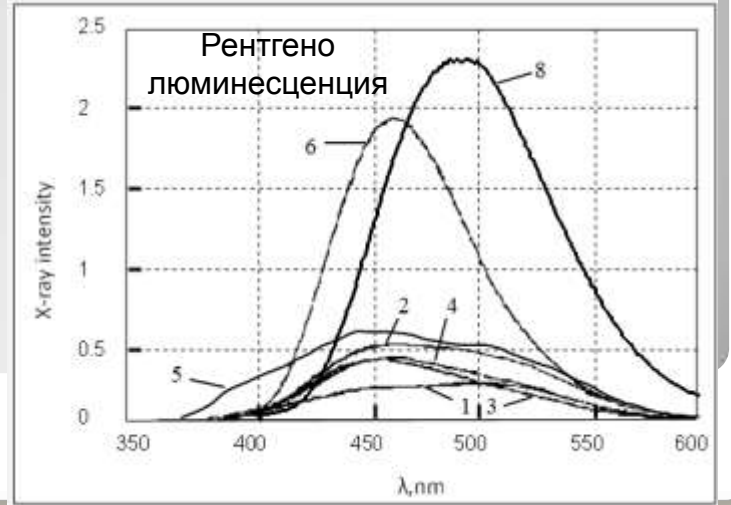
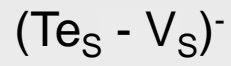
б) содопирование редкоземельными элементами (Ho, Dy, Eu), приводит к заполнению ловушечных центров равновесными свободными носителями, которые появились в результате такого легирования.

Влияние термических отжигов на скнтилляционные параметры ZnS-ZnTe

№	Состав	Условия т/о(среда, время, тем-ра)	Свето выход	Послесвечение %, 5 мс	Процентное содержание фаз		Объем решетки, А ³
					(S)	(W)	
1	ZnS	-	0,03-0,04	42,5	18,2	77,2	V(S)=158,128 V(W)=79,127
2	ZnS-5%ZnTe	-	0,08-0,1	19,5	20,0	77,6	V(S)=158,628 V(W)=79,287
3	ZnS-5%ZnTe	Zn, 4 ч, 950 °C	0,1-0,12	26,5	-	-	-
4	ZnS-5%ZnTe	Zn, 72 ч, 950 °C	0,15-0,15	15,7	40,8	21,1	V(S)=158,504 V(W)=79,321
5	ZnS-5%ZnTe	Ar, 8 ч, 950 °C	0,08-0,1	28,8	35,4	37,7	V(S)=158,245 V(W)=79,142
6	ZnS-5%ZnTe	Ar, 48 ч, 950 °C	0,8-0,85	3,7	87,5	9,7	V(S)=158,961 V(W)=79,154
7	ZnS-5%ZnTe	Ar, 72 ч, 950 °C	0,85-0,87	2,9	91,8	8	V(S)=158,954 V(W)=79,162
8	ZnS-5%ZnTe	Ar, 48 ч, 950 °C +Zn, 4 ч, 950 °C	1	11,059	-	-	-



Номера кривых на спектрах соответствую номерам в таблице

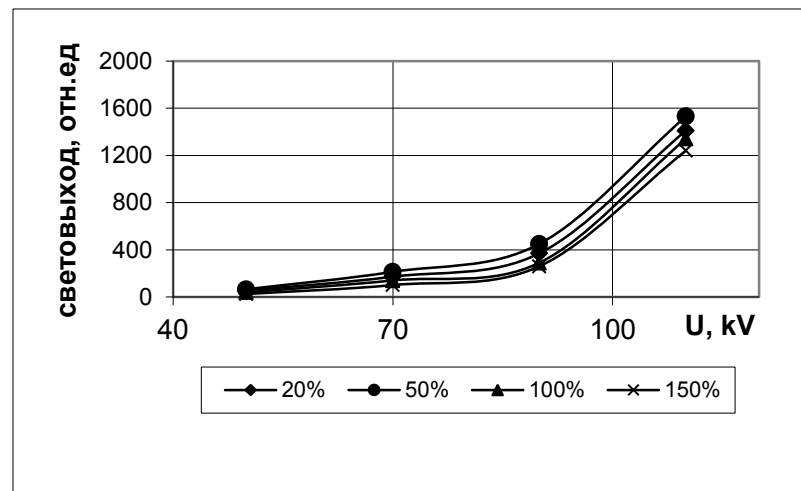


Композитные сцинтилляторы «ZnS(Te) –полимерная матрица»

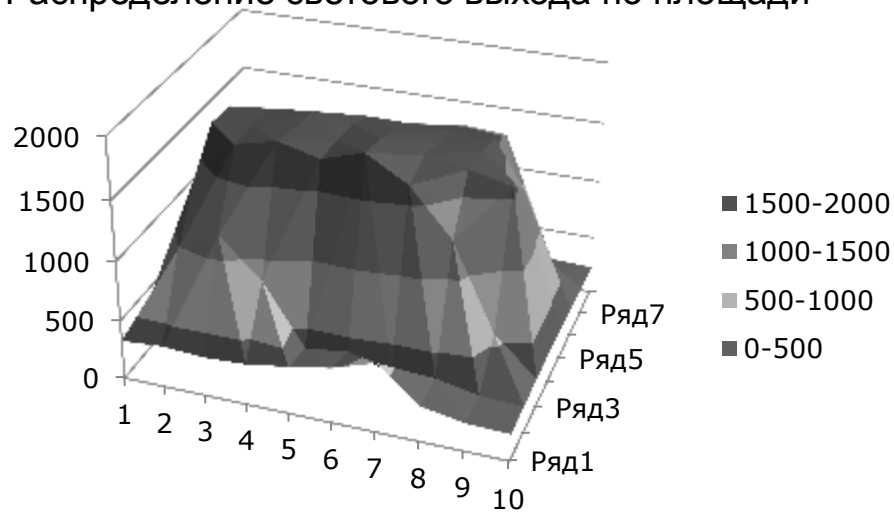


Сцинтилляционная пленка представляет собой слой полимерной матрицы типа СКТН с наполнителем из мелкодисперсного ZnS(Te)

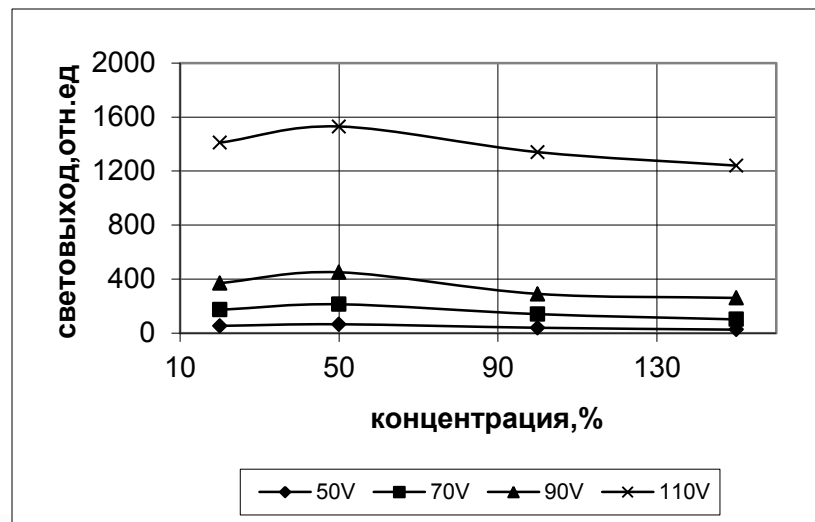
Энергетическая зависимость



Распределение светового выхода по площади



Концентрационная зависимость



Выводы

- *Используя расчеты термодинамических констант равновесия в системах ZnS-ZnTe-H₂S проведен синтез и исследованы особенности образования твердых растворов на основе сульфида цинка в системе ZnS- ZnTe при концентрациях ZnTe 0,5-10масс.%.*
- *Отжиг в инертной атмосфере (Ar, 1300 К, 40-70 ч.) образцов твердых растворов ZnS-ZnTe приводит к формированию полосы излучения с $\lambda_{\text{макс}} = 470$ нм. увеличению светового выхода в ~20 раз, снижению послесвечения до 2-3% при 20мс. При этом наблюдается перестройка решетки из вюрцита в сфалерит.*
- *Снижение уровня послесвечения в системе ZnS-ZnTe достигается как введением сверхстехиометрической серы в процессе синтеза так и содопированием редкоземельными элементами (Ho, Dy, Eu).*
- *Получены образцы композитных сцинтилляционных пленок «ZnS(Te) –полимерная матрица» большой площади и проведены исследования их сцинтилляционных характеристик.*

Благодарю за внимание