

ВПЛИВ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО КРИСТАЛА $ZnSe(X_{Se})$

Л.П. Гальчинецький, Б.В. Гриньов, К.О. Катрунов, О.І. Лалаянц, Т.В. Русакова, В.Д. Рижиков, В.І. Сілін, М.Г. Старжинський

Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України

Харків, Україна

E-mail: galchinetski@isc.kharkov.com

Вивчено вплив термообробки (ТО) кристала $ZnSe(X_{Se})$ в парі води і у водні при температурах 300, 400 і 1200 К на спектр люмінесценції, оптичне пропускання і мікротвердість. Аналіз процесів взаємодії поверхні кристалів $ZnSe(X_{Se})$ з навколишнім повітряним середовищем свідчить про високу вірогідність утворення водню як продукту цих процесів і подальшої дифузії його вглиб кристалів.

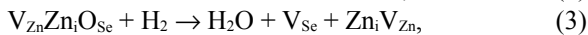
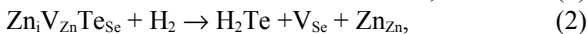
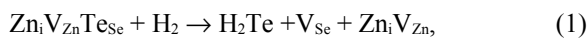
ВСТУП

Одними з перспективних матеріалів для детекторів типу «сцинтилятор-фотодіод» є сцинтиляційні кристали $ZnSe(X)$, де X – ізовалентна домішка (ІВП) кисню (O_{Se}) або телуру (Te_{Se}). Згідно моделі центрів випромінювальної рекомбінації (ЦВР) [1-4] легування кристалів $ZnSe$ домішкою Te_{Se} приводить до утворення стійких потрійних комплексів $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ (тут Zn_i – міжвузельний атом Zn , V_{Zn} – вакансія Zn в катионній підґратці), які є ЦВР-1 з $\lambda_{max} \approx 640$ нм; а легування домішкою O_{Se} – до утворення стійких комплексів $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ (ЦВР-2 з $\lambda_{max} \approx 600$ нм) [1,5]. При цьому концентрація вільних носіїв (електронів) n_e в зоні провідності відповідає змісту комплексів $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ і $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$.

Термодинамічна стійкість комплексів залежить від типу зовнішньої дії на кристали $ZnSe(X)$; однією з них може бути термообробка (ТО) у водні. Предметом даної роботи є дослідження дії ТО в атмосфері водню на характеристики кристалів $ZnSe(X)$.

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Припустимо, що при ТО кристалів $ZnSe(D_{Se})$ у водневому середовищі водень взаємодіє з комплексами $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ і $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$; схема взаємодії може бути наступною:



Тут V_{Se} – вакансія Se ; Zn_{Zn} – атом Zn в своєму вузлі. Варіанти (1) і (3) означають, що при взаємодії з воднем комплекси трансформуються в тісні пари Zn_iV_{Zn} . В реальних дефектних кристалах, до яких відноситься $ZnSe(X)$, ці пари зберігають стійкість і відповідальні за люмінесценцію з $\lambda_{max} \approx 630$ нм. Варіанти (2) і (4) означають, що при взаємодії з воднем потрійні комплекси руйнуються. Для схеми (1) можна написати наступний вираз для різниці потенціалів Гіббса:

$(\Delta G)_{(1)} = [\Delta G_{H_2Te} + \Delta G_{V_{Se}} + \Delta G_{Zn_iV_{Zn}}] - [\Delta G_{Zn_iV_{Zn}Te_{Se}} + \Delta G_{H_2}]$. Аналогічні вирази можна написати для схем (2)-(4). Введемо ступінь порівняльної термодинамічної

стійкості $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ в порівнянні з $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ $\delta(\Delta G)_{(1,3)} = (\Delta G)_{(1)} - (\Delta G)_{(3)}$ (для схем (1) і (3)). Легко бачити, що $\delta(\Delta G)_{(1,3)} = \delta(\Delta G)_{(2,4)} = \delta(\Delta G)$. При цьому $\delta(\Delta G) = [\Delta G_{H_2Te} - \Delta G_{H_2O}] - [\Delta G_{Zn_iV_{Zn}Te_{Se}} - \Delta G_{V_{Zn}Zn_iO_{Se}}] \approx [\Delta G_{H_2Te}^0 - \Delta G_{H_2O}^0] - [\Delta G_{Zn_iV_{Zn}Te_{Se}}^0 - \Delta G_{V_{Zn}Zn_iO_{Se}}^0]$. (5)

Температурна залежність $\delta(\Delta G)$, з врахуванням зміни теплоємності ΔC_p , визначається виразом (при T більше 300 К):

$$\delta(\Delta G)_T = \delta(\Delta G_{\Delta T}) + \delta(\Delta C_p) \cdot (T - 298) - T \cdot \delta(\Delta C_p) \cdot \ln \frac{T}{298}. \quad (6)$$

Тут $\delta(\Delta C_p) = \delta(\Delta C_p)_{(1,3)} - \delta(\Delta C_p)_{(2,4)} \approx (C_{p,H_2Te}^0 - C_{p,H_2O}^0) - (C_{p,Zn_iV_{Zn}Te_{Se}}^0 - C_{p,V_{Zn}Zn_iO_{Se}}^0)$,

$$\delta(\Delta G_{\Delta T}) = \delta(\Delta G_{\Delta T})_{(1,3)} = \delta(\Delta G)_{(1,3)} - \Delta T \cdot \delta(\Delta S)_{(1,3)},$$

при цьому

$$\delta(\Delta S)_{(1,3)} \approx (S_{298,H_2Te}^0 - S_{298,H_2O}^0) - (S_{298,Zn_iV_{Zn}Te_{Se}}^0 - S_{298,V_{Zn}Zn_iO_{Se}}^0).$$

Табличні значення ΔG_{298}^0 , S_{298}^0 і C_p^0 для розрахунків по (6) взяті з [4]. Для випадку ізовалентного заміщення селену сіркою розрахунок аналогічний.

Результати розрахунку по (6) представлені на Рис.1.

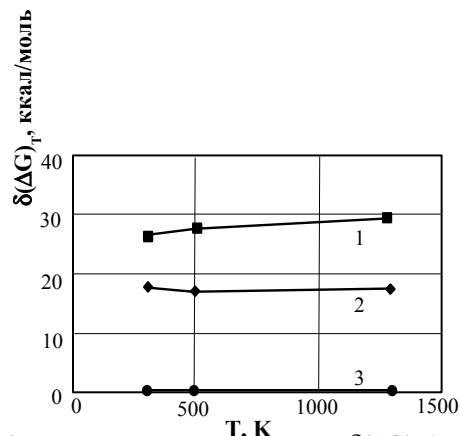


Рис.1. Температурна залежність $\delta(\Delta G)_T$ для: 1 – $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$; 2 – $V_{Zn}Zn_iS_{Se}$; 3 – $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ (в цьому випадку $\delta(\Delta G)_T = 0$)

З нього виходить, що потенціал Гіббса для реакцій взаємодії комплексів $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ і $V_{Zn}Zn_iS_{Se}$ з воднем істотно перевершує потенціал Гіббса для реакції взаємодії $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ з воднем у всьому розглянутому діапазоні температур, тобто руйнування $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ в результаті цієї взаємодії більш

ймовірно, ніж руйнування $Zn_1V_{Zn}Te_{Se}$ і $V_{Zn}Zn_1S_{Se}$. Таким чином, хімічна стійкість кристалів $ZnSe(O)$ по відношенню до водню і стійкість комплексів зростають у напрямку $O_{Se} \rightarrow S_{Se} \rightarrow Te_{Se}$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Нами було проведено детальне вивчення впливу ТО у водні на люмінесцентні, оптичні характеристики та мікротвердість кристалів $ZnSe(D_{Se})$. Заздалегідь зразки кристалів були піддані ТО в парі цинку при $T \approx 1250$ К протягом 48 годин для формування $Zn_1V_{Zn}Te_{Se}$ (ЦВР-1, $\lambda_{max} \approx 640$ нм) і $V_{Zn}Zn_1O_{Se}$ (ЦВР-2, $\lambda_{max} \approx 600$ нм). Після ТО в Zn деякі зразки кристалів були піддані ТО в протоці водню при $T=1200$ К протягом 3 годин. Мікротвердість H_μ вимірювали на приладі ПМТ-3 за Віккерсом. На Рис.2. представлена крива навантаження, характерна для зразків кристалів $ZnSe(O)$, безпосередньо після вирощування (не відпалені зразки). Криві навантаження для кристалів $ZnSe(O,Te)$, після ТО в парі Zn, мають аналогічний характер і в межах похибки вимірювань, співпадають.

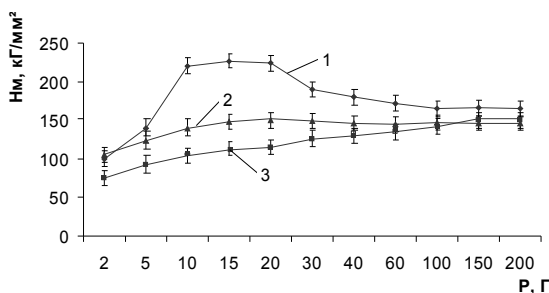


Рис.2. Залежність мікротвердості H_μ від навантаження P для зразків $ZnSe(O)$:
1 – не піддавався ТО; 2 і 3 – для зразків $ZnSe(Te)$ і $ZnSe(O)$ після ТО в H_2 відповідно

Проте ТО у водні приводить до різного характеру кривої навантаження для зразків $ZnSe(O)$ і зразків $ZnSe(Te)$ на початковому етапі кривих навантаження. На Рис.2. представлені криві навантаження для зразків $ZnSe(Te)$ і $ZnSe(O)$, які після вирощування пройшли ТО у водні (криві 2 і 3).

Криві навантаження для зразків $ZnSe(Te)$ і $ZnSe(O)$, які після вирощування пройшли ТО в парі цинку, а потім ТО у водні, практично співпадають з кривими 2,3, відповідно.

З Рис.2 видно, що ТО у водні приводить до більш пологого зростання H_μ при збільшенні навантаження для зразків $ZnSe(O)$, причому для цих зразків вихід на горизонтальну «полочку» відбувається при більш високих навантаженнях. Подальший відпал в парі цинку приводить до характеру кривих навантаження, який практично співпадає з кривою 1. Для з'ясування фізичної природи цих особливостей кривих навантаження кристалів $ZnSe(O, Te)$ залежно від характеру ТО в різних середовищах були виміряні спектри рентгенолюмінесценції (РЛ) цих кристалів. На Рис.3 представлені узагальнені спектри РЛ зразків

$ZnSe(Te_{Se})$ і $ZnSe(O_{Se})$ після ТО в парах Zn (криві 1, 1') і після подальшої ТО у водні (криві 2, 2'). З Рис.3. видно, що ТО у водні зразка $ZnSe(Te_{Se})$, заздалегідь підданого ТО в парі Zn, приводить до незначної зміни інтенсивності РЛ (Ірл) і абсолютно не впливає на положення λ_{max} , яке зберігає величину 640 нм, характерну для ЦВР-1.

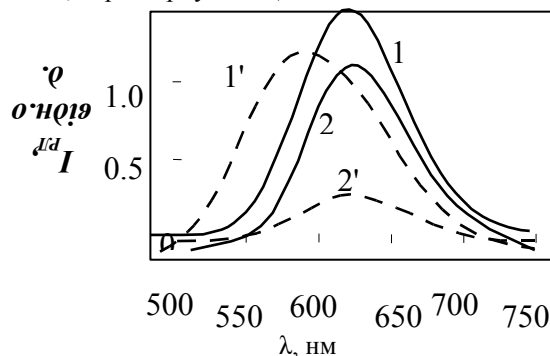


Рис.3. Спектри РЛ $ZnSe(Te_{Se})$ (криві 1,2) і $ZnSe(O_{Se})$ (криві 1', 2') після термообробки в парі цинку (криві 1, 1') і подальшої термообробки у водні (криві 2, 2')

Це свідчить про хімічну інертність комплексу $Zn_1V_{Zn}Te_{Se}$ по відношенню до водню. Проте ТО у водні зразка $ZnSe(O_{Se})$, також заздалегідь відпаленого в парі Zn, приводить до зменшення Ірл у декілька разів і до істотного довгохвильового зсуву λ_{max} : від 600 до 630 нм. Концентрація вільних носіїв n_e в зразку $ZnSe(O_{Se})$, оцінена за даними вимірювання ІЧ-поглинання, зменшується після ТО у водні більш ніж на порядок. Якщо врахувати, що ЦВР-2 має $\lambda_{max} \approx 600$ нм, а $\lambda_{max} \approx 630$ нм пов'язана з випромінювальною рекомбінацією тісної пари Zn_1V_{Zn} , то з даних, представлених на Рис.3, а також з оцінки n_e можна зробити висновок, що водень активно взаємодіє з комплексом $V_{Zn}Zn_1O_{Se}$, зв'язуючи кисень, що входить в нього, і «вимиваючи» його з комплексу. Результатом такої взаємодії є трансформація комплексу в тісну пару Zn_1V_{Zn} за схемою (3) або взагалі руйнування за схемою (4). Підтвердженням реальності такого механізму є те, що подальша ТО в парах Zn практично не вносить нових змін в Ірл і положення λ_{max} . Аналіз кривих Рис.2 і термодинаміки взаємодії водню з ЦВР-1 і ЦВР-2, приводять до висновку, що кристали $ZnSe(O)$ характеризуються значно більшою дефектністю приповерхневого шару після ТО у водні, ніж $ZnSe(Te)$. Оскільки кристали $ZnSe(O)$ відрізняються від $ZnSe(Te)$ тільки структурою ЦВР, то з цих результатів можна зробити висновок, що відзначена відмінність в початкових ділянках кривих навантаження пов'язана з більшою дефектністю кристалів $ZnSe(O)$ за рахунок руйнування комплексів, і подальшими процесами дифузійного виходу продуктів цього розпаду з кристалів $ZnSe(O)$. Продукти руйнування ЦВР можуть бути OH , H_2O , Zn , V_{Zn} , скупченнями цих дефектів (кластери, мікропори, мікрочлечення 2-ї фази), продуктами їх взаємодії з іншими реально існуючими домішковими дефектами в кристалах

ZnSe(O), які є полікристалами з достатньо неоднорідним розподілом різних дефектів – від нульвимірних дефектів до тривимірних. У будь-якому випадку це означає, що дефектність – «рихлість» – кристала ZnSe(O), після взаємодії його з воднем різко зростає. Використовуючи геометричну залежність глибини відбитка від його діаметра $b=(1/7)*d$, можна побудувати залежність глибини відбитка від навантаження для кристалів ZnSe(O,Te). Глибина відповідного дефектного шару складає величину не більше 3-4 мкм.

Таблиця 1. Глибини 90% поглинання ($L_{90\%}$) γ -випромінювання і пробігів: β -частинок (R_β), α -частинок (R_α) і протонів (R_p) для матеріалу ZnSe

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| E_γ , кеВ | 10 | 20 | 30 | 40 | 70 | 100 |
| $L_{90\%}$, мкм | 30 | 100 | 260 | 650 | 3100 | 7500 |
| E_β , MeB | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 5 | 10 |
| R_β , мм | 0,002 | 0,01 | 0,04 | 0,6 | 7,1 | 10 |
| E_α , MeB | 0,1 | 0,5 | 5 | 10 | | |
| R_α , мм | 0,001 | 0,002 | 0,018 | 0,47 | | |
| E_p , MeB | 0,1 | 0,5 | 5 | 10 | 50 | |
| R_p , мм | 0,001 | 0,005 | 0,1 | 0,4 | 6,8 | |

Враховуючи те, що кристали ZnSe(O,Te) перспективні для дозиметрії і спектрометрії електромагнітного і корпускулярного іонізуючого випромінювання, має сенс оцінити глибини поглинання цього випромінювання в кристалах

ZnSe(O,Te).

З Табл.1. витікає, що глибини поглинання рентгенівського і γ -випромінювання для енергій, що реально використовуються, (більше 10 кеВ) – це десятки, сотні і тисячі мікрометрів, тобто дефектність шару завтовшки декілька мікрометрів практично не впливає на люмінесцентні характеристики кристалів ZnSe(O,Te). Проте для β -, α -частинок і протонів ситуація істотно інша, і вплив властивостей шару завтовшки декілька мікрометрів на люмінесцентні характеристики може стати визначальним. Отримані дані приводять до висновку про можливу водневу деградацію параметрів кристалів ZnSe(O_{Se}). Особливий інтерес тому представляє з'ясування джерел надходження водню в кристали, починаючи від кімнатних температур, наприклад, при тривалому зберіганні на повітрі. При контакті з повітрям кристалів ZnSe на їх поверхні проходять складні процеси взаємодії компонентів повітря з поверхнею ZnSe, результатом яких є утворення і накопичення різних продуктів реакцій; на поверхні ZnSe були знайдені, зокрема, H₂O, CO₂, O₂, C, Se, Zn, ZnO, різні складні іони і, що для нас представляє особливий інтерес, водень.

Враховуючи ці дані, розглянемо деякі хімічні реакції на поверхні ZnSe, одним з продуктів яких може бути водень. Для оцінки вірогідності їх протікання була побудована температурна залежність логарифму констант рівноваги k^0 цих реакцій з використанням наближення Уліха $\lg k^0 = A - B/T$. Отримані результати наведені в Табл.2.

Таблиця 2. Реакції взаємодії кристалів ZnSe з повітрям

| № | Реакції | Температурна залежність $\lg k^0$ | Значення $\lg k^0$ | | | | | |
|---|---|-----------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | 250 К | 300 К | 350 К | 500 К | 700 К | 1000 К |
| 1 | $H_2O(г.) + Zn(тв.) \leftrightarrow ZnO(тв.) + H_2$ | 5700/T-2.942 | 19,85 | | | | 5,2 | |
| 2 | $H_2O(ж.) + Zn(тв.) \leftrightarrow ZnO(тв.) + H_2$ | 3404/T+3.262 | | 14,61 | 12,99 | | | |
| 3 | $ZnSe + H_2O(г.) \leftrightarrow ZnO + H_2 + Se(тв.)$ | 2901/T-2.776 | 8,83 | | | 3,026 | | |
| 4 | $CO + H_2O(г.) \leftrightarrow CO_2 + H_2$ | 2150/T-2.197 | 6,4 | | | | | -0,05 |
| 5 | $CO + H_2O(ж.) \leftrightarrow CO_2 + H_2$ | -145/T+4.007 | | 3,52 | 3,59 | | | |

Таким чином термодинамічний аналіз адсорбційних і хемосорбційних процесів взаємодії поверхні кристалів ZnSe(D_{Se}) з навколишнім повітряним середовищем показує, що вірогідність утворення водню і дифузії його вглиб кристалів достатньо висока навіть при кімнатних температурах. З метою експериментальної перевірки реальності проходження реакцій, представлених в Табл.2., виходячи з того, що в кожній з цих реакцій бере участь H₂O як один з реагентів, була проведена термообробка (ТО) при температурі 370 К. Зразки ZnSe(O) і ZnSe(Te) були піддані ТО у парі H₂O при температурі 370 К на протязі 140 годин. Після ТО були проведені вимірювання спектрів РЛ. Напруга на трубі рентгенівського випромінювача (РВ) складала 20 кВ. Слід одразу зауважити, що перше вимірювання спектрів РЛ було зроблено через 2 доби після закінчення ТО. Як видно з Рис.4 та 5, для обох кристалів характерним є суттєвий зсув λ_{max}

спектрів у довгохвильову область (крива 2). Але вимірювання спектрів РЛ цих же кристалів, проведені послідовно через 8,16,126 діб після закінчення ТО, показали, що спостерігається тенденція вороття λ_{max} спектрів РЛ у короткохвильову область, причому процес вороття особливо швидко протікає у випадку кристала ZnSe(O): через 126 діб після закінчення ТО спектр РЛ практично співпав зі спектром РЛ вихідного зразка.

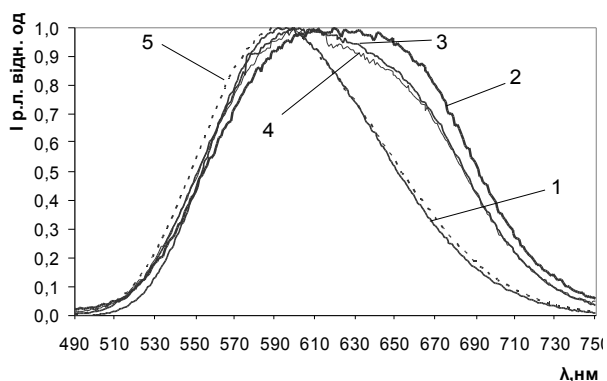


Рис.4. Спектри РЛ кристала ZnSe(O) після ТО у парі H₂O, 140 годин 96°C, U=20 кВ, джерело РВ зі сторони полірованої поверхні. 1 – зразок до ТО, 2 – через 2 доби після закінчення ТО; 3 – через 9 діб; 4 – через 16 діб; 5 – через 126 діб

В той же час, видно з Рис.5, процес вороття спектру РЛ для кристала ZnSe(Te) протікає набагато повільніше. Крім різної швидкості процесу вороття спектрів РЛ в бік вихідного спектру, яка відрізняє кристал ZnSe(O) і ZnSe(Te) один від одного, можна побачити ще одну відмінність цих спектрів: в той час, як для спектрів ZnSe(Te) характерним є досить гострий максимум, спектри РЛ кристала ZnSe(O) характеризуються значно ширшим максимумом цих спектрів, які, до того ж, суттєво більш асиметричні, ніж спектри кристалів ZnSe(Te).

Складається враження, що спектри РЛ для кристала ZnSe(O) є результатом накладання двох спектрів РЛ, які при температурі вимірювання (300 К) важко розділити. Якщо взяти до уваги, що ТО проведена при досить низькій температурі – 370 К, – а після ТО кристали перебували взагалі при кімнатній температурі, то цілком природно припустити, що така велика швидкість процесів, яка під час ТО приводить до значного зсуву λ_{max} у довгохвильову область у приповерхневих і глибинних шарах, а після ТО приводять до вороття цих спектрів і взагалі до відновлення характеристик вихідних кристалів, пов'язана з дифузією водню – продукту зазначених реакцій з поверхнею кристалів ZnSe – вглиб цих кристалів.

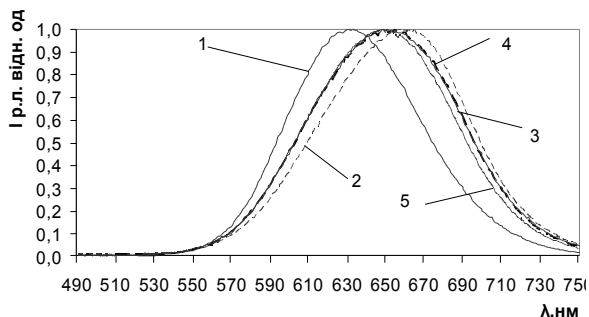


Рис.5. Спектри РЛ кристала ZnSe(Te) після ТО у парі H₂O, 140 годин 96°C, U=20 кВ, джерело РВ зі сторони полірованої поверхні. 1 – зразок до ТО, 2 – через 2 доби після закінчення ТО, 3 – через 9 діб, 4 – через 16 діб, 5 – через 126 діб

Але характерною відмінністю процесу взаємодії водню з кристалом при $T \leq 370\text{K}$ від процесу взаємодії при $T \approx 1200\text{K}$ є те, що при $T \approx 1200\text{K}$ ці реакції призводять до незворотного змінення властивостей кристала – до його деградації. В першу чергу це спостерігається на прикладі кристалів ZnSe(O). Це означає, що при високих температурах, принаймні, при $T \approx 1200\text{K}$ реакції взаємодії водню з ZnSe(Te, O) мають хімічний характер. В той же час зворотній характер взаємодії при досить низьких температурах (принаймні при $T \leq 400\text{K}$), довгохвильовий зсув λ_{max} для обох кристалів, велика швидкість цих процесів, проникнення їх на значну глибину кристала – все це можна несуперечливо пояснити лише в тому випадку, якщо виходити з того, що реакції взаємодії з утворенням водню на поверхні ZnSe і подальшої дифузії його вглиб кристала реально мають місце. При цьому водень, скоріше за все, взаємодіє з комплексами, що відповідають ЦВР – 1 і ЦВР – 2, і утворює з ними більш складні, але нестійкі комплекси, які після закінчення ТО, тобто після зникнення зовнішнього джерела водню, починають розпадатись. Це означає, що такий процес має фізичний характер. Структура цих нестабільних комплексів і в тому числі енергетична, кінетика їх утворення і розпаду надалі має бути детально досліджена. Були проведені також дослідження впливу чистоти обробки поверхні кристалів ZnSe(Te, O) на зсув спектрів РЛ в процесі ТО в парі H₂O, 140 годин, 370 К. На рис 6 представлені спектри РЛ кристалів ZnSe(O) і ZnSe(Te) через 2 доби після ТО, виміряні на протилежних поверхнях зразків.

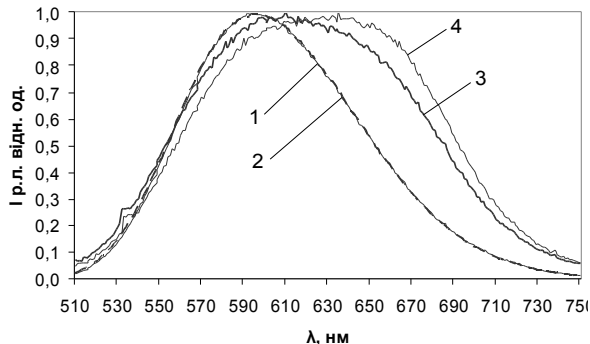
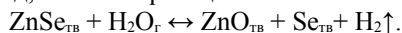


Рис.6. Спектри РЛ кристала ZnSe(O) після ТО у парі H₂O, 140 годин 96°C, напруга на трубці (РВ) U=20 кВ, 1 – до ТО у парі H₂O, вихідний кристал, джерело РВ зі сторони шліфованої поверхні, 2 – до ТО у парі H₂O, джерело РВ зі сторони полірованої поверхні, 3 – через 2 доби після ТО, джерело РВ зі сторони шліфованої поверхні, 4 – через 2 доби після ТО, джерело РВ зі сторони полірованої поверхні

Одна поверхня була відполірована (порошок АСМ 2/1), а протилежна була прошліфована (корундовий порошок 28/14). З цього рисунку видно, що для обох кристалів зсув спектрів РЛ у довгохвильову область для полірованих сторін значно більший ніж для шліфованих. Якщо

виходити з того, що величина зсуву пов'язана з інтенсивністю реакції взаємодії компонентів повітряного середовища з поверхнею кристала (тобто, чим більш активно йде ця реакція, тим більше зсув λ_{\max} , що підтверджується результатами, представленими на Рис.4,5), то цей результат виявився досить несподіваним: в реальних умовах взаємодія поверхні кристала ZnSe(Te, O) з повітрям більш інтенсивно протікає на полірованій поверхні! Однак цей результат стає зрозумілим, якщо проаналізувати кінетику реакцій (див. Табл.2): він пояснюється зсувом цих реакцій у прямому напрямку в реальних умовах їх протікання. Наприклад, візьмемо реакцію 3:



Висока леткість водню приводить до того, що поліровану, тобто гладку, поверхню водень, який утворюється як результат цієї реакції, що реально проходить у відкритій незамкненій системі, залишає значно швидше, ніж шліфовану, тобто дуже дефектну, поверхню, яку пронизує безліч макродефектів; на шліфованій поверхні водень затримується на вказаних дефектах і це гальмує протікання реакції 3 у прямому напрямку.

ВИСНОВКИ

1. Взаємодія водню с кристалами ZnSe(O, Te) при високих температурах (1000...1200 К) має *хімічний* характер, а при температурах 300...500 К – *фізичний* характер. Це проявляється у тому, що при високих температурах ця взаємодія приводить до незворотних змін сцинтиляційних параметрів кристалів, аж до деградації, а при температурі 300...500 К – до зворотних, більш слабких змін спектрально-кінетичних характеристик.

2. Серед реакцій взаємодії поверхні кристалів ZnSe з компонентами навколишнього повітряного

середовища при температурах поблизу 300 К реально мають місце реакції взаємодії з молекулами H_2O , продуктом яких є водень.

3. Водень, у тому числі і той, що є продуктом взаємодії ZnSe з компонентами повітряного середовища, вже при температурах поблизу 300...400 К активно дифундує вглиб кристалів ZnSe(O, Te), що приводить до зміни структури оптично активних центрів та відповідних змін спектрально-кінетичних характеристик.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Л.П. Гальчинецький и др. *Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе*. Киев: «Наукова думка», 1998, 312 с.
2. V.D. Ryzhikov, Yu.A. Borodenko, L.P. Gal'chinetskii et al. Scintillation crystals ZnSe(Te): preparation, properties, applications // *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their applications, SCINT95*. The Netherlands, Delft University Press. 1996, p.465-468.
3. В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. О механизме красной люминесценции активированных кристаллов селенида цинка // *УФЖ*. 1988, т.33, №6, с.818-823.
4. V.M. Koshkin, A.Ya. Dulfan, N.V. Ganina, V.D. Ryzhikov, L.P. Gal'chinetskii, N.G. Starzhinskiy. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in ZnSe semiconductor // *J. Functional Materials*. 2002. v.9, №3, p.438-441.
5. V.M. Koshkin, A.Ya. Dulfan, V.D. Ryzhikov, et al. Thermodynamics of isovalent tellurium substitution for selenium in ZnSe semiconductors // *J. Functional materials*. 2001, v.8, N4, p.708-713.

Статья поступила в редакцию 21.12.2007 г.

EFFECTS OF THE AMBIENT MEDIUM UPON PHYSICAL CHARACTERISTICS OF ZnSe(X_{Se}) SCINTILLATION CRYSTALS

L.P. Gal'chinetskii, B.V. Grinyov, K.A. Katrunov, A.I. Lalayants, T.V. Rusakova, V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, N.G. Starzhinskiy

We studied the effects of thermal treatment (TT) of ZnSe(X_{Se}) crystals in hydrogen (T_{TT}≈300, 400, 1200 K) upon luminescence spectra, optical transmission and microhardness. Analysis of the interaction processes of ZnSe(X_{Se}) crystal surface with the ambient atmosphere indicates high probability of formation of hydrogen as a product of these processes and its subsequent diffusion into the bulk crystal.

ВЛИЯНИЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО КРИСТАЛЛА ZnSe(X_{Se})

Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринёв, К.А. Катрунов, А.И. Лалаянц, Т.В. Русакова, В.Д. Рыжиков, В.И. Силин, Н.Г. Старжинский

Изучено влияние термообработки (ТО) кристалла ZnSe(X_{Se}) в парах воды и в водороде при температурах 300, 400, 1200 К на спектр люминесценции, оптическое пропускание и микротвёрдость. Анализ процессов взаимодействия поверхности кристаллов ZnSe(X_{Se}) с окружающей воздушной средой свидетельствует о высокой вероятности образования водорода как продукта этих процессов и последующей диффузии его вглубь кристаллов.