

УДК 661:548.55; 661.539.1.074; 661.143

В. Д. Рыжиков*, **Б. В. Гринев,**
А. Д. Ополонин, Е. К. Лисецкая, С. Н. Галкин

КРИСТАЛЛЫ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ АІВVI И ДЕТЕКТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ЦИФРОВОЙ РАДИОГРАФИИ

Вивчені сцинтиляційні характеристики кристалів з'єднань $A^{II}B^{VI}$, легованих ізовалентним активатором, досліджена структура центрів люмінесценції. Порівняльний аналіз раніше запропонованих механізмів випромінювання на ізовалентних ловушках або на центрах за участю власних точених дефектів кристалічної решітки доводить до висновку про перевагу саме другого механізму. Була відпрацьована дослідно-промислова технологія отримання сцинтиляторів $ZnSe$ (Te) діаметром до 40 мм та довжиною до 100 мм. Елементи з цих кристалів поставляються замовникам для використання детекторних блоках інспекційної та медичної апаратури. Перевагами цього сцинтилятора разом з високим світло виходом є низький рівень післясвечіння негіроскопічність, термо- та радіаційна стабільність.

Ключові слова: кристали сцинтиляторів, комбіновані детектори, томографи, центри люмінесценції, ізовалентні домішки.

Введение

В большинстве компьютерных томографов (КТ) применяются комбинированные детекторы “сцинтилятор-фотодиод” (СЦ-ФД). Широкий динамический диапазон чувствительности (10^3 – 10^4) и малая апертура детекторов обеспечивают высокое пространственное разрешение много элементных детекторов. Необходимым условием для быстрого опроса большого числа каналов детекторов (1000 каналов и более) являются короткое время высвечивания и низкий уровень послесвечения сцинтиляторов. Послесвечение, допустимое для сцинтиляторов третьего поколения томографов, разработанных в девяностых годах, составляло 0,1% через 10 мс. В настоящее время его значение должно быть в пределах (0,01–0,001)% через 10 мс.

Послесвечение широко используемых щелочно-галогидных кристаллов $CsI(Tl)$ — около 1% через 10 мс. Характеристики монокристаллов сложных оксидов $CdWO_4$ соответствуют вышеназванным требованиям. Однако, при работе в паре с кремниевым ФД световыход $CdWO_4$ не превышает 25–30% относительно $CsI(Tl)$. Таким образом, остается актуальной проблема разработки сцинтиляторов, превосходящих по световыходу, кинетике люминесценции и спектральному согласованию с ФД $CsI(Tl)$.

D.C.Thomas, Madden, Merz и др. в работах [1, 2] представили методику получения сцинтиляторов на основе кристаллов $A^{II}B^{VI}$, легированных изовалентными примесями (ИВП) и содержащих изоэлектронные ловушки. Сцинтилятор $CdS(Te)$ был исследован более детально, чем другие. Данный сцинтилятор рекомендовался главным образом к применению в области спектрометрии. Томография в то время еще не получила широкого развития.

Наши ранние работы [3, 4] заполнили этот пробел. Усовершенствование технологии изготовления $CdS(Te)$ обеспечило получение таких кристаллов,

*©Гриньов Борис Вікторович, директор Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, академік НАН України, видатний вчений в галузі матеріалознавства, спеціалізується в дослідженнях та розробці сцинтиляційних матеріалів, В. Д. Рыжиков, А. Д. Ополонин, Е. К. Лисецька, С. Н. Галкин — співробітники цього ж Інституту.

послесвечение которых в 2–3 раза ниже по сравнению с CsI(Tl). Однако, световыход CdS(Te) оставался низким даже в условиях хорошего спектрального согласования с кремниевым ФД. Более углубленные исследования механизма излучательной рекомбинации показали, что природа полос люминесценции на длинах волн $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм и $\lambda_{\text{макс}} = 730$ нм, раньше приписывалась изолированным и спаренным изоэлектронным ловушкам, принципиально различающимся по механизмам передачи энергии возбуждения.

Сравнение результатов, полученных при исследовании нелегированного кристалла CdS, подверженного бомбардировке электронами [5, 6], отжигу в парах собственных компонентов [7], а также изовалентному легированию [8] указывают на то, что междоузельный кадмий Cd_i (Л-600 нм) и вакансия серы V_S (Л-730 нм) участвуют в образовании излучательных центров рекомбинации (рис. 1).

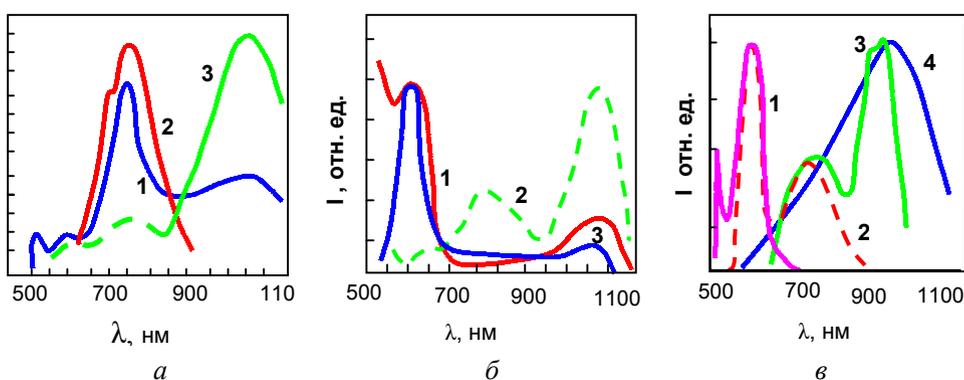


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов сульфида кадмия:

а — облученных быстрыми электронами с энергией более 115 кэВ (1,2) и более 280 кэВ (3); б — после выращивания (1), отожженных в парах серы (2), вакууме (3); в — легированного теллуром после выращивания (1), после отжига в парах кадмия (2), среде стехиометрического состава 900оС (3) и 600оС (4)

В то же время невысокое значение световыхода CdS(Te) (около 60% относительно CsI(Tl)), и наличие медленной компоненты люминесценции ограничили применение CdS(Te) в детекторах типа СЦ-ФД. Проблема разработки альтернативного сцинтиллятора хорошо согласованного с ФД, на наш взгляд, могла быть решена путем углубленных исследований природы центров люминесценции и методик получения кристаллов ZnSe с изовалентными примесями, например, ZnSe (Te) и ZnSe (Te, O).

Цель данной работы заключалась в выяснении природы центров люминесценции и механизмов излучения соединений $A^{II}B^{VI}$, легированных ИВП, на основе оптических, спектроскопических и кинетических характеристик кристаллов.

Базируясь на понимании структуры центров люминесценции, стало возможным создать воспроизводимую технологию получения сцинтилляторов для применения в инспекционной и медицинской аппаратуре и организовать их опытно-промышленное производство.

Технология выращивания кристаллов

Кристаллы $A^{II}B^{VI}$ выращивали методом Бриджмена из расплава под давлением инертного газа $(1-5) \cdot 10^5$ Па. В кристаллах CdS(Te) вследствие термического разложения, а также взаимодействия серы с углеродом возникает недостаток серы. Соответственно, непосредственно после выращивания кристаллов можно обнаружить полосы люминесценции Л-600нм (Cd_i) и Л-730нм (V_S). Прокаливание в парах Cd

увеличивает интенсивность полосы 600 нм, в то время как полоса 730 нм остается преобладающей вплоть до 300 К из-за менее интенсивного термогашения.

В случае кристаллов ZnSe в процессе выращивания термическое разложение можно представить следующей реакцией: $ZnSe = Zn + 1/2Se_2$

Естественно предположить, что атомарный цинк должен обладать более высокой диффузионной способностью относительно двухатомных молекул селена. Поэтому в кристаллах ZnSe, выращенных из расплава, естественно ожидать избыточное содержание селена.

Как показано Кулаковым [9] кристаллы ZnSe, выращенные методом Бриджмена, имеют избыток селена, достигающий в некоторых случаях 0,18 % ат. В противоположность CdS, эти кристаллы имеют высокое удельное сопротивление (10^8-10^{10} Ω·см), и при 300 К сцинтилляционные свойства практически не проявляются. Согласно ранним работам J.Watkins [10], введение Te способствует образованию вакансий цинка (V_{Zn}) и формированию комплекса (V_{Zn}, Zn_i, Te_{Se}). Дальнейший отжиг в парах Zn повышает концентрацию дефектов этого типа и стимулирует сцинтилляционные свойства кристалла.

Подтверждением участия вакансии цинка V_{Zn} в формировании тройного сцинтилляционного комплекса является то, что введение Zn в избыточных количествах в шихту непосредственно перед выращиванием кристалла приводит к полному отсутствию люминесценции в ZnSe(Te). Сцинтиллятор ZnSe(Te), получаемый по разработанной нами многоступенчатой методике, содержит серию ноу-хау, и до настоящего времени авторы являют эксклюзивными производителями данного материала.

Центры излучения в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ с изовалентной примесью

Известно, что сцинтилляционные параметры кристаллов $A^{II}B^{VI}$ определяются ансамблем собственных точечных дефектов (СТД) кристаллической решетки [1–11]. Авторы указанных работ внесли существенный вклад в понимание влияния СТД на основные характеристики бинарных полупроводниковых соединений и показали, что наряду с традиционными методами введения СТД путем целенаправленного отклонения от стехиометрии и радиационного повреждения, мощным средством формирования СТД является легирование изовалентной примесью (ИВП).

ИВП, совпадающая по формальной валентности с замещаемым атомом решетки, отличается от него энергией ионизации, электроотрицательностью, степенью ионности связи с атомами соседней подрешетки, ионным радиусом [12]. Материалы с изоэлектронными ловушками (ИЭЛ) могут выступать в качестве как сцинтилляторы.

Атом примеси изоэлектронно замещает атом соответствующего элемента, формируя ИЭЛ. Эти ловушки захватывают носитель противоположного знака (дырку или электрон), которые, в свою очередь, привлекают заряд противоположной полярности, формируя экситон. Излучение света может происходить в результате рекомбинации этих зарядов под действием проникающей радиации.

Известно, что электроотрицательность (по Малликену) — это полусумма энергии ионизации I и сродства атома к электрону A , то есть $\Delta\varepsilon \sim (I+A)/2$. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, образующих связь, тем сильнее смещается валентная электронная пара к более электроотрицательному атому и тем более полярна связь, а, следовательно, больше эффективный заряд, находящийся на соседних атомах.

По характеру взаимодействия ИВП разделяют на примеси 1-го и 2-го рода. ИВП 1-го рода формируют в зоне локальные одиночные состояния. ИВП 2-го рода участвует в формировании разрешенных зон, т.е. формируется непрерывный ряд твердых растворов (ТР).

Одновременно с формированием зонной структуры ввиду различия атомных, ионных радиусов создаются локальные искажения решетки, приводящие к генерации СТД.

Величина локализованной энергии, возникающей в кристалле в результате введения ИВП, зависит главным образом от: разности электроотрицательностей ИВП и замещаемого атома, величины локальных искажений решетки вследствие внедрения ИВП и величины спин-орбитального взаимодействия ИВП и окружающих атомов.

Таким образом, легирование ИВП – один из наиболее эффективных способов введения СТД в кристаллическую решетку.

Структура центров излучения в кристаллах ZnSe(Te) и его механизм.

В кристаллах ZnSe(Te) непосредственно после выращивания (из сырья стехиометрического состава) наблюдается люминесценция в ИК области, а после отжига образцов в цинке – излучение с максимумом на длине волны 640 нм (Л-640), или в еще более коротковолновой области в зависимости от условий термообработки (рис. 2) [13]. Подобная эволюция имеет место в радиационно-поврежденных или нестехиометрических кристаллах [10, 11].

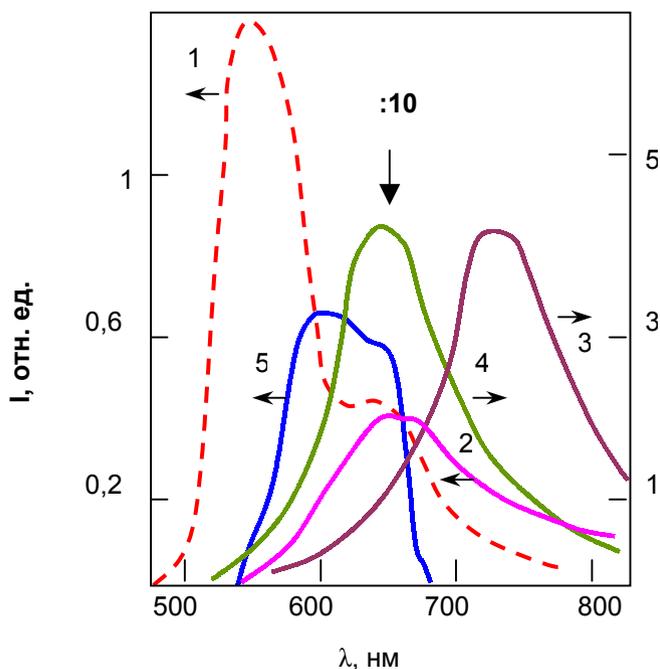


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов селенида цинка:

1 — ZnSe:Zn (отжиг в Zn), 80 K; 2 — ZnSe:Zn, 300 K; 3 — ZnSe(Te) — легирование Te, 300 K; 4 — ZnSe(Te):Zn, 300 K; 5 — после облучения быстрыми электронами, 80 K

Введение в селенид цинка примеси теллура, из-за заметных различий в атомных и ионных радиусах Se и Te, сопровождается локальной деформацией решетки

и локализацией дырки в окрестности вакансии металлоида, что стимулирует образование стабильного комплекса Френкеля $V_{Zn} + Zn_i$ (рис. 3) [10].

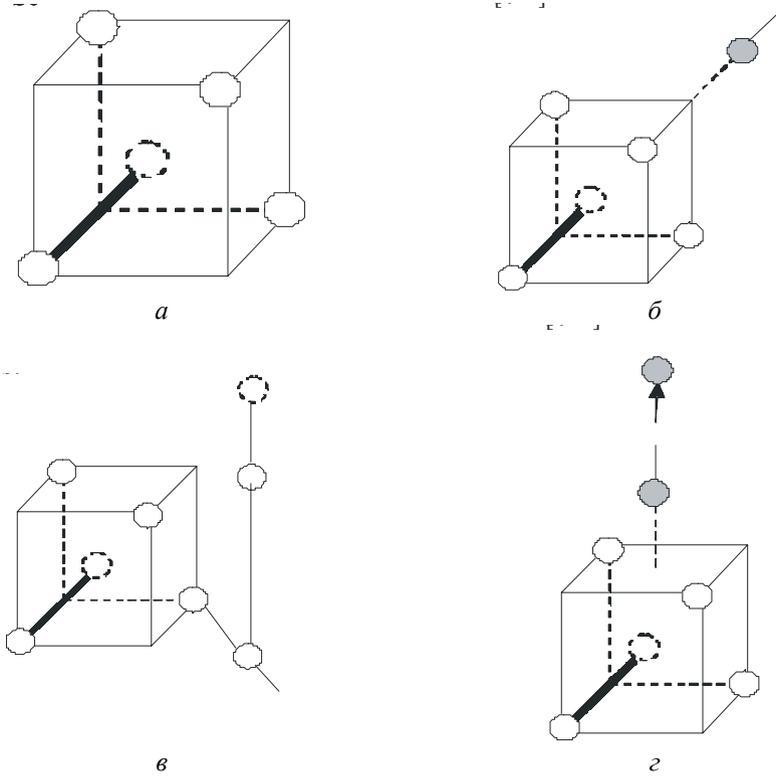


Рис. 3. Структура вакансии металла (а); возможности движения междуузельного Zn (б–г) в течение термальной конверсии в кристалле ZnSe (Te)

Исследования ЭПР [10] показали, что V_{Zn} — неустойчивый и самоотжигающийся дефект, то есть он может исчезать благодаря Zn_i уже при $T = 150–400$ К, тогда как комплекс $[V_{Zn} Te^0]$ продолжает быть стабильным вплоть до 500 К (рис. 4).

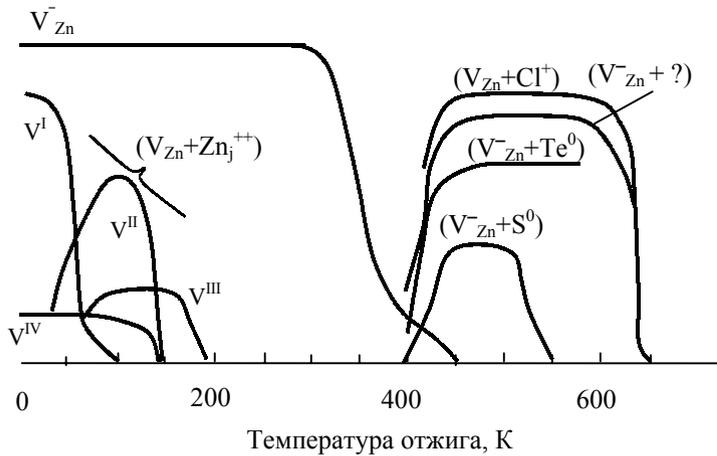


Рис. 4. Стадии при прокаливании состояния вакансии Zn и комплексов дефектов в кристалле ZnSe

Эти результаты подтверждены нашими опытами прокаливания ZnSe(Te) в парах Zn. Интенсивность полосы Л-640, стимулированной СТД решетки, уменьшается, если давление пара Zn превышает 10^{-5} Па. Тем не менее, гашение полосы Л-640 наблюдается только после прокаливания при $p > 5 \cdot 10^{-4}$ Па и $T = 1300$ °С.

Наши исследования легирования ZnSe различными ИВП показали, что положение максимума спектра излучения и его интенсивность могут изменяться в широких пределах (рис. 5) [11]. По оптимальному сочетанию сцинтилляционных свойств кристаллов предпочтение при последующих исследованиях было отдано ZnSe(Te) и ZnSe(Te, O), различающихся по спектрам излучения и кинетическим параметрам свечения.

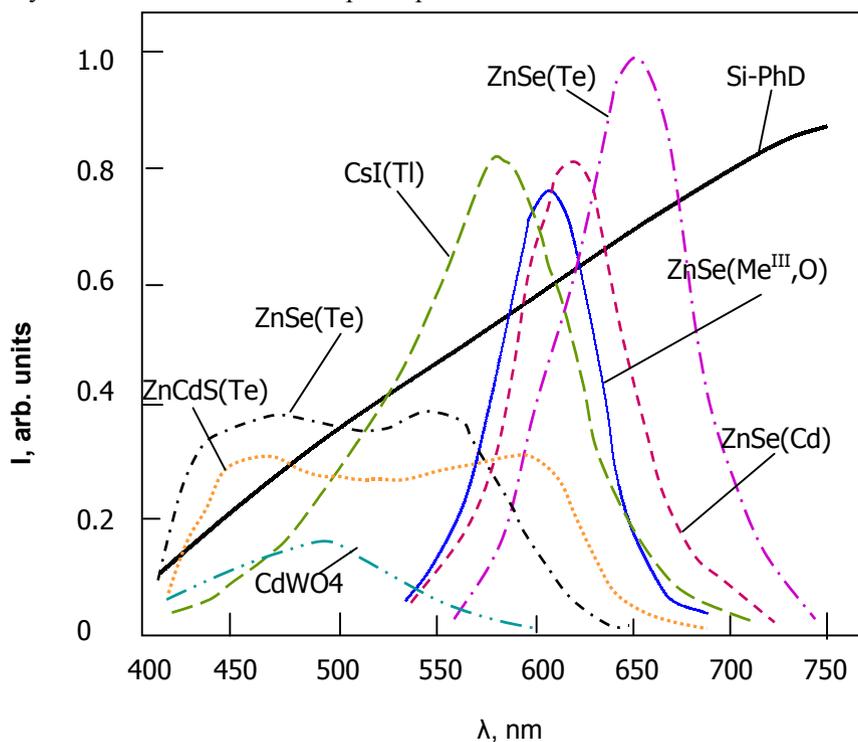


Рис. 5. Спектры излучения сцинтилляторов A_2B_6

Экспериментальные исследования центров люминесценции ZnSe(Te)

Люминесцентные характеристики сцинтилляторов существенно зависят от плотности накачки, типа возбуждения и трансформации во времени.

При возбуждении кристаллов, отожженных в парах цинка — ZnSe(Te): Zn быстрыми электронами с энергией 150 кэВ (ток в импульсе около 1 A/cm^2 , $\tau = 15$ нс) в первые 20–30 нс наблюдается интенсивный пик катодолюминесценции (КЛ) с высвечиванием в “голубой” (максимум 460–490 нм) области и в “красной” области 600–640 нм, максимум которой “разгорается” через 0,5–1 мкс, а через 10 мкс происходит “перекачка” энергии излучения в длинноволновую (750–830 нм) полосу (рис. 6). Подобная картина изменения спектра фотолюминесценции наблюдается при возбуждении ZnSe(Te):Zn лазером (3,49 эВ).

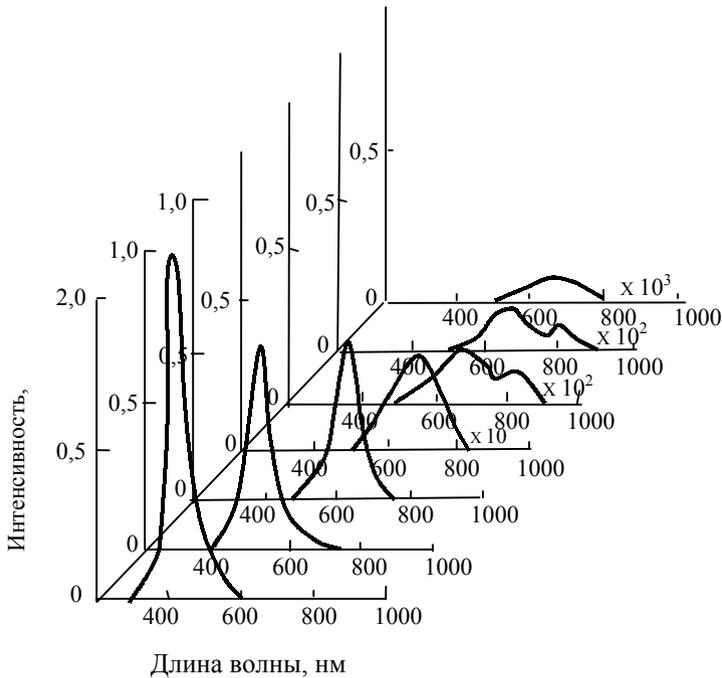


Рис. 6. Трансформация во времени спектра КЛ (энергия электродов 150 кэВ) кристаллов ZnSe(Te): Zn : 1 — спектр в момент возбуждения; 2–7— с задержкой 10 нс, 300 нс, 1 мкс, 10 мкс, 100 мкс, 1 мс

Характерным является значительное различие времени высвечивания и интенсивности люминесценции в разных частях спектра эмиссии. “Голубая” люминесценция имеет время высвечивания 1 нс и интенсивность на 3 порядка выше обычной “красной” эмиссии. Но при комнатной температуре, “голубая” люминесценция существует только благодаря очень высокой интенсивности возбуждения.

Мы также наблюдали термическое гашение люминесценции (ТГЛ) для кристаллов ZnSe и ZnSe(Te) (рис. 7).

Интенсивность и температурное положение локальных максимумов на кривых ТГЛ зависят от наличия в кристалле ИВП, режима послеростовой обработки и уровня возбуждения [11]. Кривые (1, 3, 5) полосы Л-630 в области перегиба имеют локальные максимумы, причем в случае ZnSe(Te):Zn как температурное положение подъема на кривой ТГЛ, так и характер окончательного ее затухания в высокотемпературной ($T > 350\text{K}$) области свидетельствуют о повышенной термостабильности центров излучательной рекомбинации в данном материале по сравнению с другими разновидностями исследованных кристаллов.

Такие люминесцентные свойства кристаллов ZnSe(Te):Zn соответствуют данным о высокой термостабильности центров (VZn, Zn_i, TeS). Кроме результатов, по наклону кривых ТГЛ в высокотемпературных участках рассчитаны энергии активации ЕТ соответствующих уровней промежуточного захвата: для полос Л — 560–0,24 эВ; Л-630 (Л-640) — 0,62–0,65 эВ для кристаллов ZnSe и 0,65–0,70 эВ для ZnSe(Te):Zn; оценочное значение ЕТ для Л-730–0,8–1 эВ.

Данные об энергиях активации Еа ловушек и соотношении интенсивностей пиков термолюминесценции различных кристаллов на основе ZnSe представлены в таблице 1 и на рис.8.

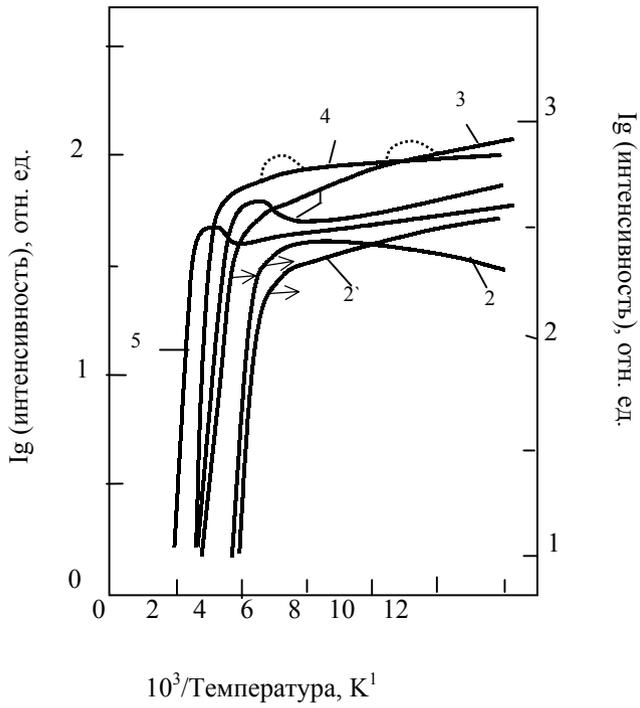


Рис. 7. Кривые ТГЛ РЛ кристаллов ZnSe (1,2), ZnSe:Zn (2'), ZnSe(Te) (3,4), ZnSe(Te):Zn (5). Кривые 1,3,5 соответствуют Л-630, 2, 2' — Л-560, 4 — Л-730

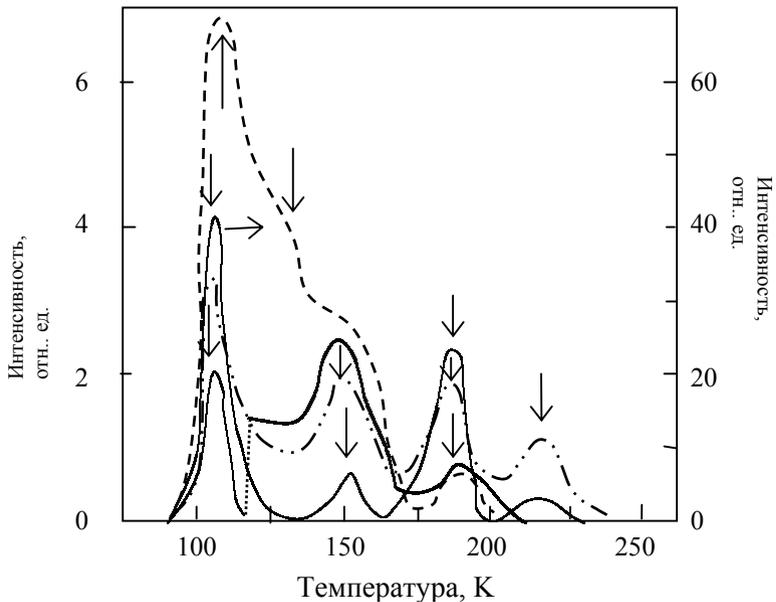


Рис. 8. Кривые ТЛ кристаллов ZnSe(Te) (1); ZnSe(Te) после отжига в вакууме (2), в парах Se (3) и Te (4). Сплошные линии — Л-630, штриховые — Л-730

Таблиця 1

Соотношение интенсивностей люминесценции в пиках термолюминесценции кристаллов на основе ZnSe

Материал	Энергия активации (эВ) для пика ТЛ			
	0,13	0,29	0,41	≥ 0,6
Интенсивность люминесценции, отн.ед*				
ZnSe	0,1	0,55	0,2	—
ZnSe:Zn	1	—	5	~ 1
ZnSe:Se	0,1	0,3	—	0,1*
ZnSe(Te):Zn	—	—	—	—
ZnSe(Te):Se	3,5	2	2*	1,5*
ZnSe(Te):Te	7	2,5	0,5*	—
ZnSe(Te)	40	5	30*	3*

Пики термолюминесценции, отмеченные высвечивают в полосе Л-730; остальные — в Л-640.

Для кристаллов ZnSe(Te), неотожженных в цинке, выявлены пики термолюминесценции с двумя основными каналами излучательной рекомбинации: при $E_a < 0,3$ эВ. В спектрах термолюминесценции, как правило, доминирует полоса Л-640, при $E_a > 0,4-0,5$ эВ — Л-730. Для кристаллов ZnSe(Te), отожженных в цинке, при экспозиционных дозах рентгеновского излучения до $8 \cdot 10^{-2}$ А/кг ($U_a \leq 40$ кВ) пики ТЛ образцов не наблюдались и с учетом максимальной для данного типа кристаллов интенсивности основной полосы Л-640 и низким уровнем послесвечения 0,05% через 1–5 мс можно сделать вывод о доминировании центра излучательной рекомбинации $[V_{Zn} Te Zn_i]$ и существенной деградации прочих центров промежуточного захвата в этом сцинтилляторе. У кристаллов ZnSe(Te) непосредственно после выращивания преобладают компоненты с временами высвечивания 0,3–0,5 и 8–10 мкс, причем можно разделить кристаллы на две группы с преобладанием той или иной компоненты (рис. 9, кривые 1, 2) [11].

После термообработки в парах Zn преобладает длинновременная компонента ($\tau = 50-70$ мкс). Кривые затухания, построенные в логарифмических координатах, свидетельствуют о том, что они содержат набор от трех до пяти экспоненциальных компонент (для разных групп кристаллов). Характерные времена затухания каждой компоненты те можно определить из выражения:

$$\tau_e = \frac{t_2 - t_1}{\ln(I_1 / I_2)}$$

На прямолинейных участках (рис. 10) выраженных в логарифмических координатах времена затухания составляют 0,8; 4; 8–10; 30–50 мкс и I_1 и I_2 соответствуют интенсивности свечения на границах прямолинейных участков; t_2 и t_1 — время высвечивания в этих точках. Так как спектр люминесценции кристаллов ZnSe(Te) носит сложный характер и содержит полосы Л-560–580, Л-600, Л-730, можно предположить, что разные времена высвечивания соответствуют различным спектральным составляющим.

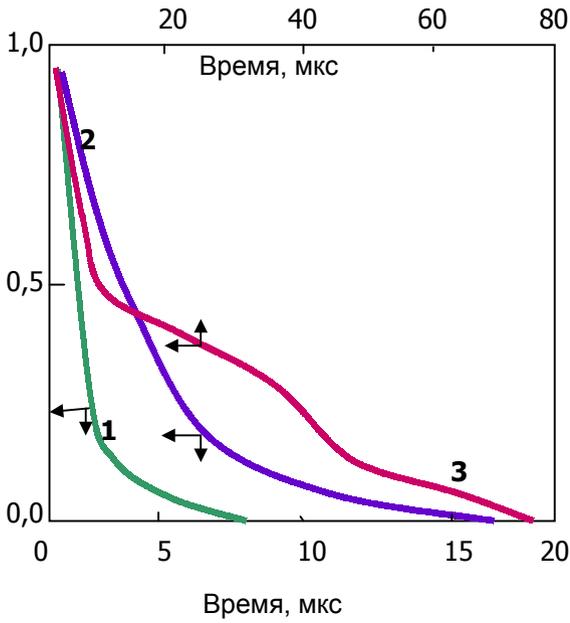


Рис. 9. Зависимость от времени интенсивности высвечивания кристаллов ZnSe(Te) после выщелачивания (1, 2) и после термообработки в парах цинка (3)

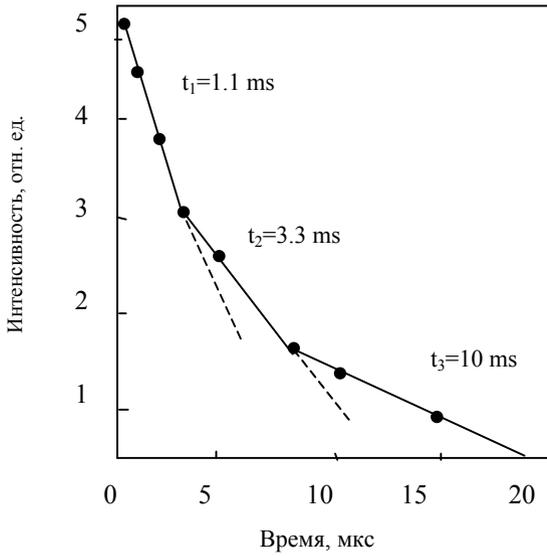


Рис. 10. Характеристические времена высвечивания кристаллов ZnSe(Te): $t_1 = 1$ мкс, $t_2 = 3$ мкс, $t_3 = 8-10$ мкс

В соответствии с требованием к устройствам КТ более важным параметром, чем время высвечивания является уровень послесвечения через заданное время после воздействия возбуждающего импульса. Типичные значения уровня послесвечения для ZnSe(Te) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Типичные значения уровня послесвечения для ZnSe(Te)

Время после воздействия импульса рентгеновского излучения, мкс	Уровень послесвечения, %
0,5	0,9
1	0,25
2	0,04
3	< 0,01

Термодинамический анализ процессов образования дефектов в ZnSe(Te) указывает на то, что, если концентрация ИВП небольшая, то концентрация дополнительных вакансий цинка пропорциональна им — $[V_{Zn}] \sim [Te_{Se}]$, и энергия миграции атомов цинка Zn_i (и их испарение) уменьшается. Введение Te сопровождается увеличением интенсивности люминесценции ZnSe. Следовательно, совместно с дефектами V_{Zn} , теллур формирует ассоциативные центры излучательной рекомбинации типа $(Te^0_{Se}V^-_{Zn})^-$. Для кристаллов ZnSe (Te₂O) (принципиально рабочая полоса L-605 нм) возможно образование ассоциаций типа $(O^0_{Se}Te^0_{Se}V_{Zn})^-$, $(O^0_{Se}V^-_{Zn})^-$ или $(O_{Se}V_{Zn}Me^III_{Zn}Zn_i)$. Поперечное сечение захвата возбужденных носителей заряда даже больше, чем у центров $(Te^0_{Se}V^-_{Zn})^-$.

В схеме излучательных переходов [11] (рис. 11) приняты во внимание указанные выше возможности формирования и поведения оптически активных центров в ZnSe(Te). Если в кристаллах ZnSe(Te) существуют центры люминесценции двух типов (один характеризуется более высокой энергией активизации, а другой — большим сечением захвата), то спектр излучения, испускаемого ZnSe(Te), должен изменяться при изменениях температуры. Этот феномен наблюдался в экспериментах по термическому гашению рентгеновской люминесценции таких кристаллов. Излучательные переходы в ZnSe с ИВП, где участвуют центры (V_{Zn} , Te_s , O_{Se} и др), происходят согласно аналогичным схемам. Соответственно конфигурационной модели [11], излучательная рекомбинация осуществляется путем захвата центром $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$ неравновесных электронов. Для всех разновидностей кристаллов ZnSe(Te) кинетика и спектральный состав полосы Л-640 не элементарны. Только для кристаллов ZnSe(Te):Zn можно наблюдать высокую стабильность данных параметров, указывающую на доминирование приведенного на модели канала излучательной рекомбинации (рис. 12). Сопоставимые параметры сцинтилляторов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Сопоставимые параметры сцинтилляторов

Тип кристалла	Световойход	Время высвечивания, мкс	Уровень послесвечения через 10 мс, %	Максимум спектра излучения, нм
CsI(Tl)	100	<1	>1	540
CdS(Te)	30-40	<0,3	0,5	730
ZnSe(Te) _s	120-140	40-50	<0,01	640
ZnSe(Te) _f	70-80	3-5	<0,01	605

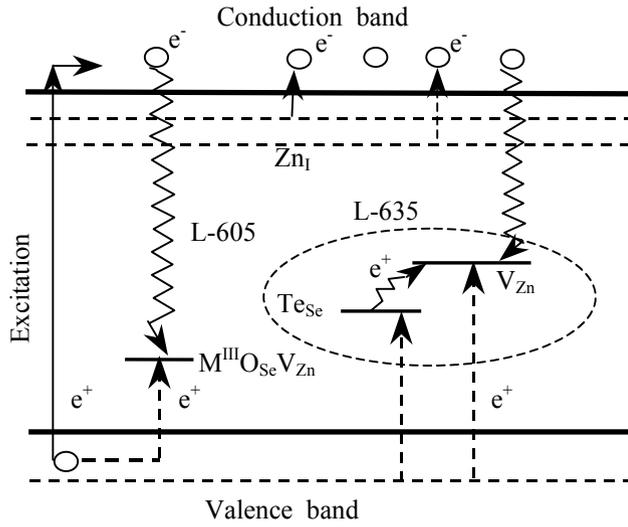


Рис. 11. Схема излучательных и неизлучательных переходов в ZnSe (ИВП)

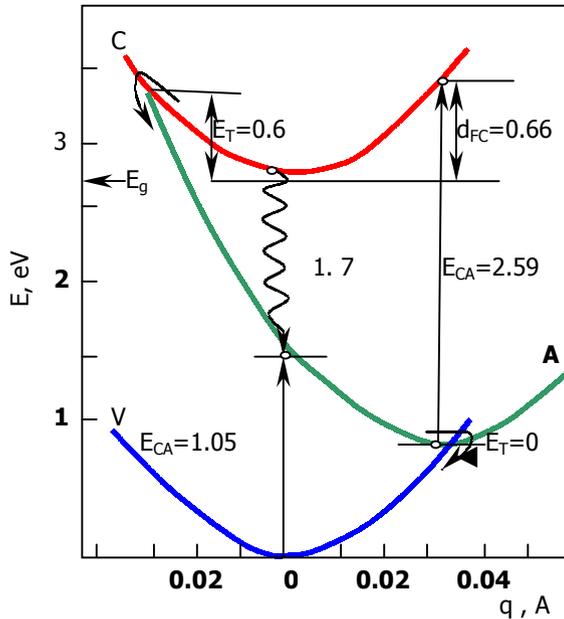


Рис. 12. Диаграмма конфигурационных кривых для излучательных переходов в ZnSe(Te)

Преимущества и недостатки сцинтилляторов ZnSe(Te)

Наряду с очевидными преимуществами (высокий световыход, малая инерционность, радиационная и климатическая стойкость), ZnSe(Te) имеет существенные недостатки — относительно высокий коэффициент оптического поглощения ($0,2\text{см}^{-1}$) собственного излучения и низкий эффективный атомный номер ($Z_{\text{эфф}} = 33$). Эти параметры ограничивают оптическую и радиационную длину сцинтилляционных элементов.

Ситуация значительно изменилась в процессе развития цифровой радиографии. В медицинских компьютерных томографах КТ и инспекционных сканерах нового поколения основой разработки чувствительного элемента стано-

вится двухэнергетическая система обнаружения, что вызвало интерес к ZnSe. В этой системе использовались два типа детекторов — для регистрации низких энергий (НД) и высоких энергий (ВД). Требования к выбору таких детекторов противоречивы. НД (30–40 keV) должен быть не чувствительным в области высокой энергии (140–160 keV) и наоборот. В классическом обзоре Harrison's [14], описан двухэнергетический детектор, состоящий из двух сцинтилляторов оксисульфида иттрия и оксисульфида гадолиния соответственно. Клинические результаты продемонстрировали возможность наблюдения мягких тканей тела на фоне кости, и наоборот.

Недостаток этих детекторов — относительно большое время высвечивания и высокий уровень послесвечения. Детектор для низкой области энергии должен обладать высокой чувствительностью, хорошим согласование спектра эмиссии с областью чувствительности кремниевого ФД, низким послесвечением и средним уровнем эффективного атомного номера $Z_{эф}$. Оптимальное сочетание этих параметров имеет селенид цинка. В этом случае указанные недостатки ZnSe(Te) практически незаметны на фоне преимуществ перед другими сцинтилляторами по световыходу, спектру люминесценции и кинетике. Таким образом, мультэнергетические рентгеновские интроскопы и компьютерные томографы — наиболее перспективная область применения ZnSe(Te).

Идентификация предметов в инспектируемых объектах методом двухэнергетической цифровой радиографии

Преобразование рентгеновского излучения детектирующей системой типа сцинтиллятор-фотодиод (С-ФД) в виде линейки с последующим усилением и оцифровкой сигнала широко используется в устройствах неразрушающего контроля [14—18].

Нами теоретически показано и экспериментально подтверждено, что методом двухэнергетической цифровой радиографии можно увеличить точность идентификации веществ в инспектируемом объекте по атомному номеру. Эффективный атомный номер неизвестного материала восстанавливается из общего сигнала теневого рентгеновского изображения путем математической обработки [15, 16].

Это позволяет с более высокой вероятностью (до 80—90%) выявлять органику на фоне неорганики, как и органику (взрывчатые вещества) на фоне органики. Этот метод находит применение в инспекционных приборах (при таможенном досмотре), медицинской и технической диагностике.

Эксклюзивный сцинтиллятор ZnSe(Te) заполнил пустующую нишу в ряду детекторов СЦ-ФД для современных многоканальных низкоэнергетических радиационных средств визуализации теневого рентгеновского излучения.

В двухэнергетической радиографии детектирующая система состоит из двух линеек типа С-ФД, расположенных одна за другой. Ближняя к источнику рентгеновского излучения система оптимизирована для регистрации низкоэнергетического (30-50кэВ) излучения (НД), а расположенная за ней — для детектирования высокоэнергетического (80–120 кэВ) излучения (ВД). В качестве сцинтилляторов используются в первом случае ZnSe(Te) толщиной 0,5 мм, в другом — CsI(Tl) толщиной 4 мм, соответственно.

В работах [17–19] авторы показали, что, используя упрощенную модель двухэнергетической линейки детекторов и спектр рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, можно оценить отношения сигналов ВД и НД при наличии объекта контроля (различной толщины и химического состава). Для оп-

ределения эффективного атомного номера вещества возможно использование в качестве признака вещества отношения сигналов ВД/НД с учетом суммарного сигнала (ВД + НД). На примере выявления веществ, незначительно различающихся по атомному номеру, показана оценка идентификации веществ в реальной цифровой радиографической системе [20–24].

Переход к томографическому методу увеличивает время, необходимое для сканирования, в то время как устройства, предназначенные для практического использования, должны функционировать в реальном масштабе времени. Возможный путь решения был продемонстрирован фирмой Smith-Heimann (Германия) в их последней модели сканера Hi-Scan 10080 EDtS (Рис. 13) при использовании “псевдо-томографии” и низкоэнергетического детектора нашей разработки. Эта фирма первая широко использовала кристалл в детектирующем тракте последнего поколения интроскопа, который в автоматическом режиме выявляет взрывчатку благодаря уникальным параметрам $ZnSe(Te)$. Посредством двухэнергетической радиографии компания получила изображения тест-объектов с использованием сцинтилляторов $ZnSe(Te)$ в одном случае и $CsI(Tl)$ в другом случае — в качестве низкоэнергетического детекторов, а оксисульфида гадолиния — в качестве высокоэнергетического детектора.



Рис. 13. Фотография сканера Hi-Scan EDtS 10080

Из полученных данных следует, что применение сцинтиллятора $ZnSe(Te)$ гарантирует более точную идентификацию предметов в багаже (рис. 14). Аналогичные образы, полученные с помощью $CsI(Tl)$ характеризуются некорректным окрашиванием предметов в инспектируемом объекте (рис. 15). Так, например, оранжевый цвет металлических частей (вместо голубого), является следствием длительного послесвечения $CsI(Tl)$.

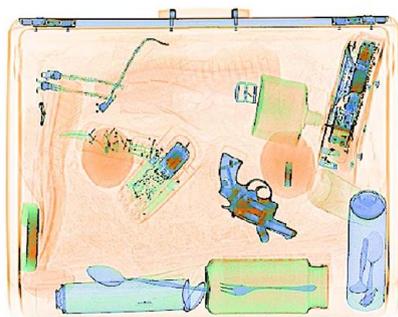


Рис. 14. Рентгеновское изображение предметов в инспектируемом чемодане, полученное при использовании сцинтиллятора $ZnSe(Te)$ в качестве низкоэнергетического детектора

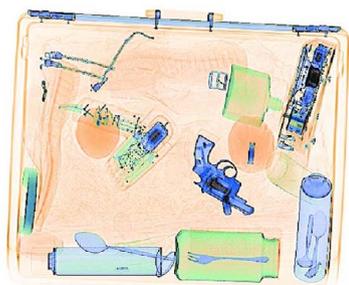


Рис. 15. Рентгеновское изображение предметов в инспектируемом чемодане, полученное при использовании сцинтиллятора CsI(Tl) в качестве низкоэнергетического детектора

Кристалл ZnSe(Te) также применяли в медицинском компьютерном томографе (Санкт-Петербург, НИИЭФА) при онкологических исследованиях (рис. 16). Выражаем благодарность д-ру Владиславу Шишову за представленное изображение.



Рис. 16. Изображение, полученное при томографии человека

Таким образом, теория и эксперимент показывают, что эксклюзивный сцинтиллятор ZnSe(Te) является лучшим из известных в мире кристаллических материалов для низкоэнергетической линейки детекторов и находит широкое применение в цифровой радиографии.

Работа выполнена при поддержке программы INTAS (Project №.05-104-7519).

Изучены сцинтилляционные характеристики кристаллов соединений $A^{IV}B^{VI}$, легированных изовалентным активатором, исследована структура центров люминесценции. Сравнительный анализ ранее предлагаемых механизмов излучения на изовалентных ловушках или на центрах с участием собственных точечных дефектов (СТД) кристаллической решетки приводит к выводу о предпочтительности второго механизма. Была отработана опытно-промышленная технология получения сцинтилляторов ZnSe(Te) диаметром до 40 мм и длиной до 100 мм. Проводятся поставки элементов из этих кристаллов заказчикам для использования в детекторных блоках инспекционной и медицинской аппаратуры. Преимуществами этого сцинтиллятора наряду с высоким световыходом, является низкий уровень послесвечения, негигроскопичность, термо- и радиационная стабильность.

Ключевые слова: кристаллы сцинтилляторов, комбинированные детекторы, томографы, центры люминесценции, изовалентные примеси.

Scintillation characteristics of $A^{IV}B^{VI}$ compound crystals doped by isovalent activator have been studied. Luminescence centers structure has been investigated. Comparative analysis of proposed earlier emission mechanisms by means of isovalent traps or centers of crystal lattice native point defects (NPD) allows to make a conclusion about the preference of the second mechanism. The pilot production technology of ZnSe(Te) scintillators with the diameter of 40 mm and length of 100 mm has been worked out. The elements of these crystals have been supplied to customers for their application in the detector blocks of inspection and medical apparatus. The main advantages of this scintillator are the followings: low persistence level, nonhygroscopic property, thermal and emission stability.

Keywords: scintillators crystals, combined detectors, tomographs, centers of luminiscentions, isovalent additions.

1. Cuthbert D. G., Thomas D. G. Optical properties of tellurium as an isoelectronic traps in sulphide cadmium. – J, Appl.Phys. – 1968, 39, No. 3, P. 1573–1580.
2. Madden T., Miller J., Merz J. – The use of semiconductors, doped with isoelectronic traps in scintillation counting. – IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1968 8–15, №1, P. 47–51.
3. Ryzhikov V., Shapiro O., Ignatov S., Silin V. – Afterglow scintillation materials used by X-ray CT. – Pribory i tehnica experiment. (rus.) – 1986, No. 4, P. 155–157.
4. Verbitskiy O., Gulaev F., Ryzhikov V., Silin V. Combine detector for X-ray CT (rus.). – Rus. Patent No. 1639272 from 28.03.1993 priority 14.06.1989.
5. Kulp B. A., Kelley R. H. – Displacement of the sulphide atom in CdS by electron bombardment. – Phys. Rev. – 1960, 31, No. 6, P. 1057–1061.
6. Kulp B. A. – Displacement cadmium atom in single crystals CdS by electron bombardment. – Phys. Rev. – 1962, 125, No. 4, P. 1865–1869.
7. Susa N., Watanabe H., Wada M. – Effect annealing in Cd or S vapour on photoelectric properties of CdS single. – Jap. J. Appl. Phys. – 1976, 15, No. 12, P. 2365–2370.
8. Ryzhikov V., Chaikovskiy E. – Creation new scintillation materials based on compounds A2B6 by isovalent doped. – Izvestiya Akademii Nauk SSSR (rus.), ser. Phys. – 1979, 43 No. 6, P. 1150–1154.
9. Kulakov M., Fadeev A. – About stoichmetry crystals ZnSe growing from melt. – Izvestiya Akademii Nauk SSSR (rus.), sec. inorg. Mater. – 1981, 17, No. 9, P. 1566–1570.
10. Watkins G. – Defects of lattice in compounds A2B6. in Book Point Defects of Lattice. – (rus.), Moscow, Mir. – 1979, P. 221–242.
11. Ryzhikov V., Starzhinskiy N. – Properties and peculiar of application of isoelectronically doped A2B6 compound-based scintillators. – J. Korea Asso. Radiat. Prot. – 2005, 30, No. 2, P. 77–84.
12. Cuthbert J., Thomas D., Brown W. et al. – Патент США № 627883. – 1967; № 3586856, 1971.
13. Вакуленко О. В., Лысый В. С., Рыжиков В. Д. и др. – Влияние термообработки и легирования теллуrom на интенсивность примесной люминесценции монокристаллов селенида цинка. – ЖПС. – 1990. – 53, № 4. – С. 673–675
14. Harrison R. M. Digital radiography – a review of detector design. – Nucl. Instr. and Meth.– 1991, A310, 24–34 ()
15. Ryzhikov V., Naydenov S., Kozin D. et al. – Multi-energy radiography on the basis of Scintillator-photodiode detectors. – Nucl. Instr. and Meth.– 2003, A505, 549–551.
16. Naydenov S. V., Ryzhikov V. D., Smith C. F. – Direct reconstruction of the effective atomic number of materials by the method of multi-energy radiography – Nucl. Instrum. Meth.– 2004, B215, 552–560.
17. Ryzhikov V., Naydenov S., Opolonin A. et al. – Multi-energy radiography for non-destructive testing on the base of scintillation crystal detectors. – 16th World Conference on Non-Destructive Testing, Monreal, Canada, August 30 – September 3, 2004.
18. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskii L. P. et al. – Scintillator-photodiode detecting systems for two-level X-ray inspection systems. – 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome (Italy), 15-21 October, 2000, Abstracts Book, 466 p.
19. Grynyov B., Ryzhikov V., Kyung Kim Jong, Moosung Jae. – Scintillator crystals, radiation detectors and instruments on their base. – National Academy of Sciences of Ukraine, Scientific and Technological Corporation “Institute for Single Crystals” Ukraine-Kharkiv-2004, 374 p.
20. Ryzhikov V. D., Naydenov S. Opolonin A. et al. – Looking for New Possibilities to Improve Properties of Two-energy detectors of Scintillator-Photodiode” Type for Inspection System of International Security. – 14th International Workshop on Room-Temperature Semiconductor X-and Gamma-Ray Detectors, IEEE conference, 2004, Rome, Italia, 239 p.
21. Naydenov S. V., Ryzhikov V. D. – Determining Chemical Compositions by Method of Multi-Energy Radiography. – Technical Physics Letters. – 2002, 28, No. 5, P. 357–360.
22. Naydenov S., Ryzhikov V., Smith C. F. – Multi-energy approach in radiography and introscopy. – NIM. – 2005, A 537, P. 462–466.
23. Рыжиков В. Д., Лисецкая Е. К., Ополонин А. Д. – Цифровая радиография для технической диагностики сварных конструкций. – Международный информационно-технический журнал. Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2005, № 10(69), 30 с.
24. Ryzhikov V. D., Galkin S. N., Voronkin E. F. et al. – Distinguishing materials in inspected objects by digital radiography – Proceeding of SPIE, Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics. – 2005, 11, Crimea(Ukraine), 1–3 August, San Diego, California, USA.