

Б. В. Гриньов, В. Д. Рижиков, академік НАН України  
В. П. Семиноженко, М. Г. Старжинський

## Властивості халькогенідних сцинтиляторів на основі сполук $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , легованих ізовалентними домішками

*Problems related to the development of physico-technological foundations of the preparation of scintillation materials on the basis of zinc selenide and other  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  compounds, as well as the complex studies of properties of new chalcogenide scintillators (CS), are considered. The processes of formation and transformation of the complex lattice defects that play the role of luminescence centers in  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ -based CS have been studied. New technological methods have been developed for the preparation of a series of practically important scintillation materials of high efficiency, with the absolute light output up to  $7 \cdot 10^4$  photon/MeV, a diversity of spectral-kinetic luminescence properties, and the radiation stability up to  $10^9$  rad. It has been shown that such specific features of CS properties as the high light output, relatively small atomic number, "fast" or "slow" scintillation kinetics, very low afterglow level (less than 0.001%), allow the development of novel detection systems for multienergy radiography with improved sensitivity, as well as other radiation sensitive devices.*

На цей час відомо дуже багато матеріалів, що випромінюють світло під впливом іонізуючих потоків, але тільки мала частина таких матеріалів має властивості, що дозволяють віднести їх до сцинтиляторів. З іншого боку, відомо, що немає ідеальних сцинтиляторів, які підходять для вирішення всіх проблем радіаційної фізики, медицини й техніки, і для кожної специфічної області є необхідним пошук застосування сцинтиляторів з потрібними характеристиками, причому серед основних властивостей є високі світловий вихід і радіаційна стійкість.

Стрімкий розвиток таких областей радіаційного приладобудування як рентгенівська медична й технічна томографія (як і рентгенівська інтроскопія в цілому, включаючи системи контролю незаконного перевезення багажу й антитерористичної спрямованості), спектрометрія, дозиметрія потужних потоків іонізуючих випромінювань тощо, потребує сцинтиляційні матеріали, що мають комплекс відповідних оптимальних властивостей: високий світловихід, швидкодію й практично відсутнє післясвітіння через 10–20 мс; температурна й радіаційна стабільність вихідних параметрів; їх спектр випромінювання повинен бути зміщений у "червону" область (для кращого спектрального узгодження з сучасними фотоприймачами, наприклад, фотодіодами (ФД)); не бажано, щоб вони були гігроскопічними. Проте одні з кращих сцинтиляторів, такі як NaI(Tl), CsI(Tl), мають низьку радіаційну стійкість (яка фактично не перевищує  $10^4$  рад) і високий рівень післясвітіння (до декількох відсотків після 20 мс); крім того, вони не водостійкі, що викликає додаткові труднощі їх використання в умовах з високою вологістю. Оксидні кристали типу  $CdWO_4$ ,  $PbWO_4$ ,  $Bi_4Ge_3O_{12}$ ,  $Gd_2SiO_5$  мають низьку конверсійну ефективність, тощо [1, 2]. Тому питання створення нових високоефективних сцинтиляторів, вивчення їх властивостей та розробка технології їх виготовлення, безумовно, важливі для багатьох традиційних та нових областей, де застосовуються сцинтиляційні матеріали.

Одним з перспективних шляхів у цьому напрямку є використання ізовалентно легованих кристалів  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ , що складаються з елементів другої (Zn, Cd, Hg) та шостої (O, S, Se, Te)

груп періодичної системи елементів. Встановлено, що легування цих сполук ізовалентними домішками (ІВД) приводить до зміни дефектоутворення в решітці матриці та до утворення асоціатів власних точкових дефектів з ІВД, які визначають оптичні й люмінесцентні властивості кристалів [3–5].

За своїми електрофізичними, кристалохімічними й оптичними властивостями (оптимальна ширина та форма забороненої зони, що визначає, з одного боку, високоефективну реалізацію випромінювальних переходів, і, з іншого боку, можливість придушення пасток для носіїв заряду та безвипромінювальних каналів релаксації збуджених станів, а також переважно один  $n$ -тип провідності), найкращим для створення нових типів сцинтиляторів на основі сполук  $A^{IV}B^{VI}$  як кристал-матриця є селенід цинку.

**Теоретичні передумови.** Процеси дефектоутворення розглядаються на прикладі легуваних кристалів селеніду цинку, при цьому застосування загального термодинамічного підходу дозволяє поширити результати й висновки на інші кристали цієї групи. Особливості дефектоутворення в селеніді цинку при легуванні ізовалентними домішками типу  $Te$ , з одного боку, й  $O$ ,  $S$ , з іншого (залежно від електронегативності елементів, ефективних зарядів зв'язку, кристалохімічних розмірів), дозволяють умовно виділити два основних види легування —  $Te$ -подібне й  $O$ -подібне [1, 5–9].

При  $Te$ -подібному легуванні в області порівняних концентрацій  $ZnSe$  й  $ZnTe$  утворюють тверді розчини за класичним механізмом заміщення з появою дефектів типу  $Te_{Se}$  й енергією утворення  $U_1$ . В області малих концентрацій ІВД, характерних для одержання сцинтиляційних матеріалів ( $< 1\%$ ) механізм простого заміщення може виявитися менш вигідним енергетично порівняно з утворенням 2- або 3-комплексів дефектів типу  $V_{Zn}Te_{Se}$  або  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$  з енергіями утворення  $U_2$  й  $U_3$ , і відповідно  $U_1 > U_2 > U_3$ . При таких умовах концентрація вакансій цинку  $V_{Zn}$  лінійно підвищується з концентрацією ІВД  $Te$ .

Співвідношення між концентраціями одиночних дефектів  $Te_{Se} - C_1$  й 3-комплексів —  $C_3$  має вигляд

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

де  $b = (U_1 - U_3)/kT - (\sigma_3 - \sigma_2)/k + \ln \alpha_3 - C_V^0$ ;  $\sigma_i$ ,  $\alpha_i$  — хімічний потенціал і статистична вага ( $\alpha_3 = 16$ ) відповідно;  $C_V^0$  — концентрація вакансій;  $k$  — константа Больцмана. З (1) випливає, що через малий внесок  $C_V^0$  практично при будь-яких відхиленнях від стехіометрії, також як і під час відсутності таких, концентрація ізольованих  $Te_{Se}$  набагато менша концентрації 3-комплексів.

Для концентрації 2- та 3-комплексів  $C_2$ ,  $C_3$  маємо

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

де

$$D = \frac{\alpha_2}{\alpha_3} \exp \left\{ - \frac{(U_2 - U_V) - U_3}{kT} - \frac{\sigma_3 - \sigma_2}{k} \right\}; \quad C_3 = C_{Te} - C_2. \quad (3)$$

З рівнянь (2), (3) ясно, що з ростом концентрації  $Te$  до меж, вказаних вище, практично лінійно зростають концентрації як 2-комплексів, так і 3-комплексів, причому з ростом концентрації  $Te$  збільшується й перевага 2-комплексів (наприклад, при  $|U_2 - U_V| = 0,5$  еВ й  $U_3 = 0,1$  еВ — перевищення у два рази, при  $|U_2 - U_V| = 0,5$  еВ й  $U_3 = 1$  еВ — перевищення на три порядки); тут  $U_V$  — енергія утворення ізольованих вакансій.

У тому випадку, коли відхилення від стехіометрії відсутнє, і легуванню піддається стехіометричний ZnSe ( $C_V^0 = 0$ ), рівняння (2) матиме вигляд:

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

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

Чисельне розв'язання рівняння (4) при припущенні, що  $U_2 - U_3$  змінюється в інтервалі від 0,1 до 1 еВ, дає прямо протилежний результат: концентрація 3-комплексів істотно перевищує концентрацію 2-комплексів (при  $U_2 - U_3 = 0,1$  еВ перевищення становить один порядок, при  $U_2 - U_3 = 1$  еВ — перевищення чотири порядки).

Таким чином, при урахуванні того, що для застосування у сцинтиляторах оптимальними є саме 3-комплекси, стає очевидним, що технологічне виготовлення таких сцинтиляторів повинно мінімізувати відхилення від стехіометрії у бік недолику Zn. Легування ІВД Те за розрізом ZnSe–ZnTe у Гіббсовому трикутнику потрібної системи типу Zn–Se–Te припускає збереження співвідношення катіонів й аніонів 1 : 1. Тільки в цьому випадку  $V_{Zn}$  утворюються одночасно з міжвузловими атомами Zn, формуючи 3-комплекси типу  $Zn_i V_{Zn} Te_{Se}$ .

Для реальних кристалів селеніду цинку, як і більшості сполук  $A^{II}B^{VI}$ , властиве відхилення від стехіометрії. Взагалі кажучи, можливе відхилення як у бік надлишку Zn (з утворенням вакансій у підрешітці селену), так й у бік надлишку Se (з утворенням вакансій цинку  $V_{Zn}$ ). Перший варіант не викликає інтересу при легуванні по розрізу ZnSe–Te, оскільки введена ІВД Те буде локалізуватися у вакансіях підрешітки селену, наближаючи систему до розрізу ZnSe–ZnTe з механізмом, що обговорювався вище. Другий же варіант може дати нову можливість: ІВД Те буде локалізуватися поруч з  $V_{Zn}$ , утворюючи 2-комплекс. На практиці, як правило, спостерігається саме другий варіант відхилення від стехіометрії, що одночасно пояснює необхідність післяростової термообробки кристалів ZnSe(Te) у середовищі Zn для переведення 2-комплексів у 3-комплекси типу  $Zn_i V_{Zn} Te_{Se}$ , які, як було показано раніше, відіграють роль центрів випромінювальної рекомбінації в ХС ZnSe(Te).

При введенні інших ІВД, у тому числі при О-подібному легуванні, вищевказані термодинамічні уявлення й висновки залишаються такими ж, як для ZnSe(Te), з тією тільки різницею, що 2-комплекси являють собою несиметричні диполі ( $XZn_i$ ,  $X-O$ , S) із сумарним позитивним зарядом (оскільки позитивний заряд  $Zn_i$  перевершує негативний заряд сірки й кисню в позиціях заміщення), і до них приєднується негативно заряджена  $V_{Zn}$ . Тому варто очікувати, що 3-комплекси в напівпровідниках ZnSe(S) і ZnSe(O) — такі ж за складом, як в ZnSe(Te), тобто складаються з  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$  й ІВД. Однак в 3-комплексах з киснем і сіркою взаємне розташування структурних компонентів інше, ніж у комплексах з Те. Якщо в 3-комплексах з телуrom  $V_{Zn}$  займає положення між Те та  $Zn_i$  (оскільки останні відштовхуються), то в 3-комплексах за участю S й О у центрі комплексу перебуває  $Zn_i$ , по різні боки від якого в ближньому оточенні локалізовані  $V_{Zn}$  й ІВД. З аналізу описаних механізмів дефектоутворення при О- та Те-подібному легуванні випливає, що центри типу  $V_{Zn} Zn_i O_{Se}$  й  $Zn_i V_{Zn} Te_{Se}$  є антагоністичними, і для одержання високоефективних сцинтиляторів ZnSe(Te) варто зменшити концентрацію кисню в кристалах, а при одержанні сцинтиляторів типу ZnSe(O) — телуру.

Вивчення фізико-хімічної стабільності центрів випромінювання в ХС шляхом їх термообробки в середовищі  $H_2$  ( $T = 1200$  К,  $t = 3$  год) показало істотні розходження в зміні властивостей кристалів ZnSe(Te) і ZnSe(O) після такого роду впливу [10]. Відпал у водні зразка ZnSe(Te), попередньо відпаленого в парі Zn, приводить до незначної зміни інтенсивності люмінесценції і зовсім не впливає на положення  $\lambda_{max}$ , що зберігає величину

$\lambda_{\max} \approx 635$  нм, характерну для центрів  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ . Це свідчить про хімічну інертність 3-комплексу  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$  стосовно водню. Враховуючи, що комплексами  $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$  зв'язане випромінювання з  $\lambda_{\max} \approx 605$  нм, а  $\lambda_{\max} \approx 635$  нм пов'язана з випромінювальною рекомбінацією на центрах  $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ , можна зробити висновок, що водень активно взаємодіє з комплексом  $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ , зв'язуючи кисень, що входить до його складу, й "вимиває" його з комплексу. Результатом такої взаємодії є трансформація комплексу в пару  $Zn_iV_{Zn}$  або взагалі його руйнування за схемою  $H_2 + V_{Zn}Zn_iO_{Se} \rightarrow Zn_{Zn} + H_2O \uparrow$ . Підтвердженням реальності такої схеми є те, що подальший відпал в парі Zn практично не вносить нових змін в інтенсивність люмінесценції і  $\lambda_{\max}$ .

**Оптичні та сцинтиляційні характеристики.** У табл. 1 наведено основні вихідні параметри ХС деяких типів, одержаних при Te- і O-подібному легуванні (для порівняння наведені дані для кристалів CsI(Tl) та CdWO<sub>4</sub>). При всіх наявних перевагах перед іншими сцинтиляторами, основним недоліком ХС є досить помітне самопоглинання випромінювання (коефіцієнт поглинання  $\alpha$  досягає 0,1–0,2 см<sup>-1</sup>). Дуже високий технічний світловий вихід для елементів товщиною  $d \leq 5$  мм, що вимірювався за допомогою Si-ФД, зумовлюється двома факторами: а) задовільним спектральним узгодженням спектра випромінювання ХС зі спектральною чутливістю  $G(\lambda)$  Si-ФД (рис. 1) і б) високим абсолютним світловим виходом  $I_{AC}$ , що досягає для ХС величини  $(6,3\text{--}7,6) \cdot 10^4$  фотон/MeB, й перевершує значення  $I_{AC}$  одного з кращих сцинтиляторів — CsI(Tl), для якого  $I_{AC}$  становить  $5,5 \cdot 10^4$  фотон/MeB [9, 11].

Для Te-легованих кристалів ХС ( $ZnSe(Te)$ ,  $ZnSe(Cd, Te)$ ) характерна висока стабільність залежності світлового виходу  $S$  від температури зразків у діапазоні  $T = 4,2\text{--}350$  К; зміни величини  $S$  не перевершують 20–30% (при цьому хід залежності  $S = f(T)$  немонотонний, і в області  $T = 300\text{--}350$  К спостерігається деяке зростання величини  $S$ , що може бути пов'язане з поетапним характером процесів термоінізації — термогасіння в 3-комплексах  $Te_{Se}V_{Zn}Zn_i$ ), при практично незмінному спектральному складі випромінювання, у якому домінує смуга з  $\lambda_{\max} = 630\text{--}640$  нм. Для O-легованих кристалів ХС ( $ZnSe(O)$ ,  $ZnSe(O, Al)$  тощо) при 300 К  $\lambda_{\max} = 600\text{--}605$  нм, однак у діапазоні  $T = 80\text{--}500$  К у таких кристалах

Таблиця 1. Основні вихідні характеристики кристалів ХС, CsI(Tl) та CdWO<sub>4</sub>

Параметри	Сцинтилятори			
	ZnSe(O), ZnSe(O, Al)	ZnSe(Te), ZnSe(Cd, Te)	CsI(Tl)	CdWO <sub>4</sub>
Питома вага, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5,42	5,42	4,51	7,9
Ефективний атомний номер, $Z_{ef}$	33	33	54	66
Гігроскопічність	ні	ні	так	ні
Максимум люмінесценції, $\lambda_{\max}$ , нм	600–605	630–640	550	490, 540
Післясвітіння, $\eta$ :				
після 5 мс, %	< 0,01	< 0,1	3–5	< 0,05
після 20 мс, %	$\leq 0,001$	< 0,05	0,3–2,0	$\leq 0,005$
Показник поглинання, $\alpha$ , см <sup>-1</sup>	0,1–0,15	0,1–0,2	< 0,05	< 0,1
Світловихід з ФД відносно CsI(Tl) товщиною 2 мм, %	90–120	100–140	100	20–25
Час висвітлювання $\tau$ , мкс	$\leq 1 \cdot 10^{-9}$	$\leq 1 \cdot 10^{-9}$	1	10,5
	0,5–2	50–120		19,5
Коефіцієнт спектрального узгодження с ФД, $K_y$	0,9	,92	0,75	0,72

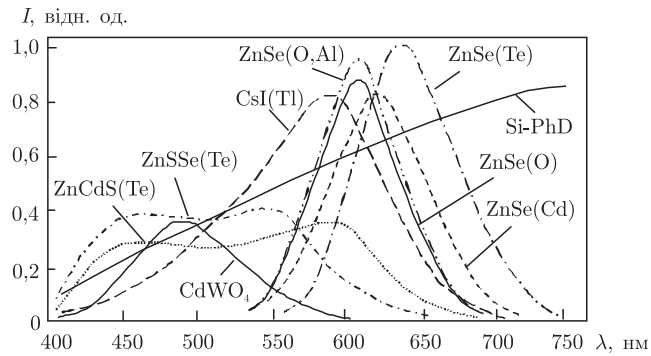


Рис. 1. Спектри випромінювання ХС на основі сполук  $A^{II}B^{VI}$  та спектральна чутливість Si-ФД

виявляється подвійна інверсія домінуючої смуги люмінесценції: при  $T = 80\text{--}100\text{ K}$  —  $\lambda_{\max} = 620\text{--}630\text{ nm}$  (енергія активації термогасіння  $\varepsilon_T = 0,05\text{ eV}$ ) при  $T = 110\text{--}350\text{ K}$  —  $\lambda_{\max} = 600\text{--}605\text{ nm}$  ( $\varepsilon_T = 0,5\text{ eV}$ ) і при  $T > 400\text{ K}$  знову  $\lambda_{\max} = 620\text{--}630\text{ nm}$  ( $\varepsilon_T = 0,7\text{ eV}$ ), що пов'язано зі зміною домінуючих смуг випромінювання, зумовленою конкуренцією основних центрів світіння типу  $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$  і вторинних, можливо пов'язаних з неконтрольованими домішками халькогенідів.

На відміну від “швидкої” кінетики висвітлювання О-легованих ХС (див. табл. 1), кінетика люмінесценції Те-легованих ХС сильно затягнута (при концентраціях  $C_{Te} \geq 0,5\text{--}2\%$  (ваг)·час висвітлювання  $\tau \geq 50\text{--}100\text{ мкс}$ ) і немонотонна, що також, як і у випадку особливого ходу термогасіння люмінесценції, може бути пов'язана з каскадними процесами енергопереносу в 3-комплексах  $Te_{Se}V_{Zn}Zn_i$ . Крім компонентів мікросекундного діапазону, у кінетиці висвітлювання для всіх типів ХС, залежно від щільності й типу збуджуючого випромінювання, спостерігаються компоненти з  $\tau \leq 1 \cdot 10^{-9}\text{ с}$ .

Рівень післясвітіння для всіх типів ХС дуже низький (див. табл. 1), що свідчить про ефективність знищення пасток носіїв заряду на заключному етапі підготовки ХС шляхом термообробки в середовищі Zn, за рахунок чого кристали також набувають високої провідності  $n$ -типу (концентрація вільних електронів  $10^{17}\text{--}10^{19}\text{ см}^{-3}$ , їх рухливість при  $T = 80\text{--}350\text{ K}$  становить  $150\text{--}400\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ).

**Спектрометричні параметри.** На відміну від Те-легованих ХС, що через досить повільну кінетику люмінесценції мають невисокі спектрометричні характеристики, О-леговані кристали ХС у ряді випадків проявляють високе енергетичне розділення  $R$ . Так, власне енергетичне розділення кристалів ХС типу ZnSe(O) для  $\alpha$ -часток з енергією  $E_\alpha = 5,15\text{ MeV}$  від радіонукліду  $^{239}\text{Pu}$  становить  $\sim 3\%$ , для електронів внутрішньої конверсії ( $^{207}\text{Bi}$ ,  $E_\beta = 976\text{ keV}$ )  $R_\beta = 3,7\%$ , для  $\gamma$ -випромінювання ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $E_\gamma = 662\text{ keV}$ )  $R_\gamma = 4\text{--}5\%$ , що свідчить про перспективність використання даного типу ХС у спектрометричній апаратурі [12].

Радіаційно-стимульовані процеси в ХС. Теоретичні розрахунки показали, що ZnSe й ZnTe серед інших кристалів сполук  $A^{II}B^{VI}$  мають найвищу здатність до “самолікування” радіаційних дефектів, що повинно забезпечувати ХС на їх основі високу радіаційну стійкість [13]. Експериментальні дослідження підтвердили теоретичні розрахунки й показали, що при  $\gamma$ -опроміненні ( $E_\gamma = 1,26\text{ MeV}$ , доза  $D_\gamma \leq 10^9\text{ рад}$ ) світловий вихід ХС зменшується не більше, ніж на 20–25%, при збереженні спектрально-кінетичних характеристик люмінесценції, тобто радіаційна стійкість ХС приблизно у 1000 разів вища, ніж у кристалів CsI(Tl). Зміни вихідних параметрів ХС під впливом електронів ( $E_e = 0,54\text{--}2,26\text{ MeV}$ ,

$P_e = 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , еквівалентна доза  $D_{ee} \approx 5 \cdot 10^7$  рад) не спостерігається. Опромінення ХС реакторними нейтронами ( $F_n \leq 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) не приводить до змін спектральних характеристик, але дає збільшення світлового виходу на 30–40% і знижує питомий опір зразків, підвищується поглинання в ІЧ-області при  $\lambda > 10$  мкм, що, можливо, є наслідком радіаційного відпаду кристалів, при якому кластери катіонної домішки типу  $l(\text{Zn}_0)$  дисоціюють за схемою  $l(\text{Zn}_0) \rightarrow m(\text{Zn}_0) + n(\text{Zn}_i)$ ,  $l = m + n$ , або утворюються додаткові дефекти типу  $\text{Zn}_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Zn}_i + \text{V}_{\text{Zn}}$ , на базі яких формуються додаткові З-комплекси, що відіграють роль центрів світіння. Тільки при надвисоких дозах  $D_\gamma \geq 2 \cdot 10^9$  рад і потужностях доз  $\gamma$ -випромінювання  $P_\gamma > 5 \cdot 10^3$  рад  $\cdot$  с $^{-1}$  ( $E_\gamma = 1,26$  МеВ) для зразків ХС спостерігаються довгохвильовий зсув  $\lambda_{\text{max}}$  у спектрах випромінювання, а також радіоліз і зміна форми поверхонь, характерні при впливах радіаційно-індукованих пружних ударних хвиль, що супроводжуються втратою маси  $\Delta m$  зразків, причому втрати катіонної компоненти решітки ХС перевищують аніонну,  $\Delta m_{\text{Zn}} > \Delta m_{\text{Se}}$  [14, 15].

Таким чином, розроблені в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України кристали ХС на основі селеніду цинку та інших сполук  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  за сцинтиляційними параметрами, радіаційній та фізико-хімічній стійкості на даний час є одними з найкращих сцинтиляційних матеріалів для застосування в широких областях радіаційного контролю і ядерних досліджень. Подальше просування в цій області сцинтиляційного матеріалознавства є необхідним, оскільки зараз спостерігається стійке зростання потреби в матеріалах цього типу в обсязі десятків й сотень тисяч елементів для використання у цифрових радіографічних системах та іншій радіаційно-чутливій апаратурі як вітчизняного, так і іноземного виробництва.

*Робота виконана при частковій підтримці НАН України, проектів INTAS № 05–104–7519 та УНТЦ № 4115.*

1. Атрощенко Л. В., Бурачас С. Ф., Гальчинецький Л. П. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы на их основе. – Киев: Наук. думка, 1998. – 312 с.
2. Глобус М. Е., Гринев Б. В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. – Харьков: Акта, 2000. – 408 с.
3. Уоткинс Дж. Дефекты решетки в соединениях  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Точечные дефекты в твердых телах / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1979. – С. 221–242.
4. Баженов В. К., Фистуль В. И. Изоэлектронные примеси в полупроводниках. Состояние проблемы // Физика и техника полупроводников. – 1984. – № 8. – С. 1345–1362.
5. Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г. О механизме красной люминесценции активированных кристаллов селенида цинка // Укр. физ. журн. – 1988. – **33**, № 6. – С. 818–824.
6. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinetskiy L. P. et al. The role of oxygen in formation of radiative recombination centers in  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  crystals // Internat. J. of Inorganic Materials. – 2001. – **8**, No 3. – P. 1227–1229.
7. Koshkin V. M., Dulfan A. Ya., Ryzhikov V. D. et al. Thermodynamics of isovalent tellurium substitution for selenium in ZnSe semiconductors // Funct. Materials. – 2001. – **8**, No 4. – P. 708–713.
8. Koshkin V. M., Dulfan A. Ya., Ganina N. V. et al. Tellurium, sulfur, and oxygen isovalent impurities in ZnSe semiconductor // Ibid. – 2002. – **9**, No 3. – P. 438–441.
9. Старжинський М. Г. Фізико-технологічні основи одержання  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  сцинтиляторів, їх властивості й особливості застосування: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. – Харків, 2006. – 38 с.
10. Гальчинецький Л. П., Рыжиков В. Д., Старжинский Н. Г. и др. Трансформация дефектной структуры кристаллов селенида цинка под воздействием водорода // ВАНТ. Сер. физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 2005. – № 5. – С. 58–62.
11. Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K., Gal'chinetskiy L. Absolute light yield of  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  and  $\text{ZnSe}(\text{Te},\text{O})$  scintillators // Funct. Materials. – 2002. – **9**, No 1. – P. 135–138.

12. *Ryzhikov V., Starzhinskiy N., Katrunov K. et al.* Detectors for selective registration of charged particles and gamma-quanta // ВАНТ. Сер. физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 2002. – No 3. – С. 130–132.
13. *Koshkin V. M., Sinelnik I. V., Ryzhikov V. D. et al.* Comparative analysis of radiation-induced defect accumulation in  $A^{IV}B^{VI}$  semiconductors // *Funct. Materials.* – 2001. – 8, No 4. – P. 592–599.
14. *Ryzhikov V., Koshkin V., Starzhinskiy N.* Radiation effects in semiconductor scintillators based on zinc selenide // ВАНТ. Сер. физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловедение. – 2003. – No 3. – С. 138–142.
15. *Starzhinskiy N. G., Ryzhikov V. D., Gal'chinetskii L. P., Nagornaya L. L., Silin V. I.* Radiation-induced processes in  $A^2B^6$  compounds under proton and gamma-irradiation // *Ibid.* – 2005. – No 3. – С. 43–46.

*НТК “Інститут монокристалів”*

*НАН України, Харків*

*Інститут сцинтиляційних матеріалів*

*НАН України, Харків*

*Надійшло до редакції 19.03.2007*