

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ СПОЛУК ЦИНК-ТЕЛУР ДЛЯ УДОСКОНАЛЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ РАДІАЦІЙНИХ СЕНСОРІВ

У роботі проведені дослідження фазової рівноваги сполук ZnTe з метою удосконалення властивостей одного з основних функціональних матеріалів радіаційних сенсорів. Для управління властивостями сполук GdZnTe як найбільш перспективних матеріалів радіаційної діагностики необхідно забезпечити якість та контроль параметрів сполук, із яких технологічно вона виробляється.

Порівняльна оцінка можливостей застосування розглянутих бінарних сполук для створення напівпровідникових сенсорів показує їх переваги в порівнянні з елементарними напівпровідниками. Серед бінарних сполук безсумнівні переваги має GdTe. Однак цей матеріал не може вирішити всі задачі й усунути відомі недоліки існуючих напівпровідникових сенсорів. Такими можливостями володіють тверді розчини широкозонних сполук, серед них найбільш перспективні GdTe - ZnTe, що утворюють широкозонні тверді розчини $Gd_x Zn_{1-x}Te$ (КЦТ або CZT). Технологічно визначено області температур та парціального тиску цинку над системами ZnTe. Процесійні зміни параметрів ґраток в сплавах ZnTe. Прецизійні вимірювання параметра решітки в сплавах ZnTe, насичених Zn та Te відповідно, показали, що постійна решітки сплавів, рівна $6,1026 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ Практично не змінюється. Область гомогенності, за експериментальними даними по тиску пари не повинна перевищувати 0,2 ат. %.

Ключові слова: напівпровідникові радіаційні сенсори, сполука цинк-теллур, властивості матеріалів, параметри кристалевих ґратів.

Вступ та аналіз відомих досліджень. Сучасний розвиток суспільства не можливий без застосування радіаційних (ядерних) технологій, які є найефективнішими в енергетичній галузі, при діагностичному контролі, виявленні параметрів матеріалів та виробів тощо. Особливим напрямком ядерних технологій є реєстрація радіаційного випромінювання. Відомо, що 100 – 150 років тому найбільш ефективними засобами були прилади побудовані на газорозрядних, а потім на сцинтиляційних сенсорах, за якими стояли Крукс, Резерфорд, Гейгер, Мюллер у подальшому радянські дослідники Баранов В.І., Гольбек Г.Р., Дмитрієв А.Б., Перельман С.М. та інші.

У зв'язку з тими обставинами, що відбувались у 40-х роках минулого століття фактично всі дослідження в галузі ядерних технологій у тому числі і в діагностиці набули статус таємних. Тільки деякі роботи по методам в галузі матеріалознавства та контролю радіаційних спроможностей були опубліковані у відкритих виданнях Вавіловим В.С., Бараківським П.І., а через деякий час Бовиной Л.А. [1], Брегадзе Ю.Й., Івановим В.І., Крамер-Агеевой Є.О., Радауцаном С.І. [2] та деякими іншими. При цьому основними сенсорами радіаційного випромінювання стали напівпровідники. Були опробовані різні сполуки напівпровідників, розроблені конструкції сенсорів, створена технологічна та випробувальна база, проведено натурні дослідження на реальних зразках радіометрії перш за все на атомних реакторах, сховищах ядерного палива і його відходів, бойових ядерних приладах тощо.

В Україні невелика кількість науковців вели і ведуть дослідження по розвитку фізичних основ неруйнівного контролю з метою збільшення ефективності методів та засобів дозиметрії, розробці методів керування властивостями широкозонних напівпровідникових твердих розчинів, наприклад [3-7]. Створення детекторів іонізуючих випромінювання на нових принципах реалізацій значною мірою відстає від закордонних, в першу чергу США, Франції, Японії і навіть Китаю [8,9].

Вищенаведене пояснює актуальність розробки окремих технологій створення напівпровідників для радіаційного діагностування. Наприклад в наведеній статті

досліджується як відтворити фазову рівновагу матеріалів у подвійній системі $A^2 - B^6$ ($Zn - Te$), як одного із найефективнішого напівпровідника при створенні сенсорів в радіаційному контролі $Gd Zn Te$.

Основна частина. Відомо, що в системах типу $A^2 - B^6$ утворюється одне з'єднання еквіатомного складу, що конгруентно плавиться. Температура плавлення з'єднання, як правило, значно перевищує температуру плавлення вихідних компонентів. Внаслідок високих температур плавлення цих з'єднань і великих тисків пара вихідних компонентів вивчення діаграм стану систем $A^2 - B^6$ пов'язано з великими труднощами. До теперішнього часу $T - X$ проекції діаграм стану $P - T - X$ побудовано для всіх систем типу $A^2 - B^6$, за виключенням $Zn - S$ і $Cd - S$ [4,5]. $T - X$ проекція діаграми $P - T - X$ системи $Zn - Te$ була досліджена багатьма авторами, данні яких знаходяться в доброму стані. В системах $ZnTe$ та $CdTe$ досліджені також $P - T$ проекції діаграм стану. В системі $A^2 - B^6$ є одне з'єднання $ZnTe$, яке плавиться при температурі $1290^\circ C$ та утворює вироджені евтектики зі своїми компонентами (рис. 1). Наявність гострого максимуму, що відповідає складу з'єднання, вказує на взаємодію між атомами цинку і телуру в розплаві. Близько $1210^\circ C$ на кривій ліквідусу зі сторони цинку від стехіометричного складу постерігається горизонтальна ділянка, яка зв'язується з можливим розшаруванням в рідкій фазі. Розчинність телуру в рідкому цинку змінюється від $3 \cdot 10^{-3}$ ат.% при $512^\circ C$ до $(8 \div 9) \cdot 10^{-2}$ ат.% при $910^\circ C$. Побудована $P - T - X$ діаграма системи $Zn - Te$ методом оптичної щільності парів. Були змінені парціальний тиск цинку та телуру над твердим $ZnTe$ для складу от 40 до 55 ат.% Te до температури $917^\circ C$. Показано, що в області температур $500-910^\circ C$ парціальний тиск цинку P_{Zn} над насиченим цинком $ZnTe$ (в межах помилки дослідження оцінюється $\pm 2\%$) таке ж, що і над чистим цинком; воно становить 0,114 атм при $727^\circ C$ та 1,17 атм при $917^\circ C$.

Парціальний тиск телуру над насиченим телуром $ZnTe$ (P_{Te}) визначалось в температурній області між 398 та $913^\circ C$. Його величина декілька менше тиску парів чистого телуру і суттєво залежить від температури та складає $3 \cdot 10^{-6}$ атм при $398^\circ C$ та 0,346 атм при $903^\circ C$. В межах передбачуваної області гомогенності $ZnTe$ (49,15-50,5 ат.% Te) тиск парів цинку на багато перевищує тиск парів телуру. Відношення P_{Zn} / P_{Te} становить 4,58 при $710^\circ C$ та 1,84 при $900^\circ C$. $P - T$ проекція діаграми стану $P - T - X$ системи $Zn - Te$, показана на рис. 16. Приводяться парціальний тиск телуру (в залежності від зворотної температури) над $ZnTe$, насиченим телуром, для складу 50,5 та 55 ат.% Te . Як видно на рисунку 16, лінія трохфазної рівноваги зі сторони телуру практично співпадає з лінією тиску парів чистого телуру p_{Te} . Лінія p_{min} характеризує зміни парціального тиску компонентів над твердим $ZnTe$; особливість її в тому, що лінія p_{min} дає суму парціальних тисків p_{Zn} та p_{Te} при мінімальному загальному тиску в системі. Тиск на лінії p_{min} відповідає рівновазі твердого тіла \leftrightarrow пар при умові, що склад пару та твердої фази однаковий. Оскільки при цих умовах співвідношення цинку та телуру в газовій фазі рівно їх співвідношенню в твердому $ZnTe$, лінію p_{min} ще називають сублімаційною лінією (або лінією конгруентної сублімації).

Комбінуючи дані, що відносяться до ліній ліквідусу і кривим тиску пара і використовуючи $T - X$ проекцію, розрахунковим шляхом описали фазові рівноваги $P - T - X$ в системі $Zn - Te$. Парціально тиску цинку на ліквідусу з боку цинку і тиску телуру на ліквідусу з боку телуру обчислювалися із закону Рауля. Парціальні тиску парів цинку з боку телуру і парів телуру над ліквідусу з боку цинку обчислювалися з константи рівноваги K_p для реакції $ZnTe(TB) \rightleftharpoons Zn(T) + \frac{1}{2} Te_2(T)$, експериментально знайденої за методом Кнудсена, а тиску парів основного компонента, складову рідку фазу, знаходили за рівнянням $K_p = p_{Zn} \cdot p_{Te}^{1/2}$ атм^{3/2}. При цьому передбачалось, що область однорідності на основі $ZnTe$ так вузька, що константа рівноваги K_p не залежить від змін складу в рамках області гомогенності.

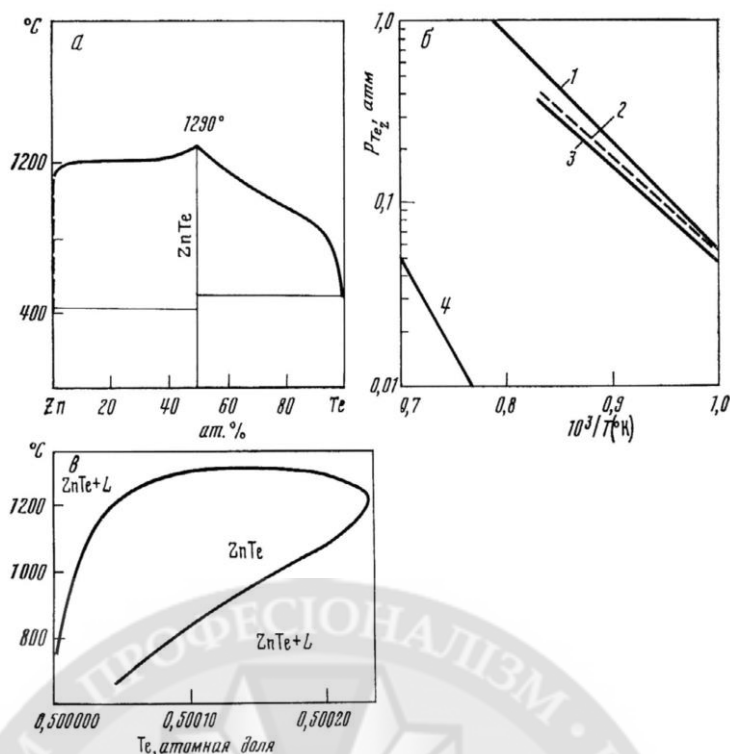


Рисунок 1 – P – T – X діаграма стану системи Zn – Te:

а) проекція T – X;

б) проекція P – T :

1 – тиск пара чистого телуру;

2 – парціальний тиск пару телуру для сплаву с 50,5 ат.% Te при температурі оптичної ячейки 1000°C;

3 – теж, для сплаву с 55 ат.% Te при 1100°C;

4 – лінія p_{min} ,

в) T – X проекція поблизу з'єднання ZnTe по розразунковим даним.

Прецизійні вимірювання параметра решітки в сплавах ZnTe, насичених Zn та Te відповідно, показали, що постійна решітки сплавів, рівна $6,1026 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ Практично не змінюється. Область гомогенності, за експериментальними даними по тиску пари не повинна перевищувати 0,2 ат.%. Це співпадає з іншими дослідженнями [5,10].

На підставі даних по температурної залежності тиску пари цинку, виходячи з припущення про наявність дворазово іонізованих вакансій цинку, була розрахована крива солидус для з'єднання ZnTe представлена на рис. 1. Максимум на кривій ликвидус зміщений в сторону телуру від стехіометричного складу ZnTe. При температурі 1200°C розчинність твердого телуру в ZnTe становить $4,6 \cdot 10^{-3}$ ат.%. Крива солидус має ретроградний характер і зміщена в бік надлишку телуру. Нижче 600°C область однорідності значно ближче до стехіометричному складу, ніж при більш високих температурах. Ці дані добре узгоджуються з результатами електричних вимірювань. ZnTe має р-тип провідності, що обумовлено наявністю власних акцепторів, якими є двократно іони-поклику вакансії цинку.

Висновки

1. В роботі дослідження фазової рівноваги сполук ZnTe для удосконалення властивостей функціонального матеріалу радіаційних сенсорів $GdZn(1-x)Te$.

2. Показано, що в області температур 500-910°C парціальний тиск цинка P_{Zn} над насичений цинком ZnTe (в межах помилки досвіду оцінюється $\pm 2\%$) таке ж, що і над чистим цинком; воно становить 0,114 атм при 727°C та 1,17 атм при 917°C.

3. Прецизійні зміни параметра решітки в сплавах ZnTe, насичених Zn та Te відповідно, показали, що стан решітки сплавів, рівна $6,1026 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, практично не міняється. Область гомогенності, по експериментальним даним по тиску парів, не повинна перевищувати 0,2 ат. %.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Бовина Л.А., Георгобиани А.Н., Шейкман М.К. Физика соединений A_2B_6 – М.: Наука, 1986 – 319 с.
2. Радауцан С.И., Цуркан А.Е. Теллурид цинка. Кишинев: Штиинце, 1972. – 204 с.
3. Банзак О.В., Карпенко О.В., Ленков С.В., Маслов О.В. Датчик гамма-излучений на основе кадмий-цинк-теллур (КЦТ) // Журнал «Сучасна спеціальна техніка», 2012. – 2012. - № 2(29). – С.27 – 32.
4. Ленков С. В., Банзак О. В., Карпенко О. В. Порівняльний аналіз методів отримання та управління властивостями телуридів цинку і кадмію // Нові технології. – Кременчук, – 2011. – № 4(34). – С. 3–10.
5. Маслов О. В., Ленков С. В., Банзак О. В., Карпенко О. В. Погрешность измерения характеристик полей гамма-излучения детектором на основе Cd ZnTe // Збірник наукових праць Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – К., 2012. – № 36. – С.173 – 182.
6. Ленков С.В., Карпенко О.В. Розробка блоку детектування (вимірювання потужності дози) гамма-випромінювання із використанням сучасних сенсорів на основі CdZnTe // Збірник наукових праць Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – К., 2012. – № 37. – С.56 – 63.
7. Напівпровідникові оптичні та акустоелектронні сенсори і системи. Монографія / С.В. Ленков, Я.І. Лепіх, В.А. Мокрицький, О.В. Селюков, В.А. Сминтина, за заг.ред. В.А. Мокрицького, С.В. Ленкова. – Одеса: Астропринт, - 2009. -256 с.
8. Бруданин В.Б., Гуров Ю.Б., Розов С.В., Сандуковский В.Г., Якушев Е.А. Характеристика детекторов на основе кристаллов кадмий-цинк-теллур. Приборы и техника эксперимента, 2018, №1. С. 13 – 16.
9. ru.made-in-china.com/co_wmcchemical/product_Cadmium-Zink-Tellunide-CdZnTe-at-Westenn-Minmetals-SC-corporation. (2020).
10. Большакова Г. В. Исследование влияния различных примесей на структурные параметры кристаллов CdTe // Большакова Г.В., Леднева Ф.И., Кутовой И.С., Устинов В.М. – Электронная техника. Серия 6: Материалы. – Вып. 2 (256), 1991. – С. 23 - 26.
11. Banzak O.V., Sieliykov A.V., Dobrovolskaya S.V., Konovalenko O.I. Model of physical processes in primary and secondary converters of the detector // Збірник наукових праць Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – К., 2021. – № 70. – С.5 – 15..
12. Banzak O.V., Sieliykov O.V., Olenev M.V., Dobrovolskaya S.V., Konovalenko O.I. Research processes of gamma radiation detector for developing a portable digital spectrometer // Збірник наукових праць Військового інституту Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – К., 2020. – № 69. – С.5 – 12.

REFERENCES:

1. Bovina L.A., Georgobiani A.N. and Shejkman M.K. (1986). Fizika soedinenij A_2B_6 . Moscow, Nauka, 319 p.
2. Radaucan S.I. and Curkan A.E. (1972). Tellurid cinka. Kishinev, Shtiince, 204 p.
3. Banzak O.V., Karpenko O.V., Lenkov S.V. and Maslov O.V. (2012) Datchik gamma-izluchenij na osnove kadmij-cink-tellur (KCT). Suchasna special'na tehnika, no 2(29), pp. 27 – 32.
4. Ljenkov S. V., Banzak O. V. and Karpenko O. V. (2011). Porivnjal'nyj analiz metodiv otrymannja ta upravlinnja vlastyostjamy telurydiv cynku i kadmiju. Novi tehnologii', Kremenchuk, no. 4(34), pp. 3–10.
5. Maslov O.V., Lenkov S.V., Banzak O.V. and Karpenko O.V. (2012). Pogreshnost' izmerenija harakteristik polej gamma-izluchenija detektorom na osnove Cd ZnTe. Zbirnik naukovih prac' Vijs'kovogo institutu Kiivs'kogo nacional'nogo universitetu imeni Tarasa Shevchenka, Kyiv, no. 36, pp.173 – 182.
6. Ljenkov S.V. and Karpenko O.V. (2012). Rozrobka bloku detektuvannja (vymirjuvannja potuzhnosti dozy) gamma-vyprominjuvannja iz vykorystannjam suchasnyh sensoriv na osnovi CdZnTe. Zbirnyk naukovyh

prac' Vijs'kovogo instytutu Kyi'vs'kogo nacional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka, Kyiv, no. 37, pp. 56 – 63.

7. Ljenkov S.V., Ljepih Ja.I., Mokryc'kyj V.A., Sjeljukov O.V., Smyntyna V.A., za zag.red. V.A. Mokryc'kogo, S.V. Ljenkova. Napivprovidnykovi optychni ta akustoelektronni sensory i systemy (2009), Odesa, Astroprynt, 256 p.

8. Brudanin V.B., Gurov Ju.B., Rozov S.V., Sandukovskij V.G. and Jakushev E.A. (2018). Harakteristika detektorov na osnove kristallov kadmij-cink-tellur. Pribory i tehnika jeksperimenta, no.1, pp. 13 – 16.

9. ru.made-in-china.com/co_wmcchemical/product_Cagmium-Zink-Tellunide-CdZnTe-at-Westenn-Minmetals-SC-corporation. (2020).

10. Bol'shakova G.V., Ledneva F.I., Kutovoj I.S. and Ustinov V.M. (1991). Issledovanie vlijanija razlichnyh primesej na strukturnye parametry kristallov CdTe. Jelektronnaja tehnika. Serija 6: Materialy, Vol. 2 (256), pp. 23 - 26.

11. Banzak O.V., Sieliykov A.V., Dobrovolskaya S.V. and Konovalenko O.I. (2021). Model of physical processes in primary and secondary converters of the detector. Zbirnyk naukovyh prac' Vijs'kovogo instytutu imeni Tarasa Shevchenka, Kyiv, no. 70, pp. 5 – 15.

12. Banzak O.V., Sieliykov O.V., Olenev M.V., Dobrovolskaya S.V. and Konovalenko O.I. (2020). Research processes of gamma radiation detector for developing a portable digital spectrometer. Zbirnyk naukovyh prac' Vijs'kovogo instytutu Kyi'vs'kogo nacional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka, K., Kyiv, no. 69, pp.5 – 12.

Konovalenko O.I.

STUDY OF PHASE EQUILIBRIUM OF ZINC-TELLUR COMPOUNDS FOR IMPROVEMENT OF PROPERTIES OF FUNCTIONAL MATERIAL RADIATION SENSORS

The phase equilibrium studies of ZnTe compounds are studied in order to improve the properties of one of the main functional materials of radiation sensors. To control the properties of GdZnTe compounds as the most promising materials for radiation diagnostics, it is necessary to ensure the quality and control of the parameters of the compounds from which it is technologically made.

A comparative evaluation of the possibilities of using the considered binary compounds to create semiconductor sensors shows their advantages in comparison with elementary semiconductors. Among binary compounds, GdTe has undoubted advantages. However, this material cannot solve all the problems and eliminate the known shortcomings of existing semiconductor sensors. Such capabilities have solid solutions of broadband compounds, among them the most promising GdTe - ZnTe, forming wideband solid solutions of $Gd_x Zn_{1-x}Te$ (CCT or CZT). Technologically determined areas of temperature and partial pressure of zinc over ZnTe systems. Processional changes of lattice parameters in ZnTe alloys. Precise measurements of the lattice parameter in ZnTe alloys saturated with Zn and Te, respectively, showed that the lattice constant of alloys equal to $6.1026 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ practically does not change. The region of homogeneity, according to experimental data on vapor pressure should not exceed 0.2 at. %.

Keywords: semiconductor radiation sensors, zinc-tellurium compound, material properties, crystal lattice parameters.