

ТРАНСФОРМАЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА

*Л.П. Гальчинецкий, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский,
К.А. Катрунов, В.И. Силин, С.Н. Галкин, А.И. Лалаянц
НТК «Институт монокристаллов» НАН, г. Харьков, Украина*

Исследованы люминесцентные, оптические, структурные и электрофизические свойства кристаллов ZnSe с изовалентными примесями теллура или кислорода ($ZnSe(Te_{Se}, O_{Se})$), а также механизмы трансформации и разрушения центров излучательной рекомбинации (ЦИР) в спектральном диапазоне 600...640 нм при термообработке в водороде. Установлено, что водород взаимодействует с кислородом, входящим в состав ЦИР, имеющих структуру $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$, что приводит к трансформации либо разрушению последних; ЦИР со структурой $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ сохраняют химическую инертность по отношению к водороду.

Кристаллы ZnSe с изовалентными примесями теллура (Te_{Se}) или кислорода (O_{Se}) являются перспективным материалом для детекторов ионизирующего излучения типа «сцинтиллятор – кремниевый фотодиод». В табл. 1 приведена краткая сводка основных параметров сцинтилляционных кристаллов ZnSe(Te_{Se}) и ZnSe(O_{Se}). Для сравнения здесь же показаны значения аналогичных параметров CsI(Tl) – традиционного сцинтиллятора, используемого в этих же детекторах. Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что по таким параметрам, как конверсионная эффективность, световой выход, послесвечение, коэффициент спектрального

согласования с фотодиодом, гигроскопичность, ZnSe имеет преимущества перед CsI(Tl), но уступает последнему по прозрачности в диапазоне собственного излучения. Однако при толщине сцинтиллятора менее 1 мм невысокая прозрачность ZnSe практически не влияет на величину светового выхода. Поэтому в мультиспектральных рентгеновских установках для неразрушающего контроля и инспекции багажа, в медицинских флюорографах и других аппаратах подобного назначения детекторами на базе ZnSe комплектуются низкоэнергетические линейки.

Таблица 1

Основные параметры кристаллов ZnSe(Te,O)

Параметр	Сцинтилляционный кристалл		
	CsI(Tl)	ZnSe(Te,O)	
		ZnSe(O) “быстрый”	ZnSe(Te) “медленный”
Температура плавления, К	894	1773...1793	1773...1793
Плотность ρ , г/см ³	4,51	5,42	5,42
Эффективный атомный номер, Z	54	33	33
Гигроскопичность	невысокая	нет	нет
Максимум люминесценции, λ_{max} , нм	550	610	640
Послесвечение δ (через 6 мс), %	0,1...5,0	< 0,05	< 0,05
Показатель поглощения собственного излучения α (при $\lambda_{max}=610...640$ нм), см ⁻¹	< 0,05	0,05...0,2	0,05...0,2
Световой выход в паре с Si-ФД относительно CsI(Tl) для толщины 1 мм, при рентген. возбуждении с E=40 кэВ, %	100	до 110	до 140
Время высвечивания τ , мкс	1	1...3	30...70
Коэффициент спектрального согласования с Si-ФД, K_u	0,77	0,90	0,92
Коэффициент преломления, n	1,79	2,61	2,59
Конверсионная эффективность, %	до 15	до 18	до 22
Глубина 90 % поглощения рентген. излучения (40 кэВ), мм	< 0,25	0,65	0,65

Исследования термодинамики изовалентного замещения, оптолюминесцентных, электрофизических, структурных и физико-химических характеристик кристаллов ZnSe(Te_{Se}) и ZnSe(O_{Se}) [1-6] позволили разработать непротиворечивую модель центров излучательной рекомбинации (ЦИР) в «рабочей» области – в спектральном диапазоне 600... 640 нм. Согласно этой модели, легирование кристаллов ZnSe теллуrom и последующая термооб-

работка в парах Zn приводят к образованию термодинамически устойчивых малоподвижных тройных комплексов $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$, которые являются ЦИР-1 с $\lambda_{max}\approx 635$ нм; легирование кристалла изовалентной примесью (ИВП) кислорода (O_{Se}) и термообработка в парах Zn приводят к образованию термодинамически устойчивых комплексов $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$, (ЦИР-2 с $\lambda_{max}\approx 605$ нм). Причиной устойчивости указанных комплексов является то, что при изовалентном заме-

щении атома селена теллуrom, имеющим бoльшие кристаллохимические размеры, вследствие «распирания» решётки возникают локальные упругие напряжения. Если при этом в первой координационной сфере Te_{Se} в подрешётке цинка образуется V_{Zn} , имеющая по сравнению с атомом Zn меньший эффективный радиус, то это приводит к компенсации упругих напряжений, т.е. к понижению внутренней энергии системы. Кроме того, электростатическое взаимодействие V_{Zn} (акцептор) и Te_{Se} (эффективный донор) также приводит к понижению энергии системы. Присоединение Zn_i к устойчивому дублету $V_{Zn}Te_{Se}$ со стороны V_{Zn} приводит к дальнейшему понижению как упругой, так и кулоновской составляющей внутренней энергии системы; поэтому триплет $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ термодинамически является ещё более устойчивым.

Аналогичным механизмом объясняется термодинамическая устойчивость комплексов $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$: кулоновское взаимодействие между донором Zn_i и эффективным акцептором O_{Se} и необходимость компенсации локальных упругих напряжений вокруг O_{Se} делают энергетически выгодным образование триплета $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$. В этом триplete Zn_i является непосредственным соседом O_{Se} .

Термодинамический анализ образования комплексных дефектов в $ZnSe(Te_{Se})$ показал [6], что структура комплексов сильно зависит от направления разреза в тройной системе Zn-Se-Te: при легировании по разрезу ZnSe – Te преобладают дублеты $V_{Zn}Te_{Se}$, при легировании по разрезу ZnSe – ZnTe преобладают триплеты $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$. При этом, в случае малых концентраций теллура ($C_{Te} \ll 1\%$), когда как изолированные атомы Te_{Se} , так и комплексы с участием Te_{Se} могут быть рассмотрены как независимые дефекты, имеет место неравенство $U_1 > U_2 > U_3$, где U_1 , U_2 , U_3 – энергия образования изолированного Te_{Se} , дублета и триплета соответственно. Это неравенство означает, что при малых C_{Te} в состоянии равновесия в этой системе изолированные атомы Te_{Se} практически отсутствуют.

Интенсивность люминесценции, её спектр и кинетика в кристаллах $ZnSe(Te_{Se})$ и $ZnSe(O_{Se})$ определяются, в первую очередь, указанными выше типами дефектов с участием теллура и кислорода. В реальных кристаллах, в зависимости от особенностей технологии их получения, могут в той или иной степени присутствовать все эти типы дефектов.

В связи с этим большой интерес представляет исследование различных факторов, влияющих на структуру дефектов в кристаллах $ZnSe(Te_{Se})$ и $ZnSe(O_{Se})$.

Мы предположили, что одним из этих факторов является водород, отличающийся химической активностью и высокой диффузионной подвижностью практически в любых твёрдых телах. В последние годы появилось большое количество работ (см., например, [7,8]), в которых показано, что водород влияет на дефектообразование в твёрдом теле с различным типом химической связи и является мощным фактором их физической и химической дегра-

дации.

Целью данной работы является изучение влияния водорода на структуру центров излучательной рекомбинации в кристаллах $ZnSe(Te_{Se})$ и $ZnSe(O_{Se})$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследований вырезали из кристаллов ZnSe (кристаллы K1), $ZnSe(Te_{Se})$ (кристаллы K2), $ZnSe(O_{Se})$ (кристаллы K3), выращенных по методу Бриджмена в вертикальных компрессионных печах в атмосфере аргона при давлении до $5,10^6$ Па [8]. Часть образцов была вырезана из поликристаллов ZnSe, полученных по методу CVD (кристаллы K4). В отличие от использованной модификации метода Бриджмена, которая не гарантирует 100%-ой очистки от «фоновой» примеси кислорода, метод CVD при соблюдении необходимой технологической гигиены обеспечивает наибольшую степень чистоты по отношению к примеси кислорода. Часть образцов K1 – K4 затем подвергали термообработке (ТО) в парах Zn или Te. Технология подготовки образцов к ТО была следующей: образцы вместе с навесками Zn или Te помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. При этом массу навески Zn или Te подбирали таким образом, чтобы при температуре ТО обеспечить давление пара не более 10^5 Па. Подготовленные таким образом ампулы с образцами помещали в печь и выдерживали 48 ч при $T \approx 1300$ К.

Часть образцов K1 – K4, в том числе прошедшие предварительную ТО в парах Zn или Te, подвергали ТО в протоке водорода при $T \approx 1200$ К в течение 3 ч.

Концентрацию активирующих примесей контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Интенсивность рентгенолюминесценции $I_{рл}$ образцов измеряли токовым методом. В качестве источника возбуждающего излучения использовали рентгеновский аппарат ИРИ, напряжение на трубке составляло 90 кВ. При таком напряжении глубина 90%-го поглощения в ZnSe составляет 2,5...3 мм, что соответствовало толщине изготовленных образцов. $I_{рл}$ определяли и помощью измерителя мощности оптического излучения «Кварц» с фотодиодом ФД 288 в качестве детектора. Измерения проводили при $T = 300$ К относительно $I_{рл}$ образца CsI(Tl), который был выбран в качестве эталона.

Спектр РЛ исследовали с помощью комплекса КСВУ-23; в качестве источника возбуждающего излучения использовали аппарат РЕИС с напряжением на трубке 20...40 кВ, при котором глубина 90%-го поглощения в ZnSe не превышает 0,3 мм. Это позволяло исследовать процесс взаимодействия водорода с ZnSe послойно. Измерения проводили при $T = 300$ К.

Оптическое пропускание образцов ZnSe вблизи края фундаментальной полосы (в области 450...600 нм) измеряли с помощью комплекса КСВУ-23 при $T = 300$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты измерения $I_{\text{рл}}$ и спектрального максимума λ_{max} исследованных образцов.

Таблица 2
Влияние термообработки кристаллов ZnSe в различных средах на интенсивность и спектр рентгенолюминесценции

Образец	Кристалл	Среда отжига	$I_{\text{рл}}$, отн. ед.	λ_{max} , нм
К 1	нелегированный ZnSe	неотожжённый	0,1...1	≈630
		пары Zn	1...3	≈630
		пары Zn, затем H ₂	0,1...1	≈630
К 2	ZnSe(Te _{Se})	неотожжённый	3...20	635...640
		пары Zn	100...200	635...640
		пары Zn, затем H ₂	90...150	≈635
К 3	ZnSe(O _{Se})	неотожжённый	2...10	620...630
		пары Zn	70...140	≈605
		пары Zn, затем H ₂	20...40	≈630
К 4	поликристалл ZnSe, полученный методом CVD: $(Zn_2 + H_2Se \rightarrow ZnSe_{\text{ТВ}} + H_2, T \approx 1000 \text{ K}, p_{\text{H}_2 + Ar} \leq 6 \cdot 10^3 \text{ Па})$	неотожжённый	0,1...0,4	Оч. размытый
		пары Zn	0,1...0,4	Размыт. 630
		пары Te	0,1...0,5	Размыт. 680
		пары Te, затем пары Zn	0,2...1	Размыт. 635
		пары Zn, затем пары Te	0,1...1	Размыт. 680
		H ₂	≈0,1	Размыт. 630...635

Результаты, приведенные в табл. 2, прежде всего подтверждают описанную выше модель ЦИР: очень слабая РЛ нелегированного ZnSe (все образцы К1) и ещё более слабая РЛ поликристаллов ZnSe, полученных CVD-методом (образцы К4), объясняются отсутствием Te_{Se} или O_{Se}, по крайней мере, в той концентрации, которая необходима для образования тройных комплексов с участием Te_{Se} (ЦИР-1) или O_{Se} (ЦИР-2) для разжигания РЛ при $T \geq 300 \text{ K}$; характерный для всех образцов К1 и для неотожжённого образца К4 «размытый» спектр с $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ нм}$ связан, как было показано Уоткинсом [9], с наличием тесной пары $V_{\text{Zn}}Zn_i$. Длинноволновый сдвиг λ_{max} до 680 нм образца К4 после ТО в парах Te, скорее всего, связан с образованием твёрдого раствора (ТР) $ZnSe_{1-x}Te_x$ в поверхностном слое ZnSe, так как при $T=1300 \text{ K}$ диффузионный путь для Te, как было показано в [4], составляет $\approx 5,10^{-2} \text{ см}$ за время 48 ч. Характерная для кристаллов ZnSe(Te_{Se}) (образцы К2) РЛ с $\lambda_{\text{max}} \approx 635...640 \text{ нм}$ и увеличение $I_{\text{рл}}$ в десятки раз после ТО в парах Zn объясняется образованием в соответствии с [1-6] тройных комплексов $Zn_iV_{\text{Zn}}Te_{\text{Se}}$ (ЦИР-1). ТО в водороде образцов К2, предварительно отожжённых в парах Zn, приводит к небольшому уменьшению $I_{\text{рл}}$, однако положение λ_{max} не меняется.

Наибольший интерес представляет влияние ТО на РЛ кристаллов ZnSe(O_{Se}) (образцы К3). Как видно из табл. 2, для неотожжённого К3 характерна РЛ с $\lambda_{\text{max}} \approx 620-630 \text{ нм}$; после ТО в парах Zn $I_{\text{рл}}$ возрастает в десятки раз (как и для К2), при этом наблюдается коротковолновое смещение λ_{max} до значения $\lambda_{\text{max}} \approx 605 \text{ нм}$. Такое изменение интенсивности и спектра РЛ после ТО в цинке связано, в полном соответствии с [1-6], с образованием ЦИР-2, представляющих собой комплексы $V_{\text{Zn}}Zn_iO_{\text{Se}}$. ТО в водороде образцов К3, предварительно отожжённых в парах

Zn, приводит к существенному, в 3 – 4 раза, уменьшению $I_{\text{рл}}$ и длинноволновому смещению λ_{max} до значения $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ нм}$. Такое изменение спектра РЛ образца К3 после ТО в водороде указывает на изменения в структуре ЦИР.

Окончательная ТО всех образцов в парах Zn не приводит к каким-либо новым изменениям интенсивности и спектра РЛ.

Для выяснения характера влияния ТО в водороде на свойства кристаллов ZnSe(Te_{Se}) и ZnSe(O_{Se}) были измерены спектры РЛ в диапазоне 600...640 нм и оптического пропускания вблизи края фундаментальной полосы.

На рис. 1,а изображен спектр пропускания для неотожжённого К2 (кр. 1) и для К2 после ТО в водороде (кр. 2).

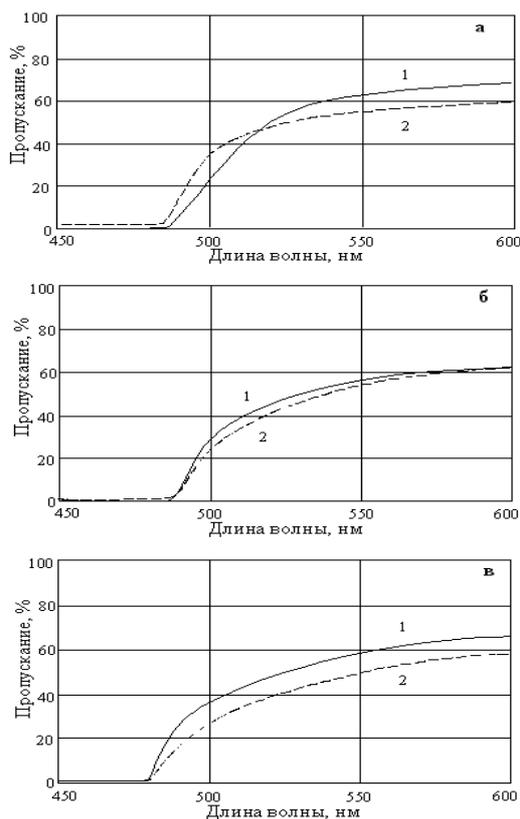


Рис. 1. Спектры пропускания $ZnSe(Te)$ и $ZnSe(O)$ вблизи края фундаментальной полосы (кр. 1 – до H_2 в водород; кр. 2 – после TO в водород): а – образец К2 неотожженный; б – К2, предварительно подвергнутый TO в парах Zn ; в – К3, предварительно подвергнутый TO в парах Zn

Видно, что TO в водород приводит к коротковолновому сдвигу края полосы и ухудшению прозрачности К2. Причиной этого является большая неоднородность структуры и состава кристалла $ZnSe(Te)$ при $C_{Te} \geq 1 \text{ ат.}\%$. Действительно, электронно-микроскопическое исследование кристаллов $ZnSe(Te)$ при $C_{Te} \geq 1 \text{ ат.}\%$ показало [10], что они обладают очень дисперсной и развитой объёмной сеткой дислокаций, на которых могут скапливаться атомы как теллура, так и других примесей. Кроме того, необходимо учитывать, что реальное содержание комплексов $ZnSe(Te_{Se})$ не превышает 10^{17} см^{-3} . Это следует из оценки концентрации свободных носителей по формуле Друде из данных измерения поглощения в той области ИК-диапазона, которая определяется рассеянием на свободных носителях [11]. Значит, при уровне легирования теллуrom порядка 10^{20} см^{-3} , соответствующем C_{Te} около 1 %, в решётку $ZnSe$ только 0,1 % атомов Te входит в виде Te_{Se} . Это согласуется с [6], где показано, что одним из основных условий образования изолированных комплексов с участием Te_{Se} должно быть отсутствие взаимодействия между атомами Te_{Se} .

Простая оценка показывает, что только при $C_{Te} \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ расстояние как между изолированными Te_{Se} , так и между комплексами с участием Te_{Se} в кристаллах $ZnSe$ превышает 30...40 межатомных рас-

стояний; взаимодействием между ними в этом случае можно пренебречь. Применительно к ситуации, представленной на рис.1,а, сказанное выше означает, что основная масса теллура входит в состав метастабильного твёрдого раствора (ТР) $ZnSe_{1-x}Te_x$, а также скапливается на дислокациях. В этом случае взаимодействие теллура с водородом приводит с смещению состава в сторону $ZnSe$ и к увеличению ширины запрещенной зоны ΔE_g [11], т.е. к коротковолновому сдвигу края полосы. Данные электронно-микроскопического исследования косвенно указывают также на то, что часть атомов Te образует кластеры. Снижение прозрачности в области пропускания связано с увеличением дефектности кристалла при взаимодействии с водородом и возрастанием концентрации центров рассеяния и поглощения – продуктов этого взаимодействия.

Однако, если кристалл К2 перед TO в водород предварительно подвергнуть TO в парах Zn , то, как видно из рис. 1,б, кривые пропускания кристаллов до (кр. 1) и после (кр. 2) TO в водород практически совпадают, что свидетельствует о химической инертности по отношению к водороду. Установлено [1-6], и наши экспериментальные данные это подтверждают, что TO в парах Zn в десятки раз увеличивает содержание комплексов $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ и, соответственно, доля Te , не вошедшего в их состав в виде Te_{Se} , уменьшается. TO в парах Zn приводит также, как показано в [12], к уменьшению дефектности структуры кристаллов К2.

В кристаллах $ZnSe(O_{Se})$ (образцы К3) TO в парах Zn так же, как и в кристаллах К2, в десятки раз увеличивает содержание комплексов $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$ – до 10^{17} см^{-3} – и повышает степень структурного совершенства [12]. Однако ситуация при взаимодействии с водородом иная, чем в К2: TO в водород образцов К3 приводит, как видно из рис.1,в, к существенному ухудшению прозрачности в области пропускания и к незначительному длинноволновому сдвигу фундаментального края полосы. Это свидетельствует о том, что, во-первых, кислород находится в решётке преимущественно в состоянии O_{Se} и, во-вторых, водород активно взаимодействует с кристаллами $ZnSe(O_{Se})$.

Характер этого взаимодействия становится более понятным, если проанализировать результаты измерения спектров РЛ в области собственного излучения (рис. 2).

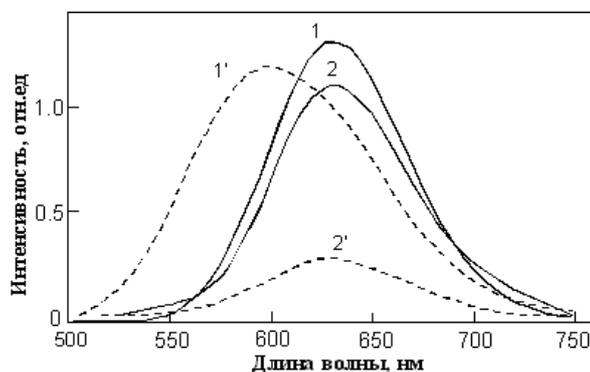


Рис. 2. Спектры РЛ образцов К2 (кр. 1, 2) и К3 (кр. 1', 2'), подвергнутых предварительной термообработке в парах цинка: без последующей термообработки в водороде (кривые 1, 1'); после последующей термообработки в водороде (кривые 2, 2')

Из рис. 2 видно, что ТО в водороде образца К2, предварительно отожжённого в парах Zn, приводит к незначительному изменению $I_{рл}$ и совершенно не влияет на положение λ_{max} , которое сохраняет величину ≈ 635 нм, характерную для ЦИР-1. Это в совокупности с данными табл. 2 и рис. 1,б свидетельствует о химической инертности комплекса $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ по отношению к водороду.

Однако ТО в водороде образца К3, также предварительно отожжённого в парах Zn, приводит к уменьшению $I_{рл}$ в несколько раз и к существенному длинноволновому сдвигу λ_{max} : от 605 к 630 нм. Концентрация свободных носителей, оценённая по данным измерения ИК-поглощения, уменьшается после ТО в водороде более чем на порядок. Если учесть, что ЦИР-2 имеет $\lambda_{max} \approx 605$ нм, а $\lambda_{max} \approx 630$ нм связана с излучательной рекомбинацией тесной пары Zn_iV_{Zn} [9], то из данных табл. 2, рис. 1,в и 2, а также из оценки концентрации свободных носителей можно сделать вывод, что водород активно взаимодействует с комплексом $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$, связывая входящий в него кислород и «вымывая» его из комплекса.

Результатом такого взаимодействия является трансформация комплекса в тесную пару Zn_iV_{Zn} либо вообще его разрушение по схеме: $H_2 + V_{Zn}Zn_iO_{Se} \rightarrow Zn_{Zn} + H_2O \uparrow$. Подтверждением реальности такой схемы является то, что последующая ТО в парах Zn практически не вносит новых изменений в $I_{рл}$ и λ_{max} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования влияния ТО кристаллов $ZnSe(Te_{Se})$ и $ZnSe(O_{Se})$ в водороде на их оптико-люминесцентные, структурные и физико-химические свойства приводят к следующим выводам:

1. При термообработке кристаллов $ZnSe(O_{Se})$ водород в процессе ТО взаимодействует с O_{Se} , входящим в состав ЦИР-2 типа $V_{Zn}Zn_iO_{Se}$, что приводит либо к необратимому их разрушению по схеме $H_2 + V_{Zn}Zn_iO_{Se} \rightarrow Zn_{Zn} + H_2O \uparrow$, либо к трансформации ЦИР-2 в пару $V_{Zn}Zn_i$ (РЛ с $\lambda_{max} > 630$) нм.
2. Отсутствие существенных изменений спектрально-кинетических характеристик люминесценции сцинтиллятора $ZnSe(Te_{Se})$ при взаимодействии с водородом свидетельствует о высокой термодинамической и химической устойчивости ЦИР-1 типа $Zn_iV_{Zn}Te_{Se}$ в условиях этого взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Д. Рыжиков, Э.Ф. Чайковский. Разработка но-

вых сцинтилляционных материалов на основе соединений A^2B^6 с изовалентным активатором // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979, т. 43, №6, с. 1150–1154.

2. Л.В. Атрошенко, С.Ф. Бурчас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. *Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе*. Киев: «Наукова думка», 1998, 310 с.

3. V.D. Ryzhikov, Yu. A. Borodenko, L.P. Gal'chinetskii e.a. 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.

4. В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий, Ю.Н. Дмитриев и др. Особенности испарения кристаллов селенида цинка, легированных изовалентными примесями // *Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.* 1989, т. 25, №10, с. 1632–1636.

5. В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. О механизме красной люминесценции активированных кристаллов селенида цинка // *Укр. физ. журнал.* 1988, т. 33, №6, с. 818–823.

6. V.M. Koshkin, A.Ya. Dulfan, V.D. Ryzhikov e.a. Thermodynamics of isovalent tellurium substitution for selenium in $ZnSe$ semiconductors // *J. Functional materials*. 2001, v. 8, N4, p.708–713.

7. В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, И.Е. Копанец и др. Накопление и удержание водорода и дейтерия в сплавах циркония и низколегированных сталях с добавками геттерных сплавов на основе циркония. // *Труды XVI между. конф. по физ. радиац. явлений и радиац. материаловедению*. 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым, с. 193.

8. В.В. Брык, В.Н. Воеводик, С.А. Карпов и др. Захват дейтерия в стали X18H10T в условиях радиационного воздействия // *Труды XVI между. конф. по физ. радиац. явлений и радиац. материаловедению*. 6-11 сентября 2004, Алушта, Крым, с. 255–256.

9. Дж. Уоткинс. *Дефекты решетки в соединениях A^2B^6* // В сб. «Точечные дефекты в тв. телах / М.: «Мир», 1979, с. 221–242.

10. Л.П. Гальчинецкий, И.А. Каретников, В.Е. Мащенко и др. Люминесценция кристаллов $ZnSe-Te$, выращенных из расплава // *Ж. прикл. спектроскопии*. 1993, т. 58, №5-6, с. 488–494.

11. V. Ryzhikov, N. Starzhinskii, K. Katrunov e.a. Effects of annealing in zinc vapor upon the electron spectrum formation of $ZnSe(Te)$ – based scintillators // *Functional materials*. 2002, v. 9, №1, p. 143–146.

12. С.Н. Галкин, Л.П. Гальчинецкий, Ю.Н. Дмитриев и др. *Изучение процесса образования твердых растворов $ZnSe_{1-x}Te_x$ при спекании порошков $ZnSe$ и $ZnTe$* . // *Ж. неорган. химии*. 1990, т. 35, в. 12, с. 3178–3182.

13. L.V. Atroschenko, L.P. Gal'chinetskii, S.N. Galkin e.a. Structure defects and phase transition in tellurium-doped $ZnSe$ crystals // *J. Cryst. Grows*. 1999, v. 197, p. 475–479.

ТРАНСФОРМАЦІЯ ДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

ПІД ВПЛИВОМ ВОДНЮ

*Л.П. Гальчинецький, В.Д. Рижиков, Н.Г. Старжинський,
К.А. Катрунов, В.И. Сілін, С.Н. Галкін, А.И. Лалаянц*

Досліджені люмінесцентні, оптичні, структурні та електрофізичні властивості кристалів ZnSe з ізовалентними домішками телуру або кисню ($\text{ZnSe}(\text{Te}_{\text{Se}}, \text{O}_{\text{Se}})$); розглянута модель центрів випромінювальної рекомбінації (ЦВР) у спектральному діапазоні 600...640 нм; вивчені механізми трансформації та руйнування ЦВР під час термообробки у водні. Встановлено, що водень взаємодіє з киснем, який входить до складу ЦВР, що мають структуру $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i\text{O}_{\text{Se}}$; це призводить до трансформації або зруйнування останніх. ЦВР, що мають структуру $\text{Zn}_i\text{V}_{\text{Zn}}\text{Te}_{\text{Se}}$, виявляють хімічну інертність щодо водню.

TRANSFORMATION OF DEFECT STRUCTURE OF SELENIDE ZINC CRYSTALS UNDER THE HYDROGEN EFFECT

*L.P. Galtsinetskiy, V.D. Rigikov, N.G. Starginiskiyy,
K.A. Katrunov, V.I. Silin, S.N. Galkin, A.I. Lalayant*

Luminescent, optical, structural and electrophysical properties have been studied for ZnSe crystals with isovalent dopants of tellurium or oxygen ($\text{ZnSe}(\text{Te}_{\text{Se}}, \text{O}_{\text{Se}})$) in the 600...640 nm spectral range, as well as mechanisms of transformation and decomposition of the radiative recombination centers (RRC) under thermal treatment in oxygen. It has been shown that hydrogen interacts with oxygen of RRC centers having $\text{V}_{\text{Zn}}\text{Zn}_i\text{O}_{\text{Se}}$ structure, which causes their transformation or decomposition. At the same time, RRC centers of $\text{Zn}_i\text{V}_{\text{Zn}}\text{Te}_{\text{Se}}$ structure preserve their chemical inertness with respect to hydrogen.