

УДК 544.227: 539.1.074.3: 621.92 (048 83)

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (обзор)

© 2011 г. Л. А. Андриющенко, Б. В. Гринев, В. А. Тарасов

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины

Украина, 61001, Харьков, просп. Ленина, 60

E-mail: andryushenko@isma.kharkov.ua

Поступила в редакцию 13.01.2011 г.

Рассмотрено влияние на эксплуатационные характеристики состояния поверхности сцинтилляторов на основе щелочно-галогидных, оксидных, полупроводниковых кристаллов, обработанных различными методами. Приводятся сведения об абразивных материалах нового поколения. Указаны перспективы дальнейшего развития процессов обработки неорганических кристаллических сцинтилляционных элементов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Неорганические кристаллы широко используются в качестве сцинтилляционных элементов для создания различных детектирующих устройств [1].

Естественно, что в решающей степени качество сцинтилляционных элементов, особенно большого размера, зависит от технологии выращивания кристаллов. При этом наряду с физико-химическими, механическими и оптическими свойствами самого материала сцинтиллятора значительную роль играет способ его обработки, который должен обеспечить заданные требования, и в том числе к состоянию его поверхности. Состояние поверхности сцинтилляторов оказывает существенное влияние не только на оптические и сцинтилляционные характеристики (через коэффициент светосбора), но и на их стабильность при воздействии климатических, механических и радиационных воздействиях.

Обширные данные по улучшению характеристик неорганических кристаллов, связанному с их структурным совершенством, концентрацией и типом дефектов, возникающих в процессе роста, приведены в [1–4].

Целью настоящей работы является обобщение результатов исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик сцинтилляторов за счет улучшения качества их поверхности.

В обзоре рассматриваются различные способы обработки поверхности наиболее распространенных неорганических кристаллов, относящихся по кристаллохимическим параметрам основной матрицы к галогидным, оксидным и полупроводниковым халькогенидам на основе бинарных соединений $A^{II}B^{VI}$, во взаимосвязи с глубиной нарушенного

слоя (н.с.)¹. Приведены способы совершенствования обработки поверхности активных элементов детекторов, используемых в физике высоких энергий (электромагнитные калориметры), ядерной медицине (диагностическая аппаратура). Исследованы многофакторные условия формирования нанорельефа поверхности. Указаны перспективы дальнейшего развития процессов обработки неорганических кристаллических материалов.

2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Выбор метода технологического процесса обработки различных неорганических кристаллов, используемых в качестве сцинтилляционных элементов, базируется на свойствах обрабатываемых материалов и зависит от конструкции, назначения и условий эксплуатации детектирующих систем. Очистка поверхности от адсорбционных загрязнений и удаление деформированного поверхностного слоя кристаллов, возникающих в результате механической обработки, обуславливает необходимость рассмотрения их химических свойств. При этом при любом виде обработки имеет место причинно-следственная зависимость: характер обработки—изменение структуры поверхностного слоя—изменение эксплуатационных свойств. В связи с этим целесообразно кратко рассмотреть основные свойства неорганических кристаллических материалов с учетом перспективных применений их в качестве сцинтилляционных элементов современных детектирующих устройств.

¹ Список аббревиатур, принятых в обзоре, приведен в *Приложении 1*.

Таблица 1. Характеристики щелочно-галоидных кристаллов, определяющие выбор способов их обработки [1, 2, 8, 9]

Характеристики	NaI(Tl)	CsI(Na)	CsI(Tl)	CsI
Плотность, г/см ²	3.67	4.51	4.51	4.51
Тип кубической решетки	Пцк NaCl	Оцк CsCl	Оцк CsCl	Оцк CsCl
Степень ионности связи	Ионная	Ионная	Ионная	
Спайность	Хорошая	Плохая	Плохая	Плохая
Система скольжения	(100)	(110) (110)<(100)	(110)	(110)
Коэффициент термического расширения, 10 ⁶ К ⁻¹	47.4	49	54 1.26	49
Твердость по Моосу	2		1.26	
Предел текучести, 10 ⁻⁶ Н/м ²	1.8–2.4			
Предел прочности, 10 ⁻⁶ Н/м ²	14–20			
Модуль объемной упругости, 10 ¹⁰ Н/м ²	1.8			
Модуль Юнга, 10 ⁻¹⁰ Н/м ²	2.02			
Упругооптические постоянные:				
C ₁₁ · 10 ¹⁰ , Н/м ²	3.03			
C ₁₂ · 10 ¹⁰ , Н/м ²	0.899		2.446	
C ₄₄ · 10 ¹⁰ , Н/м ²	0.735		0.661	
Коэффициент Пуассона	0.314		0.629	
Модуль сдвига, 10 ⁹ Н/м ²	7.67		6.8	
Фактор анизотропии	0.69	0.70	0.70	0.70
Микротвердость, кГс/мм ²	8.5	6.3–8.2	6.9	5.8
Растворимость в воде, г/л при 20°С	1770	1660		770
Гигроскопичность	Да	Да	Слегка	Слегка

В сцинтилляционной технике наиболее широкое применение получили щелочно-галоидные кристаллы (щ.г.к.). Объемы выпуска традиционных щ.г.к. на основе NaI и CsI превышают объем производства всех других типов сцинтилляторов, благодаря высокому световому выходу, простой технологии их выращивания, в том числе и крупногабаритных кристаллов высокого качества, и относительно невысокой стоимости.

Монокристаллы NaI:Tl и CsI:Tl все еще являются базовыми детекторами γ - и рентгеновского излучения, используемыми для решения прикладных задач на основе ядерно-физических методов анализа и контроля, несмотря на появление новых перспективных сцинтилляционных материалов. Основные характеристики традиционных щ.г.к., которые необходимо учитывать при их обработке, представлены в табл. 1.

Прежде всего необходимо отметить, что кристаллы сильно различаются по своим характеристикам. Так, кристаллы NaI:Tl хрупкие, легко раскалываются по плоскости спайности, но благодаря сочетанию хороших оптических и сцинтилляционных свойств, они широко используют-

ся в медицинской диагностической аппаратуре. Кристаллы CsI:Tl пластичны, не имеют плоскости спайности — это позволяет изготавливать сцинтилляторы разнообразных форм и размеров, необходимых для плотной компоновки современных электромагнитных калориметров. Вместе с тем высокая пластичность, низкий предел текучести и малая микротвердость указанных материалов определяют значительную трудоемкость их обработки [9] и недостижимость такого качества поверхности, которое легко достигается при полировании стекла.

К новым сцинтилляторам на основе галогенидов щелочных металлов относятся галогенсодержащие материалы LaCl₃:Ce, LaBr₃:Ce, LuI₃:Ce, CdI₃:Ce, CeBr₃ [5–7]. Новые исключительно эффективные кристаллы галогенидов редкоземельных элементов имеют энергетическое разрешение на уровне 2.5–3.5% [6]. Благодаря высокому световому выходу, относительно высокой плотности и малому времени высвечивания, эти сцинтилляторы являются перспективными для задач мониторинга окружающей среды, ядерной медицины, систем безопасности и физики высоких энергий.

Таблица 2. Основные характеристики оксидных сцинтилляторов [1, 2, 13–15]

Параметр	PWO	BGO	BSO	CWO
Плотность, г/см ²	8.28	7.13	6.8	7.9
Эффективный атомный номер	73	74	73	66
Точка плавления, К	1496	1323	1293	1598
Радиационная длина, см	0.85; 0.9	1.12	1.06	1.06
Радиус Молера, см	2.19, 2.04	2.3		4–4.5
Твердость по Моосу	6	5–6	6	
Показатель преломления	2.2	2.15	2.06	2.2–2.35
Гигроскопичность	Нет	Нет	Нет	Нет
Максимум спектра излучения, нм	430, 530	480	478, 480	470, 540
Время затухания, нс	2/10/30	300	100	19.5 и 10.5
Послесвечение 3 мс, %		0.005		0.1; <0.02
Световой выход, фотоны/МэВ	70–200	9000	1200	12220
Радиационная стойкость, rad	100 ГэВ	10 ⁵ –10 ⁶	10 ⁸	10 ⁵
Микротвердость, кГс/мм ²		315		
Модуль Юнга, 10 ⁻¹⁰ Н/м ²		10.56		
Предел текучести, 10 ⁻⁶ Н/м ²		43.6		
Модуль сдвига, 10 ⁹ Н/м ²		5.66		
Модуль объемной упругости, 10 ¹⁰ Н/м ²				
Коэффициент Пуассона		0.189		
Упругооптические постоянные:				
C ₁₁ · 10 ¹⁰ , Н/м ²		11.58		
C ₁₂ · 10 ¹⁰ , Н/м ²		2.70		
C ₄₄ · 10 ¹⁰ , Н/м ²		4.36		
Фактор анизотропии		0.98		
Коэффициент линейного термического расширения при 20°С, 10 ⁻⁶ К ⁻¹		2.69	10.65	
Химическая активность	Инертен	Инертен	Инертен	Инертен
Структурный тип	14 ₁ /a			P2/c

Физико-химические свойства кристаллов галогенидов редкоземельных металлов во многом отличаются от хорошо известных материалов на основе щелочно-галогидных матриц. В частности, кристаллы LaBr₃:Ce и CeBr₃ имеют гексагональную структуру. Температура плавления подобных сцинтилляторов не очень высока. Например, для кристаллов LaBr₃:Ce она составляет 783°С [10].

Основным недостатком новых галогенсодержащих сцинтилляторов является их очень высокая гигроскопичность. Соединения ReX₃ (Re – редкоземельный элемент, X – галоген) легко формируют гидраты в присутствии паров воды с образованием устойчивого оксигалогенида редкоземельного элемента формы ReOX. Такое соединение ведет себя как вредная примесь, что вынуждает использовать сухие помещения [11]. Трудности, связанные с характерным радиоактивным загрязнением месторождений лантаноидов и сильной анизотропией

температурного коэффициента линейного расширения, приводят к сложным технологиям и высокой стоимости продукции [12].

Тяжелые оксидные сцинтилляторы условно объединяются в одну группу из-за наличия в них атомов кислорода как структурных компонентов решетки-матрицы. Оксидные сцинтилляторы характеризуются отсутствием гигроскопичности, более высоким сечением полного поглощения γ -фотонов, чем щ.г.к. Основные свойства наиболее распространенных оксидных сцинтилляторов – монокристаллов вольфрамата свинца (PWO), вольфрамата кадмия (CWO), германата висмута (BGO) и силиката висмута (BSO) – представлены в табл. 2.

Свойства наиболее перспективных сцинтилляторов нового поколения – оксиортосиликата лютеция (LSO) ортосиликата гадолиния (GSO) – представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные свойства и характеристики перспективных оксидных сцинтилляторов [1, 2, 16, 17]

Характеристики и свойства	LSO	GSO
Эффективный атомный номер	66.4	59.0
Плотность, г/см ²	7.41	6.71
Точка плавления, К	2423	2173
Радиационная длина, см	1.22, 1.14	1.4
Показатель преломления	1.82	1.85
Гигроскопичность	Нет	Нет
Максимум спектра излучения, нм	420	440
Время затухания, нс	12/40	30–60/600
Световой выход, фотоны/МэВ для 662 кэВ	25000–30000	8000–10000
Радиационная стойкость, rad	10 ⁸	10 ⁸
Структурный тип	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Плоскость спайности	(001)	(100) (010)
Способность скалывания	Нет	Да
Механическая прочность (твердость по Моосу)	Да	Нет

Весьма важными свойствами оксидных кристаллов для их практического применения являются радиационная стойкость и оптическая прозрачность [1, 18, 19]. Следует отметить, что оксидным сцинтилляторам свойственно наличие кластерных дефектов переменного состава, которые вызывают поглощение света в области их прозрачности. Кластерные дефекты являются аккумуляторами кислорода в оксидных кристаллах. Они также ответственны за возникновение в них фотохромных эффектов [19].

Существенное влияние на механические свойства оксидных кристаллов оказывает кристаллографическая ориентация [16, 17, 20–24].

Кристаллографическая ориентация слитка является одним из определяющих факторов при механической обработке поверхности кристаллов вольфрамата свинца [22, 23]. Она связана со свойствами плоскостей спайности, определяющих величину допустимых механических воздействий на указанный кристалл. Хрупкость кристаллов PWO является причиной низкого выхода готовых изделий в процессе механической обработки. Повышение механической прочности PWO достигается за счет повышения трещиностойкости материала после выращивания путем термической обработки. Улучшению механических свойств особенно способствует отжиг этих кристаллов в атмосфере кислорода при температуре 850–950°С.

Кристалл вольфрамата свинца является самым тяжелым из оксидных сцинтилляторов. Он весьма привлекателен для компактных электромагнитных калориметров, так как высокие значения его плотности и эффективного атомного номера приводят к короткой радиационной длине и малому значению радиуса Молера.

Монокристаллы вольфрамата кадмия относятся к моноклинной сингонии, которые имеют пространственную группу *P2/c*. Анизотропные свойства кристаллов CWO предопределяют неоднородную диффузию кислорода в процессе их термической обработки. Термическая обработка окрашенных кристаллов CWO с учетом анизотропии дает существенное улучшение их рабочих характеристик. В частности, световой выход в токовом режиме при неизменном спектральном составе излучения возрастает в 4–5 раз. Спектрометрические измерения показали (γ -излучения ¹³⁷Cs) изменение величины разрешения с 25.9% до 8.7%, а светового выхода с 19.0% до 36.1%. В кристаллах CWO в направлениях [010] и [101] наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, причем эффект анизотропии светового выхода может достигать 40% [24].

Монокристаллы CWO обеспечивают хорошую эффективность регистрации при малых объемах. Высокая тормозная способность и низкое послесвечение в сочетании с возможностью использования фотодиодов делают этот материал эффективным сцинтиллятором для детектирования рентгеновского излучения, особенно в компьютерных томографах.

Кристаллы оксиортосиликата гадолиния GSO, принадлежащие к моноклинной сингонии с типом решетки *P2₁/c*, характеризуются значительной анизотропией физических свойств, что создает трудности при их механической обработке. Они обладают совершенной плоскостью спайности (100), ясной по (010), и менее четко выраженными плоскостями спайности (001) и (101) [24].

Результаты исследований анизотропии микротвердости монокристаллов GSO методом скле-

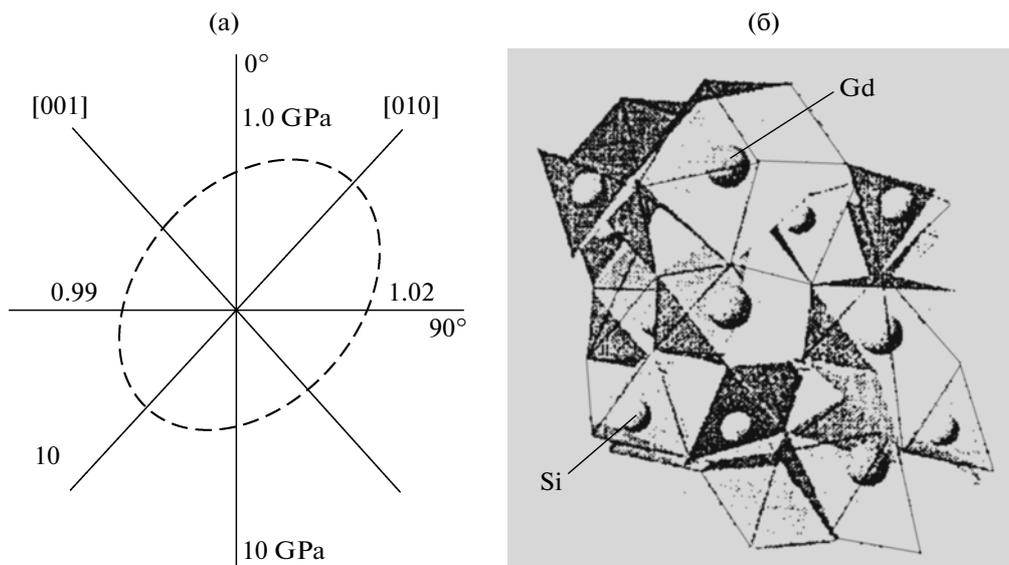


Рис. 1. Плоскость (100) кристаллов GSO [16]: а – склерометрическая розетка кристаллов GSO на плоскости (100); б – плоскость (100) кристаллов GSO.

рометрии иллюстрирует рис. 1. На рис. 1а показана розетка микротвердости на плоскости спайности (100) для кристаллов GSO:Ce. В этой плоскости послойно (рис. 1б) располагаются катионы Cd^{3+} , которые локализуются в двух типах кислородных полиэдров с координационными числами 7 и 9 и направлением их трансляции в плоскости скользящего отражения (010) вдоль оси Z, т.е. направлением роста кристалла GSO, ограниченного гранью (001).

Как правило, монокристаллы GSO, выращенные вдоль оси [100], имеют остаточные напряжения с тангенциальной составляющей, максимальная величина которых различна и бывает близкой к пределу прочности именно на поверхности монокристалла в местах пересечения плоскости спайности с цилиндрической поверхностью. Основные виды разрушений – это расслоение, скалывание по плоскости спайности (100) и растрескивание по плоскостям легкого скольжения (010) [16].

Вероятность разрушения кристаллов резко возрастает при наличии в них макровключений. Особенно велика вероятность разрушения при изготовлении объемных элементов цилиндрической и прямоугольной формы размерами, соизмеримыми с размерами кристаллической були. Заметим также, что монокристаллам GSO присуща анизотропия теплопроводности: по направлению [010] она в 2–3 раза больше, чем по направлению [001] или [100]. Анизотропию коэффициента термического расширения иллюстрирует рис. 2.

В [17] высказано предположение о возможности улучшения прочностных свойств GSO:Ce, используя механизм объемной компенсации. В про-

цессе проведения исследований авторами определено, что при введении в расплав Y_2O_3 в количестве 5–10 мол. % происходит упрочнение

Линейный коэффициент термического расширения, $10^{-1} K^{-1}$

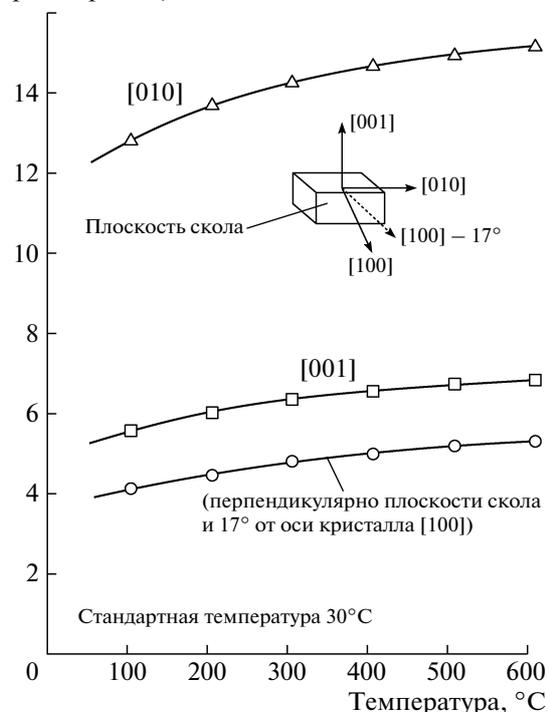


Рис. 2. Коэффициент термического расширения для трех направлений кристаллов [16].

кристаллов, несмотря на то, что сохраняется пространственная группа симметрии $P2_1/c$.

Рекомендации по изготовлению сцинтилляционных элементов из кристаллов GSO, учитывая их физико-механические и кристаллографические особенности, даны в [16, 20, 25].

Кристаллы LSO, имеющие моноклинную решетку $B2/b$, характеризуются несовершенной спайностью по (001), намного меньше подвержены растрескиванию [17].

Кристаллы LSO и GSO являются наиболее радиационно-стойкими сцинтилляторами [26]. Уникальные комбинации физических свойств делают перспективными эти кристаллы в физике высоких энергий и медицинской диагностической аппаратуре.

Кристаллы BGO со структурой эвлитина принадлежат к кубической сингонии. Недостатком монокристаллов BGO, выращенных из расплава методом Чохральского в неоднородных тепловых полях, являются значительные остаточные термоупругие напряжения, которые при прочих равных условиях пропорциональны квадрату диаметра кристалла. Для крупногабаритных кристаллов величина остаточных напряжений приближается к пределу прочности материала, а иногда превосходит его, что приводит к растрескиванию, например, после механической обработки. Кроме того, зачастую оптическая однородность этих кристаллов невысока [27].

Эффективным методом повышения качества BGO является термообработка [28–30]. Из анализа указанных работ следует, что термообработка, наряду с улучшением механических свойств монокристаллов, обеспечивает улучшение их сцинтилляционных характеристик. Одним из вариантов термообработки таких кристаллов является их отжиг в кислородсодержащей среде путем их нагрева со скоростью 75–200 град/ч до 950–1030°C, выдержка при этой температуре в течение 0.5–2 ч и охлаждение до 960–900°C со скоростью 50–100 град/ч, а затем до комнатной температуры со скоростью 100–200 град/ч [28]. Наличие кислородсодержащей атмосферы способствует залечиванию кислородсодержащих вакансий в матрице кристалла и подавляет диффузию висмута из кристалла.

Особенностью предложенного авторами работы [29] режима термообработки кристаллов является пропускание через них (вдоль оси роста) постоянного тока плотностью 0.05–0.25 мА/см² во время выдержки при максимальной температуре отжига. Для сцинтилляторов диаметром 40–55 мм и такой же длины при отжиге относительное улучшение светового выхода составляет 20–60%, а энергетического разрешения – 10–30% по сравнению со значениями этих величин для неотожженного материала. Пропускание электрического тока

дает дополнительное увеличение светового выхода на 15–20%. Повышение содержания кислорода в отжиговой среде до 100% способствует дополнительному улучшению сцинтилляционных параметров на 5–10%.

Аналогичный эффект улучшения сцинтилляционных параметров кристаллов BGO достигается отжигом в парах Bi_2O_3 ($T = 970–1300^\circ C$; время = 0.5–1 ч) или Sb_2O_5 ($T = 00–1300^\circ C$; время = 2–8 ч). Отжиг в парах Sb_2O_5 приводит к положительному дополнительному эффекту: значение светового выхода достигает 18.8%, а энергетического разрешения – 12.5% [30].

Достаточно высокая радиационная прочность монокристаллов BGO позволяет применять их в физике высоких энергий в условиях интенсивного облучения, например, в электромагнитных калориметрах [31]. Время высвечивания BGO при комнатной температуре составляет 300 нс, т.е. ненамного хуже, чем у NaI:Tl. Однако в отличие от NaI:Tl, в миллисекундной области (через 3–6 мс) послесвечение у BGO составляет 0.005–0.1%. Поэтому в целом эти кристаллы являются более быстродействующими, что позволяет с успехом использовать их в томографии [32].

Кристаллы BSO со структурой эвлитина обладают существенным преимуществом над BGO – более коротким временем затухания и более высокой радиационной стойкостью [33]. Ввиду перечисленных достоинств, монокристаллы силиката висмута используются для детектирования γ -излучения в физике высоких энергий, где быстродействие важнее светового выхода.

Полупроводниковые изовалентно легированные кристаллы $A^{IV}B^{VI}$ состоят из элементов второй (Zn, Cd, Hg) и шестой (O, S, Se) групп периодической системы элементов. Основные характеристики некоторых соединений $A^{IV}B^{VI}$ рассмотрены в [34–40] и приведены в табл. 4. Полупроводниковые соединения $A^{IV}B^{VI}$ кристаллизуются в кубической (сфалерит) или гексагональной (вюртцит) кристаллических структурах, которые характеризуются тетраэдрической (sp^3) конфигурацией [36]. Составляющие компоненты таких структур располагаются двойными слоями, перпендикулярно направлениям [111] в структуре сфалерита и [001] в структуре вюртцита. В связи с этим можно говорить о более плотной атомной упаковке с одной стороны двух близко расположенных слоев и менее плотной – с другой.

Особенности пластической деформации и хрупкого разрушения на гранях (111) кубических и (001) гексагональных монокристаллов на основе $A^{IV}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnSe, CdTe) рассмотрены в [38]. Состояние поверхности полупроводниковых кристаллов при травлении зависит от их кристаллографической ориентации, поскольку скорость адсорбции реагирующих компонентов и скорость

Таблица 4. Основные параметры и константы соединений $A^{II}B^{VI}$ [2, 34, 36, 40]

Параметр	ZnTe	CdSe	CdS	ZnSe
Структура (W, S)	(S)	(S) неуст. (W)	(S) неуст. (W)	(S) предп. (W)
Плотность, г/см ³	6.34 (S)	5.84 (W) 5.68 (S)	4.82	5.13 (W) 5.35 (S)
Коэффициент преломления	2.68–3.56 3.15 (640 нм)	2.65 (700 нм) 2.5 (1000 нм)	2.3 (700 нм) 2.25 (800 нм)	2.55 (640 нм)
Ширина запрещенной зоны, эВ	2.12–2.24	1.48–1.8	2.52–2.58	2.7–2.8
Температура плавления, °С	1285–1295	1239–1350	1475–1500	1515–1520
Модуль Юнга H_M , 10 ¹⁰ дин/см ³		7.4 5.5 3.9 1.32–1.34 C ₃₃ 8.34–8.48	C ₁₁ 8.11–9.13 C ₁₂ 4.5–5.9 C ₁₃ 5.0–5.6 C ₁₄ 1.43–1.5	8.1–8.9 4.9–5.4 3.9–4.4

освобождения заряда будут различными для различных кристаллографических направлений [36].

Кристаллам халькогенидных сцинтилляторов (х.с.) на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ присущ ряд особых свойств, которые выделяют их среди известных неорганических сцинтилляторов [34, 35], а именно: относительно невысокий эффективный атомный номер ($Z_{эф} = 33$); достаточно высокое самопоглощение собственного излучения ($a = 0.1–0.3 \text{ см}^{-1}$); различные “быстрая” или “медленная” кинетики высвечивания; смещенный в красную область спектр радиолоуминесценции кристаллов ($\lambda_{\text{max}} = 600–640 \text{ нм}$); очень высокий абсолютный световой выход; высокая климатическая и радиационная стойкость (до 500 Mrad); наличие множества полос поглощения в спектрах излучения из-за широкого набора примесных и собственных точечных дефектов решетки; очень низкий уровень послесвечения; сочетание свойств полупроводников и сцинтилляторов.

Особенности свойств х.с. позволяют создавать на их основе детектирующие системы для мультиспектральной быстродействующей радиографии с повышенной чувствительностью. С учетом того, что х.с. являются уникальными материалами, сочетающими как свойства полупроводника, так и высокоэффективного сцинтиллятора, перспективным решением является создание детекторов на основе х.с.-элементов с интегрированной поверхностной фоточувствительной гетероструктурой х.с./ p ZnTe– n CdSe [41, 42]. Интегрированные детекторы такого типа обладают большей, чем х.с.-фотодиод, рентгеночувствительностью, простотой конструкции, повышенной механической и радиационной стойкостью.

При всех имеющихся преимуществах перед другими сцинтилляторами, основным недостатком х.с. $A^{II}B^{VI}$ является достаточно заметное по-

глошение излучения. В связи с этим, с одной стороны, необходимо тщательно выбирать толщину сцинтилляционных элементов для конкретного диапазона энергий регистрируемых излучений, а с другой – способы обработки поверхностей, обеспечивающие получение высококачественных поверхностей, максимально совершенных по структуре, геометрии, однородных по химическому составу и чистоте.

По своим электрофизическим, кристаллохимическим и оптическим свойствам наилучшими для создания новых типов х.с. на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ как кристалл-матрица является селенид цинка (ZnSe) [35]. Влияние концентрации легирующей примеси и отжига на механические свойства кристаллов твердых растворов $ZnSe_{(1-x)}Te_x$ ($0 < C_{Te} < 130 \text{ мас. \%}$) продемонстрировано в [43]. В этой работе показано, что для кристаллов с концентрацией легирующей примеси $C_{Te} \sim 0.3\%$ коэффициент анизотропии микротвердости равен 1. Это можно объяснить исчезновением дефектов упаковки в кристаллах при данной концентрации теллура вследствие благоприятных условий формирования структуры сфалерита в твердых растворах. При изменении содержания теллура в твердых растворах в пределах 0.2–1.3% величина микротвердости линейно возрастает на 23%. Отжиг влияет на наличие межблочных границ, предел прочности и трещиностойкость кристаллов $ZnSe_{(1-x)}Te_x$, что важно при механической обработке данного материала.

3. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ НА СТАДИИ ОБРАБОТКИ

В большинстве случаев известные технологии изготовления сцинтилляторов базируются на ме-

ханической обработке. Как известно, технологический процесс обработки выращенных монокристаллов начинается с разрезания монокристаллического слитка (були). Уже на этой стадии на поверхности разреза возникают различного рода нарушения и дефекты, которые устраняются последующим шлифованием и полированием. В целом механическая обработка приводит к возникновению приповерхностного н.с.

3.1. Приповерхностный нарушенный слой

Приповерхностный н.с. имеет сложное строение, его модель для щ.г.к. приведена в [44]. Согласно этой модели н.с. разделен по толщине на три зоны: рельефный слой, образованный выколками и отрывом частиц; трещиноватый слой, расположенный под рельефным; упруго напряженный подслой, в котором нет механических повреждений и который характеризуется увеличенной плотностью дислокаций.

Наличие н.с., прежде всего, оказывает существенное влияние на процессы радиolumинесценции сцинтиллятора при регистрации детектирующими устройствами слабо проникающих излучений (α , β , рентгеновское) [45]. Однако даже в том случае, когда сцинтилляции возникают в объеме детектора, наличие н.с. и его релаксация во времени влияют на эксплуатационные свойства изделий через ухудшение оптических характеристик поверхности и их нестабильность во времени [46].

По данным [47] 21% детектирующих модулей на основе кристаллов CsI:Tl для проекта ВаВаг [48] (вне зависимости от фирмы поставщика) изменили свою основную характеристику – неоднородность светового выхода U вдоль оси – сразу после транспортировки настолько, что нуждались в дополнительной обработке. Одной из причин этого является изменение состояния поверхности указанных сцинтилляторов, особенно его матированных участков [49].

При этом большое значение для указанных кристаллов имеет кристаллографическая ориентация. Отличительной чертой кристалла CsI является низкий предел текучести и малое значение напряжений “старта” для скольжения отдельных дислокаций – (1–2) г/мм² [50]. Следствием этого является довольно быстрое снятие остаточных напряжений и сильная полигонизация н.с., которая может частично затрагивать и нижний упругонапряженный подслой. Поэтому даже мягкая полировка вызывает деформацию поверхностного слоя и рождение большого числа вакансий [47]. Вакансии создают дополнительные центры свечения в CsI [51], и по этой причине сцинтилляционная эффективность вблизи поверхности выше, чем в объеме кристалла в течение 4–6 дней после полировки [52]. Полигонизация н.с. на матиро-

ванных участках приводит к спонтанному изменению коэффициента светосбора и непредсказуемым изменениям U . Согласно данным работы [53], граница между н.с. и монокристаллом довольно резкая, при шлифовании плоскости (100) глубина разориентированного слоя составляет ~3 мкм для CsI и 3–5 мкм для смешанных кристаллов CsI–CsBr (4% Br).

Нарушенный слой в CsI отличается тем, что в результате его релаксации зачастую образуется структура, которую, образно можно назвать “рыбьей чешуей”. После грубой шлифовки вся поверхность со временем приобретает чешуйчатую структуру. В первую очередь это относится к шлифованной поверхности. Однако для наглядности выбрана полированная поверхность с царапиной, фотография участка которой приведена на рис. 3. Видно, что царапина в виде неглубокой борозды со временем (через ~30 дней) превратилась в цепочку зерен.

Поперечные размеры блоков обычно варьируются в пределах 10–100 мкм, а их глубина по данным рентгеноструктурного анализа составляет 3–5 мкм. За счет гидратации на воздухе и вследствие эффекта Ребиндера, вода со временем проникает в межблочные границы и оказывает расклинивающее действие. Этот процесс приводит через некоторое время к выпадению поверхностных блоков из образца.

Приповерхностный н.с. – одно из наиболее распространенных искажений кристаллической структуры оксидных и полупроводниковых кристаллов, он связан как с их механической обработкой поверхности (резка, шлифовка, полировка), так и с другими, более тонкими, обработками [2, 54].

Реальная структура большинства полупроводниковых кристаллов имеет широкий спектр микро- и макродефектов: блоки, двойники (CdS); поры (CdS, CdSe, CdSSe, ZnCdS) [38]. Особенность полупроводниковых кристаллов состоит в том, что обработка их влияет как на структурное совершенство поверхности, так и на электрические свойства материалов. Следствиями механической обработки кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ являются: изменение приповерхностного электростатического потенциала; изменение структуры от зернистой (поликристаллической) у самой поверхности до сильно деформированной в более удаленных от поверхности областях; образование дефектов структуры и полей остаточных упругих напряжений [54].

Реальная возможность улучшения эксплуатационных свойств поверхности неорганических кристаллов заключается в правильном выборе режимов их обработки. Главными факторами, вызывающими изменение структуры и свойств поверхностных слоев во время механической обработки, являются температура и пластическая деформация. На меха-

низмы пластической деформации в поверхностных слоях большое влияние оказывают смазочно-охлаждающие жидкости (с.о.ж.) [55, 56]. Это связано с явлениями обратной физической адсорбции и хемосорбции. Основное назначение с.о.ж. – охлаждающее, смазывающее и моющее действия. В качестве с.о.ж. используют инактивные жидкости (минеральное и силиконовое масло) и активные жидкости, содержащие поверхностно активные вещества (п.а.в.). Жидкая фаза должна обладать высокой теплопроводностью, низким расклинивающим действием, высокой температурой кипения, достаточной вязкостью.

Уменьшение глубины н.с. достигается за счет оптимального выбора абразива, размера его частиц, способа обработки (закрепленные или свободные зерна) и режимов технологического процесса [57–62]. Существенное влияние на глубину н.с. поверхности при обработке связанными шлифующими зёрнами наряду с их зернистостью оказывает и материал связующего [63, 64]. Создание высокоэффективных абразивных материалов, обеспечивающих высокую производительность и чистоту обрабатываемых поверхностей, достигается за счет применения в качестве связующего полимеров, отличающихся прочностью, упругостью и достаточно высокой стойкостью к тепловому воздействию и к химически активным средам.

Сравнительные данные физико-механических свойств некоторых абразивных материалов приведены в табл. 5. Видно, что механические и теплофизические свойства алмаза определяют уникальную режущую способность алмазного инструмента, возможность быстрого отвода тепла из зоны шлифования и позволяют получать высокое качество поверхности с минимальными искажениями исходной структуры материалов [57, 58]. Специфика обработки алмазными материалами связана, прежде всего, с большой режущей способностью, с их высокими физико-механическими свойствами, более развитой топографией поверхности, т.е. наличием гораздо большего числа режущих кромок с широким диапазоном углов заострения. Все это создает благоприятные условия для микрорезания и получения высокого класса чистоты поверхностей при алмазном шлифовании и доводочных операциях. К примеру, для резки кристаллов PWO используют алмазные круги марки TRIEFUS (Франция), а для шлифовки боковых граней элементов на их основе размерами 180 × 22 × 22 мм – алмазные шлифовальные круги типоразмера 9А3 (Россия) [23].

Выбор способа обработки (закрепленные или свободные зерна) и режимов технологического процесса в значительной степени зависит от механических свойств обрабатываемых кристаллов и их назначения. В частности, высокие требования к структурной совершенности монокристал-

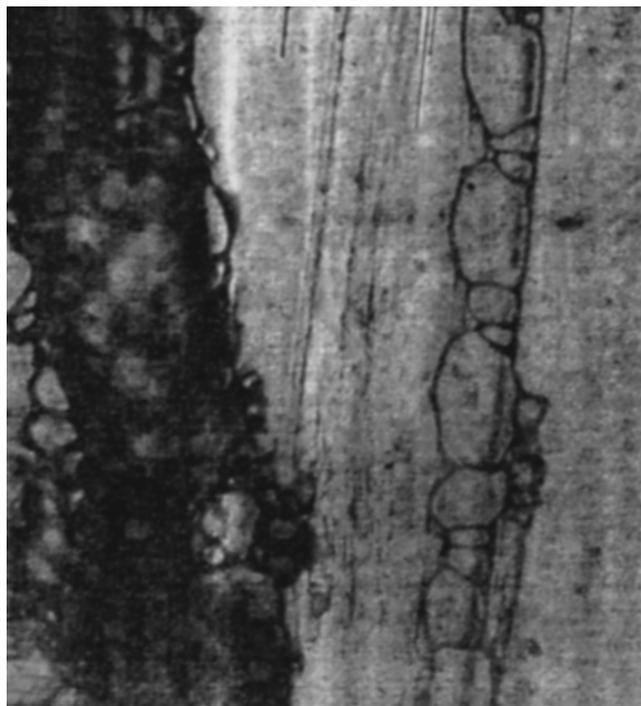


Рис. 3. Фотография следа царапины на полированной поверхности кристалла CsI через 30 дней (слева – глубокой; справа – мелкой).

лических подложек, используемых для нанесения эпитаксиальных пленок, не допускают внесения структурных дефектов в объем монокристалла за счет удельных нагрузок.

Особенности механических свойств полупроводниковых кристаллов CdTe и $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ таковы, что даже незначительные внешние усилия на поверхность пластин могут вызвать проникновение на большую глубину различного рода повреждений. Поэтому обработку поверхности подложек после резки слитка начинают со снятия н.с. шлифовкой свободным абразивом [59].

Результаты исследований влияния зернистости порошков на глубину н.с. для щ.г.к. и полупроводниковых кристаллов представлены в табл. 6, также приведены зависимости глубины н.с. кристаллов CsI от величины удельного давления. Анализ представленных данных в таблице свидетельствует о значительном влиянии удельного давления на глубину н.с.

Для создания наиболее эффективной и экономичной технологии обработки поверхности материала необходимы данные о характере отклонений свойств поверхности от свойств основного материала. Определение глубины н.с. после этапов резки, шлифовки, травления, полировки позволяет оптимизировать режимы механической обработки кристаллов и создавать критерии отбраковки заготовок на начальных этапах получения изделий. Для решения этих задач требуется

Таблица 5. Физико-механические свойства абразивных материалов [57]

Материал	Микротвердость, 10^3 МН/м ²	Предел прочности, МН/м ²		Модуль упругости, 10^3 МН/м ²	Коэффициент теплопроводности, кал/см · с град
		при изгибе	при сжатии		
Алмаз	100	210–490	2000	900	0.330
Кубический нитрид бора	80–92.5	–	–	–	–
Карбид бора	33.350–43	210–280	1800	296	0.025
Карбид кремния М14	28–33	49–147	1000–2000	365	0.037
Электрокорунд нормальный	18–24	870	760	–	0.047

разработка неразрушающих экспрессных методов контроля глубины н.с.

Развитие количественных методов изучения искажений структуры поверхностного слоя монокристаллов обусловливается достижениями рентгеновской дифрактометрии. В работе [65] отмечены недостатки неразрушающих методов трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии, основанных на дифракции рентгеновских лучей в условиях полного внутреннего отражения, асимптотической брэгговской дифракции, а также основанные на изучении вторичных эффектов при рентгеновской дифракции. Эти методы обладают высокой чувствительностью, точностью, однако они требуют наличия сложного оборудования, достаточно большого времени на юстировку прибора и запись соответствующих кривых. Главное — они применимы к исследованиям только очень тонких н.с. (вплоть до нескольких атомных слоев) и не могут быть использованы для исследований на начальных этапах изготовления элементов (сразу после механической обработки).

Более перспективны методы определения глубины н.с., основанные на измерениях интегральных интенсивностей дифрагированных пучков. Подходы, основанные на измерениях толщинных зависимостей интегральных интенсивностей лауэ-дифрагированных пучков и использующие представления динамической теории рассеяния кристаллами с однородно распределенными дефектами, дают информацию о сумме н.с., образовавшихся с двух сторон пластины. При этом предполагается их равенство. Развитие аналогичного подхода в случае брэгг-дифракции снимает эти ограничения и, тем самым, расширяет функциональные возможности метода. В этом случае появляется возможность обеспечивать контроль слитков и, если речь идет о пластинах, каждой ее поверхности, а также расширить круг анализируемых материалов.

Динамическая теория, позволяющая корректно вычислять полную брэгговскую и диффузную интегральные отражательные способности (п.и.о.с.) в случае брегг-дифракции излучений в монокристаллах с однородно распределенными дефектами и с нарушенным поверхностным слоем по-

строена в [66]. Геометрически н.с. может быть разделен по толщине на две различные зоны.

Первая зона толщиной в десятки доли микрона (t_{am}) представляет собой систему разориентированных локальных участков с царапинами и трещинами, представляющими собой конечную стадию локального хрупкого разрушения кристалла. Ее можно рассматривать как недифрагирующий поглощающий поверхностный слой. Трещины содержат частицы абразива и матричного материала и окружены системой дислокаций. Вследствие этого в кристаллической матрице, особенно в окрестности трещин, появляются напряженные области, простирающиеся на значительные расстояния и образующие вторую зону (t_{ksi}), которая представляет собой монокристалл без механических повреждений, имеющий упругие деформации.

Вторая зона н.с. рассеивает рентгеновское излучение как идеальный мозаичный кристалл, здесь также происходит поглощение излучения.

Методом п.и.о.с. проведен неразрушающий анализ степени структурного совершенства пластин кремния после разных технологических обработок. Предложенная модель приповерхностного н.с. позволила описать экспериментальные результаты в широком интервале длин волн используемого излучения и толщин н.с. Использование азимутальных, спектральных или угловых зависимостей п.и.о.с. позволяет с достаточной точностью определять толщины пластически и упруго нарушенных зон поверхностного н.с. Разработанный метод позволяет надежно и экспрессно контролировать глубину н.с.

Проведенный анализ данных о степени отклонений свойств поверхности обрабатываемого изделия от свойств основного материала и экономической эффективности применения различных методов обработки показал, что одним из наиболее перспективных направлений обработки скинтилляционных материалов является метод алмазного микроточения (а.м.т.) — точение алмазным монокристалльным резцом с соответствующей геометрией заточки режущей кромки [67].

Таблица 6. Влияние некоторых технологических факторов механической обработки на глубину н.с. кристаллов CdTe, $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [9, 61], CsI [60] и ZnSe [62]

Кристалл	Абразив		С.о.ж.	Нагрузка на образец, кГс/см ²	Глубина н.с., мкм
	материал	размер зерна, мкм			
CsI	Шлифовка				
»	Карбид кремния	80	Этиленгликоль	0.8	270
»	»	»	»	0.4	130
»	»	»	»	0.05	70
»	»	40	»	0.4	75
»	»	20	»	»	35
»	»	10	»	»	270
»	»	1–5	»	»	23
»	»	»	»	0.05	15
CdTe $Cd_{1-x}Zn_xTe$	После резки			–	90 ± 10
»	Шлифовка				
»	Электрокорунд	10	–		40 ± 10
»	»	5	–	»	22 ± 5.0
ZnSe	Шлифовка				
»	Электрокорунд	40	Вода	0.4	60–70
»	»	28			40–50
»	»	20			30–40
»	»	10			15–25
»	»	7			10–20

Замена традиционных методов обработки на а.м.т. дает значительный экономический эффект и хорошее качество поверхности скнтилляционных материалов с различными физико-механическими свойствами и структурой.

Эффективность использования а.м.т. или микрофрезерования (а.м.ф.) изделий из щ.г.к. продемонстрирована в [68]. Лабораторные исследования а.м.т. кристаллов CsI проводили на специальном станке с вращающимся на “выбеге” шпинделем на пневмоопорах, несущим обработанную деталь. В процессе исследований установлено, что наилучшее состояние поверхности имеет место при закруглении режущей кромки резца UP-292 из природного алмаза и обработке без смачивающей жидкости.

Производственные испытания технологии а.м.ф. проводили на специально модернизированном вертикально-фрезерном станке СФ-40. Испытания показали, что метод обеспечивает высокую точность обработанной поверхности кристаллов CsI размером 330 × 20 × 10 мм и исключает абра-

зивное шлифование, что в целом снижает трудоемкость процесса на 30%.

Вместе с тем и после а.м.т. требуется дополнительная финишная обработка. Основными показателями, характеризующими эффективность финишной обработки поверхностей, являются шероховатость, оптическая чистота, отражательная способность и дефектность.

3.2. Шероховатость поверхности

Известно, что основной вклад в оптические потери вносят поглощение и рассеяние излучения на поверхности элемента. Улучшение оптических свойств поверхности достигается за счет уменьшения степени шероховатости [69, 70]. От степени шероховатости зависит индикатриса поверхностной компоненты отраженного света: при увеличении шероховатости индикатриса расширяется вследствие рассеяния на неоднородностях поверхности, в результате чего интенсивность поверхностной компоненты в зеркальном направлении (зеркальное отражение) падает; при

малой шероховатости основная интенсивность сосредоточена на зеркальной составляющей.

Шероховатость поверхности оказывает большое влияние как на оптические, так и сцинтилляционные характеристики детекторов [1]. В частности, шероховатость поверхности является важным фактором послесвечения щ.г.к., одной из причин возникновения которого являются дефекты кристаллической решетки, возникающие в большом количестве после обработки резанием и шлифовки [44]. Существенное влияние шероховатость поверхности оказывает на характеристики чистых кристаллов CsI с большим отношением длины к диаметру или сложных геометрических форм.

Для чистых кристаллов CsI уровень послесвечения принято характеризовать как отношение F/T – световой выход быстрой компоненты (за первые 100 нс) к суммарному выходу (за 1 мкс). Весь свет сцинтилляционной вспышки можно разделить на две части: 1) идущий по кратчайшему пути к выходному окну детектора, 2) претерпевший многократные отражения от боковой поверхности кристалла до его попадания на фотоприемник. В протяженных детекторах или сложных геометрических формах вклад света, идущего по второму пути, является преобладающим. Именно этот свет определяет не только основные сцинтилляционные свойства детектора – световой выход, его однородность вдоль оси, но и его кинетические параметры – форму сцинтилляционного импульса и соотношение быстрой и медленной компонент [71].

Шероховатость поверхности приводит к увеличению среднего пути света сцинтилляции в кристаллах CsI и к росту вклада длительной компоненты на фоне уменьшения быстрого ультрафиолетового (у.ф.) свечения. Для улучшения сцинтилляционных характеристик подобных детекторов шероховатость поверхности должна быть минимальной, тогда сокращаются потери света на отражение за счет поверхностных эффектов.

Для уменьшения степени шероховатости осуществляют финишное полирование. Его обычно проводят механическим, химическим или химико-механическим полированием. Перечисленные методы в различной степени оказывают влияние на характеристики сцинтилляторов, а их выбор определяется геометрическими размерами сцинтиллятора. В частности, только за счет полирования поверхности кристаллов LSO размерами $2 \times 2 \times 10$ мм световой выход может быть увеличен в 5.5 раза при механической полировке и в 4.4 раза при химическом травлении [72]. Из цитируемой работы следует, что если до полирования кристаллы давали разрешение 25%, то после механической полировки удается достичь значения разрешения 13%, а после химического травления 15%.

3.2.1. Механическое полирование. Механическое полирование осуществляют алмазными и оксидными полировальными порошками с размером зерна от 1 до 0.005 мкм. В качестве связующего при изготовлении полировального инструмента используют полиэтилентерефталат, полиамид, полипропилен, эпоксидные смолы, полиамид и кремнийорганические материалы [73–75]. Снижение степени шероховатости наблюдается при уменьшении зернистости и при переходе от твердого обрабатываемого инструмента к эластичному и мягкому полировальному инструменту из полиуретана и замши [63, 76, 77].

Эффективная конструкция абразивного элемента для прецизионного полирования твердых и мягких материалов рассмотрена в [77]. Равномерный прижим к обрабатываемой поверхности достигается за счет использования материала, имеющего подложку на основе полиуретанового эластомера и пористого слоя с вертикальной капиллярной или сотовой структурой пор. В верхней части пор и на поверхности пористого слоя образован слой из композиции, содержащей полиуретановый клей и абразивные зерна размером 0.01–10 мкм. Массовая доля абразива составляет 30–85%.

В сцинтилляционной технике широко используют алмазное полирование, благодаря которому сокращается время обработки при том, что достигается хорошее качество поверхности различных сцинтилляционных материалов, а значит и высокие сцинтилляционные характеристики [59, 78, 79]. В частности, применение алмазных порошков АСМ-1 с размером зерна 2/1 мкм для полировки поверхности сцинтилляторов вольфрамата кадмия (CWO) обеспечивает их энергетическое разрешение $\sim 9\%$ при возбуждении источником γ -квантов ^{137}Cs (662 кэВ) [78].

Уменьшение глубины н.с. и степени шероховатости кристаллов достигается за счет уменьшения размера зерна алмазного порошка. Если глубина н.с. кристаллов CdTe после механической полировки алмазными пастами 3/2 составляет 8 ± 3 мкм, то в случае применения алмазных паст 1/0 – ± 2 мкм [59]. Применение высокодисперсных алмазных порошков для обработки поверхности кристаллов CsI:Tl, предназначенных для регистрации рентгеновского излучения, обеспечивает степень шероховатости их поверхности на уровне 10 нм [79].

Влияние размера порошка, его концентрации в алмазном инструменте и материала связующего на эффективность процесса полирования различных кристаллических материалов рассмотрено в [80, 81]. В некоторых случаях при изготовлении алмазного инструмента для обработки высокоточных деталей из полупроводниковых кристаллов используют химические добавки. Например, в состав шихты таких инструментов вводят муравьиную кислоту [82], которая при нагревании в процессе работы инструмента разлагается с выде-

лением водорода, усиливающего и дополняющего восстановительные воздействия на обрабатываемый материал. Кроме того, растворяясь в водном растворе с.о.ж., муравьиная кислота способствует обновлению (вскрытию) алмазных зерен на рабочей поверхности инструмента, повышая его работоспособность.

Существенное влияние на характеристики полированной поверхности оказывает природа с.о.ж. [45, 61, 83]. При выборе с.о.ж., кроме ее вязкости, руководствуются соображениями о необходимости механической активации поверхности, т.е. создания поверхности в нестабильной активной форме. Это достигается при соответствующем подборе механического воздействия, температуры и состава окружающей среды, а также зависит от прочностных характеристик материала.

Высокими эксплуатационными свойствами характеризуются с.о.ж. на основе многоатомных спиртов. В условиях трения в с.о.ж. происходят сложные физические и химические превращения. Эффективность с.о.ж. повышается в зависимости от процессов деструкции в зоне деформации и дальнейшего хемосорбционного взаимодействия образующихся продуктов с ювенильными поверхностями твердого тела. Таким образом, поверхностный слой дополнительно испытывает воздействие активных альдегидов спиртов и кислот — продуктов трибохимического превращения многоатомных спиртов. Возникающий эффект микропластичности обуславливает формирование гладких поверхностей.

Значительные трудности возникают при подборе с.о.ж. для хрупких материалов. Для повышения производительности обработки, с одной стороны, необходимо увеличение хрупкости обрабатываемого материала, и, следовательно, с.о.ж. должна обладать большим расклинивающим действием, с другой стороны, это приводит к возникновению большого числа микротрещин, к снижению чистоты и совершенства обрабатываемой поверхности, особенно хрупких материалов.

Применение вязкого глицерина замедляет полировку, поскольку между обрабатываемой поверхностью и полировальником образуется достаточно толстый слой жидкости, и это приводит к исключению большей части зерен абразива из активного участия в полировании. Применение этиленгликоля повышает производительность полировки алмазным порошком, но вызывает появление отдельных царапин на поверхности обрабатываемого материала, что объясняется малой вязкостью этиленгликоля и, следовательно, слишком тонким слоем жидкости между полировальником и обрабатываемой поверхностью. Решение указанной проблемы достигается путем использования смеси многоатомных спиртов [58].

В последнее время для обработки поверхностей изделий из различных материалов приме-

няют ультрадисперсные алмазные порошки с размером частиц 2–8 нм [84]. Малый размер частиц позволяет создать эффективные средства для финишного полирования материалов любой твердости и пластичности. Результаты полирования различных по твердости и пластичности материалов по данным [85] приведены в табл. 7. Шероховатость поверхности определяли методом замера угловых зависимостей зеркального коэффициента отражения рентгеновского излучения ($\lambda = 0.154$ нм) от поверхности, разработанным НИИ ядерной физики СО РАН (Новосибирск).

Свойства углеродной поверхности наноразмерных алмазных порошков, способной к химическому модифицированию и в силу этого совместимой с любыми по полярности средами, позволяют равномерно распределить порошок в различных носителях [84, 86]. Различные варианты полирования с наноразмерными алмазными порошками представлены в табл. 8.

Вместе с тем высокая стоимость алмазных абразивов стимулировала проведение исследований с применением более дешевых полировальных оксидов [87–94].

Наиболее употребляемым полировальным порошком для обработки поверхности таких сцинтилляторов, как NaI:Tl, CaF₂:Eu, BaF₂, CsI:Na, CsI:Tl, ⁶LiI:Eu, CsF и др., является диоксид алюминия [88, 92–94]. Абразивы с зернистостью до 0.05 мкм и твердостью 8–9 по шкале Мооса не оставляют глубоких царапин и черных точек. Глубина н.с. полированной поверхности щ.г.к. указанными материалами — менее 1 мкм, средняя шероховатость, измеренная на профилометре “Formtalsurf”, составляет 100–120 Å, а ее чистота соответствует III–IV классам [87].

Кроме гранулометрического состава, качество абразивных материалов определяется их физико-химическими и механическими свойствами. При этом к наиболее производительным относятся оксиды металлов со средней твердостью (6–7 баллов по шкале Мооса). В настоящее время преимущественно применяются “мягкие” абразивы, полирующая способность полировальных оксидов усиливается в ряду Al₂O₃ < ZrO₂ < Fe₂O₃ < Cr₂O₃ < CeO₂ < ThO₂ [90].

Эффективным полировальным составом является состав на основе диоксида церия, а наиболее эффективным — на основе диоксида тория [91]. Полировальный инструмент со связанными частицами полировального порошка CeO₂ в составе композитов Аквапол-1, -2, -5, -7 и -8 обеспечивает высокое качество поверхности самых разнообразных материалов.

Данные о результатах исследований влияния полировальных порошков, одинаковых по гранулометрии, на производительность (износ) кристаллов CsI представлены в [95]. В цитируемой

Таблица 7. Результаты полирования различных материалов наноразмерными алмазными порошками [85]

Материал	Шероховатость поверхности R_{\max} , нм
NaCl	2–3
KBr	2–3
Кремний	0.5–1.5
Сапфир	5–6
Кварц	0.5–1.5
Плавленый оксид кремния	0.5–1.0

работе показано, что производительность полировки для кристаллов CsI с применением оксида хрома составляет 13 мг/мин, а с применением полирита – 21 мг/мин. Для кристаллов CsBr:TI, имеющих большее значение микротвердости, чем CsI, применение полирита позволяет увеличить производительность полировки более чем в 5 раз.

Повышенными абразивными свойствами отличаются полировальные порошки, получаемые с использованием золь–гель-технологии; они содержат оксиды щелочных металлов из группы цезия и рубидия [96–100]. Разработанные методы позволяют придавать порошкам кислотные или основные свойства, а также гидрофильность или гидрофобность.

3.2.2. Химическое полирование. Преимущество химического полирования перед механическим состоит в том, что полностью исключено влияние абразивных материалов на обрабатываемую поверхность, которое приводит к образованию н.с. в процессе полирования. Традиционно химическое полирование осуществляют с использованием жидкофазного травления.

Процессы растворения и механизмы действия полирующих травителей на щ.г.к. изучены достаточно давно [101, 102]. В [101] указано, что основой травителя должно быть вещество, хорошо растворяющее кристалл: например, в случае LiF основа вода; NaCl – ледяная уксусная кислота; CsI – метиловый спирт.

К растворителю следует добавлять хорошо растворимую в нем примесь, при этом катион примеси должен образовывать с веществом кристалла устойчивый комплекс (или соль) [102]. Ра-

диус катиона примеси в травителе должен быть близким к радиусу катиона кристалла. В частности, присутствие $FeCl_3$ в метиловом спирте намного улучшало качество полировки кристаллов CsI [101].

Высокая чистота обработанной поверхности щ.г.к. достигается за счет использования полярных растворителей, которые эффективно удаляют загрязнения с ионных кристаллов, растворяя поверхностный слой [103]. В цитируемой работе приведены результаты исследования скорости растворения кристаллов NaI:TI в широко используемых полярных растворителях, таких как спирты, кетоны, вода.

Данные о растворимости кристаллов CsI в различных растворителях приведены в [104–107]. Авторами указанных работ установлены кинетические закономерности растворения монокристаллов CsI в воде и ряде насыщенных одноатомных спиртов. Установленные зависимости кинетических характеристик от диэлектрической проницаемости растворителя использованы для определения химического состава полирующих растворителей для монокристаллов CsI [107].

В работе [107] показано, что увеличение удельной скорости диффузионного растворения кристаллов с ростом диэлектрической проницаемости E_s растворителя определяется увеличением растворимости, коэффициента диффузии CsI и снижением толщины диффузионного слоя. Рост коэффициента диффузии CsI, молярной электрической проводимости и уменьшение вязкости раствора с ростом E_s спиртов связаны с линейным снижением соответствующих величин энергии активации процессов переноса, которое объясняется уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия и изменением дипольного взаимодействия в растворах с ростом E_s растворителя.

Для регулирования величины E_s в состав на основе метилового спирта вводят глицерин, а с целью повышения его летучести – диэтиловый эфир. В зависимости от количественного соотношения компонентов, E_s полирующих растворов варьируется от 34.0 до 44.0, вызывая изменение скорости растворения кристаллов CsI от $1.0 \cdot 10^{-2}$ до $4.0 \cdot 10^{-2}$ г/см²·мин ($6.4 \cdot 10^{-7}$ – $2.6 \cdot 10^{-6}$ моль/см²·с).

В этом интервале значений E_s и скорости растворения кристаллов наблюдается качественная и

Таблица 8. Средства полирования с наноразмерным алмазом [86]

Консистенция	Носитель	Содержание алмаза, % (по массе)
Суспензия	Вода, этиленгликоль	3–5
Паста	Жиры, полимеры	3–5
Твердое тело заданной конфигурации	Отвержденные каучуки (силиконовый, нитрильный). Отвержденные смолы	2–5

быстрая полировка кристаллов. Размер микронеровностей не превышает $2.0 \cdot 10^{-5}$ см, а плоскостность отличается от идеальной на $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ см/см при времени полирования 2 мин. Качество полирования монокристаллов CsI оценивали с помощью оптического микроскопа МММ-7 и электронного микроскопа УЭМВ-100В.

Химическое травление поверхности наиболее широко применяют для обработки оксидных сцинтилляторов. При реализации полирующего режима травления необходимо, чтобы тангенциальная скорость V_t распространения ступеней ямок травления была намного выше нормальной скорости V_n растворения [108]. Это условие наиболее легко выполняется при использовании веществ, хорошо растворяющих кристалл.

В частности, из указанной работы следует, что для монокристаллов германата висмута к таким веществам относятся соляная и азотная кислоты или их смеси. Наибольшим полирующим эффектом обладает концентрированная соляная кислота, растворение кристаллов в которой протекает конгруэнтно с сохранением состава исходной твердой фазы.

Для улучшения качества полировки в концентрированную соляную кислоту добавляли глицерин, что позволило снизить скорость травления с 1 до 0.15 мкм/с и стабилизировать начальный этап растворения. Необходимое соотношение скоростей травления при полировке можно получить путем введения в травитель п.а.в., которые увеличивают активность поверхности и V_t по сравнению V_n . Обработка поверхности (110) монокристаллов германата висмута в смеси концентрированной соляной кислоты и алкилсульфата натрия (п.а.в.) обеспечивает класс чистоты обработки по стандартной шкале $R_z = 0.1-0.05$ мкм.

Степень полировки указанных кристаллов в концентрированной азотной кислоте значительно уступает получаемой в солянокислых растворах. Основным фактором, снижающим качество обработки, является инконгруэнтный характер растворения соединений со структурой селенита в азотной кислоте за счет разницы в кислотно-основных свойствах их компонентов.

Регулирование скорости процесса растворимости возможно за счет введения добавок азотно-кислых солей: NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Вводимые соли хорошо растворимы в азотной кислоте, а ионные радиусы их катионов близки к радиусу Bi^{3+} . Механизм их действия, по мнению авторов [108] аналогичен разработанному для ионных кристаллов [102].

Для оксидных сцинтилляторов LSO, GSO и LGSO (10% гадолиния и 90% лютеция), активированных церием, используются полирующие растворители на основе фосфорной кислоты [109, 110]. Правильный выбор травителя позволяет заметно

увеличить скорость обработки и одновременно улучшить качество поверхности. В частности, химическое травление поверхности LSO и LGSO обеспечивает улучшение их энергетического разрешения (по абсолютной величине) на 1–3.7%, при этом снижается время обработки и ее стоимость [111]. Последнее особенно важно в тех случаях, когда требуется большое количество кристаллов, например для медицинской аппаратуры.

Получение высококачественных поверхностей, совершенных по структуре, химическому составу и чистоте, имеет большое значение при производстве полупроводниковых сцинтилляторов. Поведение монокристаллической поверхности полупроводниковых кристаллов при травлении зависит как от кристаллографической ориентации, поскольку скорость адсорбции реагирующих компонентов и скорость освобождения заряда различны для разных кристаллографических направлений, так и их дефектного состояния, концентрации легирующих примесей, а также факторов, связанных с природой каждого из компонентов травителя, их соотношением и условиями проведения травления.

Экспериментальные результаты исследований по полирующему травлению кристаллов халькогенидов Zn и Cd изложены в многочисленных публикациях [36, 112–120]. В случае химического травления халькогенидов Zn и Cd процессы окисления очень сложны, поскольку халькогениды могут существовать в виде ионов различной степени окисления, в том числе и в элементарном виде.

Для химического травления и полирования полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ достаточно широко используется система бром–метанол [112–114]. Для окислительно-полирующего травления кристаллов CdTe часто используют травители, содержащие $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [59, 115]. При этом на поверхности образуется тонкий слой, состоящий из смеси TeO_2 и Te.

Влияние травителей на основе бихромата калия и брома на состояние кристаллов CdTe и $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ рассмотрено в [59]. Исследования поверхности методом электронной оже-спектроскопии показали наличие в приповерхностном оксидном слое составных компонентов травителя. Толщина приповерхностного оксидного слоя после химической полировки в бромметанольном растворителе и после обработки в бихроматном травителе находится в пределах 19.5–30 нм. На поверхности наблюдается также образование аморфной пленки теллура. Обогащение приповерхностного слоя бромом, хромом и кислородом наблюдается на глубину 13–15 нм.

При травлении кристаллов CdTe бромсодержащие травители сохраняют поверхностный Cd-слой, но загрязняют ее бромом, следы которого

наблюдаются даже после тщательной промывки. Кроме того, возникают некоторые трудности при их приготовлении и контроле состава. Эти трудности отсутствуют при использовании бромвыделяющих травильных композиций [117, 118]. В таких композициях бром выделяется в результате окислительно-восстановительных химических реакций между компонентами травителя и соединениями брома (HBr, KBr и др.).

Процесс жидкофазного травления сводится к окислению поверхности и последующему растворению продуктов окисления. Поэтому очень важно использовать в составе бромвыделяющих травителей компоненты, которые могут выступать комплексообразователями. В частности, введение комплексообразующих реагентов в травильные водные смеси позволяет частично регулировать процесс взаимодействия HNO_3 и HBr, уменьшает скорость химического травления и позволяет улучшить качество поверхности.

Результаты исследований характера химического взаимодействия монокристаллов CdTe, $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0.1}\text{Cd}_{0.9}\text{Te}$ и $\text{Zn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Te}$ с бромвыделяющими травителями системы HNO_3 —HBr— $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота) приведены в [115]. В указанной работе определены концентрационные границы растворов для химико-динамического полирования. Показано, что увеличение в составе травильной композиции исходной концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ с 20 до 40% не приводит к существенным изменениям скорости полирования, однако способствуют заметному расширению областей концентраций полирующих растворов и улучшению качества полирования.

С целью использования менее токсичных окислителей, вместо брома часто применяют растворы йода в различных органических растворителях. Влияние кристаллической ориентации теллурида кадмия на процессы его химического травления в растворах йод—метанол рассмотрено в [117], йод—диметилформамид в [118], а йододовыделяющих системах H_2O —HJ— $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /этиленгликоль в [36]. Установлено, что введение лимонной кислоты в травильную смесь способствует лучшему растворению и удалению с поверхности образцов соединений Te^{+4} , образующихся в результате травления, при этом этиленгликоль выступает в роли модификатора вязкости.

Составы некоторых полирующих травителей и условия травления, используемые при полировании полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, приведены в табл. 9.

Видно, что для получения полированной поверхности монокристаллических образцов ZnSe проводят несколько циклов травления при 315 K в растворе 0.5N и в 0.7N (состав № 1), уменьшая время травления от 4 мин при первом до 30 с при последнем, причем общее время травления не должно

превышать 7–8 мин. Способ обеспечивает зеркальные поверхности (100), (111)A и (111)B [112].

Составы травителей H_2O_2 —HBr— H_2O (№№ 2, 3) характеризуются низкими скоростями травления и могут быть использованы для химического полирования кристаллов CdTe и $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ [119].

Составы травителей № 4 обладают широким спектром скоростей травления (8–36 мкм/мин) за счет варьирования компонентов водных растворов системы HNO_3 —HBr— $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и могут быть использованы для различных видов обработки полупроводников. Так, травители со скоростью снятия материала >25 мкм/мин пригодны для удаления с поверхности кристаллов н.с. после механической шлифовки. Травители со скоростью травления 6–10 мкм могут быть использованы для финишного химического полирования. Такой подход позволяет сократить длительность процесса травления и упростить этапы отмычки пластин, поскольку во всех случаях травители содержат одинаковые компоненты при разном их соотношении [118].

Составы № 5, представляющие водные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —HBr, обеспечивают высокое качество поверхности кристаллов CdTe и CdTe:Sn [120]. Установлено, что химическое травление пластин CdTe оптимальным составом травителя (75% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) обеспечивает $R_a = 1.7$ нм; $R_z = 4.0$ нм.

Составы № 6, содержащие (5–15)% H_2O_2 :(85–90)% HI :(0–55)% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /этиленгликоль, более экологичны по сравнению с другими галогенсодержащими и галогенвыделяющими растворами и позволяют получать полированные поверхности монокристаллов CdTe с различной ориентацией высокого качества [36].

3.2.3. Химико-механическое полирование. Химико-механическое полирование (х.м.п.) заключается в добавлении при механическом полировании к полирующей суспензии реагентов, которые химически взаимодействуют с поверхностью оптических элементов. Реагируя с материалом, они разрыхляют его поверхностную структуру, стравливают н.с. и облегчают тем самым удаление вещества для мелких зерен абразива. Абразив при этом удаляет с поверхности материала в основном уже продукты реакции.

В отличие от абразивного полирования с преобладающим действием абразивных частиц, в процессах х.м.п. сначала на обрабатываемой поверхности образуется промежуточный слой за счет химического воздействия жидкости, который затем удаляется механически.

На основе кинетических зависимостей от состава композиций и технологических факторов разработаны способы х.м.п. кристаллов разного класса с оптимальными скоростями. Ускоренный процесс х.м.п. поверхности монокристаллов ZnSe

Таблица 9. Полирующие травители для полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI}

№№ п./п.	Кристалл	Состав травителя, об. %	Скорость вращения диска, мин ⁻¹	Скорость травления, мкм/мин	Литература
1	ZnSe	100 мг KMnO ₄ + 10 мл 99%-ной H ₂ SO + 40 мл H ₂ O		~1.0	[113]
2	CdTe	(9–10)H ₂ O ₂ : (10–16)HBr : (74–80)H ₂ O	86	1.0–5.0	[119]
	Zn _{0.04} Cd _{0.96} Te	»	»	2.0–4.0	
	Zn _{0.2} Cd _{0.8} Te	»	»	1.0–3.0	
3	CdTe	(2–10)H ₂ O ₂ : (49–98)HBr : (0–65)H ₂ O	»	4.0–16.8	
	Zn _{0.04} Cd _{0.96} Te	»	»	7.0–17.8	
	Zn _{0.2} Cd _{0.8} Te	»	»	5.0–22.5	
4	CdTe	(9–13)HNO ₃ : (78–91)HBr : (0–9)40C ₆ H ₈ O ₇	84	8–36	[118]
	Cd _(1-x) Zn _x Te	»	»	6–36	
5	CdTe	75(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ + HBr	»	~7.0	[120]
	CdTe : Sn	»	»	6.5–6.7	
6	CdTe	(5–15)H ₂ O ₂ : (85–95)HI : (0–55)C ₆ H ₈ O ₇ /этиленгликоль	»	2.8–23.5	[36]

достигается при использовании полунормального раствора азотной кислоты в сочетании с алмазными микропорошками АСМ 3/2, АСМ 1/0 [121].

В отличие от травителей, используемых для выявления тонкой структуры кристалла ZnSe, реагенты, применяемые при полировании поликристаллических сцинтилляторов, не должны взаимодействовать с материалом в местах дефектов быстрее, чем со всей остальной поверхностью. Это связано с тем, что в отличие от монокристалла, поликристалл имеет специфические дефекты структуры, травление в которых происходит быстрее, чем в участках без дефектов. Поэтому при неправильном подборе травителя или его концентрации при проведении х.м.п. поликристаллического материала будет наблюдаться существенное растравливание границ зерен, и поверхность, в результате чего поверхность имеет структуру “апельсиновой корки”.

Результаты исследований по подбору оптимального состава химически активного компонента с целью интенсифицировать процесс х.м.п.-обработки приведены в [122]. В цитируемой работе исследованы скорости взаимодействия полированной поверхности поликристаллического ZnSe с растворами HNO₃, KMnO₄ + H₂O + H₂SO₄, HCl, H₂SO₄.

Для проведения экспериментов использовали диски Ø20 × 5 мм из высокочистого поликристаллического ZnSe, полученного методом химического осаждения из газовой фазы [123]. Полирование осуществляли на пеко-канифольном полировальнике с использованием алмазных микропорошков АСМ 2/1 и 1/0 с величиной зерен 2 и 1 мкм соответственно. В результате исследований установлено, что наиболее перспективными для про-

цесса х.м.п. являются растворы азотной кислоты низких концентраций, а также смесь KMnO₄ + H₂SO₄ (N ≤ 1).

3.3. “Мертвый слой” вблизи поверхности сцинтилляторов

Термин “мертвый слой” (м.с.) широко используется в технике применительно к функциональным материалам и обычно подразумевает отсутствие полезного сигнала от поверхностных слоев активного элемента [124, 125]. Существующие точки зрения на природу м.с. так или иначе связывают его происхождение с гигроскопичностью кристаллов.

Факт снижения сцинтилляционной эффективности η для фотонов низких энергий в гигроскопичных кристаллах NaI:Tl обнаружен достаточно давно [126]. Авторы цитируемой работы изучили влияние различных способов обработки входной для излучений поверхности на спад фотонного отклика в области низких энергий. Установлено, что наилучшая линейность отклика достигается при использовании входной поверхности в виде зеркального скола. Полирование с использованием спирта и, особенно на воде, приводит к резкому снижению η для фотонов с энергией 5.9 кэВ. Достаточным условием для резкого снижения η является наличие остаточной влаги в виде адсорбированных монослоев на поверхности кристалла.

По мнению автора [6] причиной снижения удельного светового выхода L/E может быть отток носителей заряда из кристалла на поверхность, где их рекомбинация стимулирует проте-

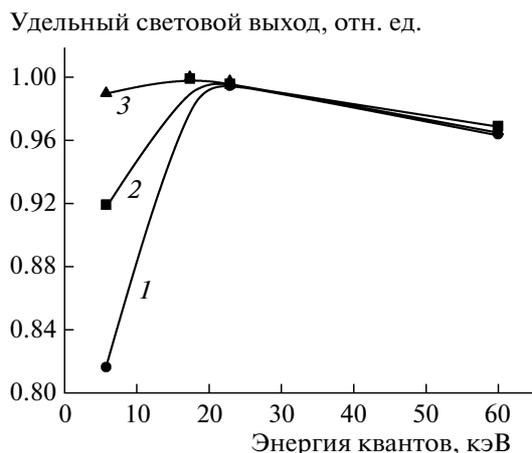


Рис. 4. Зависимость удельного светового выхода от энергии квантов для кристаллов NaI:Tl [128]: 1 – традиционный способ полировки; 2 – полировка с применением кремнийорганических жидкостей; 3 – зеркальный скол.

вание радиационно-химических реакций. На основании особенностей NaI:Tl-сцинтиллятора, а именно, высокой эффективности тех же реакций при термической стимуляции, дано объяснение способу восстановления сцинтилляционной эффективности посредством низкотемпературного отжига [6, 127]. Снижение количества адсорбированной влаги в приповерхностном слое кристаллов NaI:Tl может быть достигнуто методом глубокой шлифовки-полировки с применением кремнийорганических жидкостей и ультрадисперсных полировальных порошков [94, 128].

На рис. 4 приведен фотонный отклик кристаллов при различных способах обработки. Видно, что применение кремнийорганических жидкостей способно снизить остаточное содержание влаги в поверхностном слое, и затрудняя адсорбцию влаги, можно увеличить удельный световой выход L/E для квантов с энергией $E = 5.9$ кэВ в 2 раза.

В отличие от NaI:Tl, в кристаллах CsI:Na формирование м.с. растянуто во времени и происходит в две стадии: 1) сразу после механической обработки вблизи поверхности кристаллов CsI:Na образуется слой с повышенным удельным выходом сцинтилляции; 2) со временем он трансформируется в м.с. [52, 129, 130]. В указанных работах предложен механизм формирования м.с., который предполагает распад пересыщенного раствора собственных точечных дефектов на первой стадии и распад активаторной системы на второй.

Сказанное выше о кристаллах CsI:Na справедливо и для CsI:Tl за некоторыми исключениями. Твердый раствор активатора в монокристаллах CsI:Tl не распадается при оптимальном содержании Tl. Как следствие этого, м.с. вблизи поверх-

ности кристаллов CsI:Tl не обнаруживается на глубинах, превышающих доли микрона. Однако для кристаллов с низкой концентрацией активатора эффект возрастания удельного выхода сцинтилляции проявляется и ярче всего как нестабильность отношения α/γ [131]. Кинетика деградации α -выхода кристаллов CsI не зависит от влажности воздуха, хотя именно влажность воздуха определяет уровень, до которого происходит падение светового выхода на первой стадии образования м.с. [132].

4. РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Анализ современных технологий полирования неорганических кристаллических материалов свидетельствует, что основным недостатком механического полирования является наличие дефектного поверхностного слоя, химического полирования – низкая точность при создании заданных геометрических характеристик поверхности, недостаточно высокая воспроизводимость результатов и экологически грязное производство. Недостатком х.м.п. является наличие некоторых дефектов на поверхности и недостаточно высокая экологическая чистота технологического процесса.

Наличие неоднородностей в приповерхностном слое оптических и сцинтилляционных материалов, микрозагрязнений, оставшихся после указанных способов обработки, является одной из причин ухудшения характеристик и снижения их стабильности со временем. В некоторых случаях структурные несовершенства, внесенные в кристаллическую решетку щ.г.к. механическим воздействием, можно устранить в комбинациях с химической обработкой [133] или отжигом [4, 134]. Возможность достижения требуемых свойств поверхности оксидных кристаллов показана в [1, 2], а х.с. – в [34, 35, 135].

Более широкие возможности улучшать эксплуатационные свойства материалов, включая изменение структуры поверхностных слоев, дают радиационные технологии [136, 137]. Современные радиационные технологии используют тепловую, кинетическую, электрическую и магнитную составляющие энергии и различные способы ее подвода к мишени. Модифицирующее действие может быть осуществлено за счет быстрого нагрева и охлаждения, имплантации, распыления, испарения, плазмообразования, дефектообразования, химического взаимодействия, осаждения и эпитаксии, ионного перемешивания, термической и радиационно-стимулированной диффузии, термических и структурных напряжений, ударно-волнового воздействия из-за газодинамического разлета плазмы и пара с поверхности материала. При этом происходят различные структурно-фазовые изменения, включая изменение параметра кристаллической решетки, разворот плоскостей, дисперги-

рование микроструктуры, упорядочение, массоперенос в приповерхностном слое и объеме.

Основным фактором, улучшающим структуру поверхности кристаллов с помощью ионного или радиационного отжига, является процесс рекристаллизации н.с., сопровождающийся снятием внутренних напряжений вокруг дефектов, внешних механической обработкой.

Плазмохимическое или ионное травление является наиболее перспективным методом очистки поверхности полупроводниковых кристаллов ZnSe [138].

Перспективным методом очистки и создания микрорельефа на поверхности активных и оптических элементов детекторов является лазерная обработка их поверхности [139–143]. Предложенный в [140] лазерный способ позволяет обрабатывать материалы, прозрачные для лазерного излучения, в том числе и такие, как ZnSe и NaCl с высокой оптической чистотой поверхности и высокой степенью точности ее геометрии. Способы с использованием концентрированных потоков энергии лазерного излучения, потоков электронов, ионов плазмы позволяют получать сетки и решетки, прозрачные и отражающие с точностью до 1.0 мкм, в которых расстояние между разрезами 0.3–1.0 мкм [143].

При выборе способа обработки для достижения заданных требований к состоянию поверхности необходимо учитывать экономическую целесообразность [139]. Важно отметить, что радиационные технологии могут найти промышленное применение в том случае, если будут обладать максимальной производительностью при заданных параметрах, минимальной энергоемкостью, будут экологически безопасны.

5. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Развитие современного приборостроения определяется созданием нового уровня функциональных возможностей и, соответственно, повышением требований к состоянию шероховатости ($R_a \leq 0.2$ нм, класс оптической чистоты Р 0-10, Р 0-20, высокая отражательная способность и высокая точность формы оптических элементов [91]). Эталонном считается полированная поверхность, на которой отступление от идеальной поверхности доведено до 1/200 доли световой волны, т.е. ~2 нм. Для получения такой поверхности необходимо применение наноразмерных порошковых материалов. В связи с этим приоритетным является направление исследования условий формирования нанорельефа поверхности.

5.1. Формирование нанорельефа поверхности кристаллических материалов

Первые попытки применения нанодисперсных алмазов, несмотря на кажущуюся очевидность, не привели к их использованию в промышленном масштабе. Обусловлено это тем, что при эмпирическом подходе не учитывались физико-механические процессы, происходящие при контакте нанокристаллических частиц с поверхностью твердых тел. Кроме того, экспериментальные подходы опирались на принцип механического полирования, когда более твердая частица минимального размера воздействует на менее твердый материал, без учета коллоидно-химических представлений, являющихся одной из основ х.м.п. Долгое время оставалось неопределенным, какое свойство твердых частиц ответственно за образование поверхности, совершенной в геометрическом (минимальная шероховатость) и структурном (отсутствие микроцарапин) отношении [75]. Ответы на главные вопросы современного полирования даны в работах [38, 75, 144, 145].

Глубокий анализ результатов полирования поверхности 23 материалов (различных по химическому составу, структуре, твердости, реакционной способности, в том числе и полупроводниковых ZnSe и CdS) суспензиями нанодисперсных алмазов (н.д.а.) детонационного синтеза различных производителей приведен в [75]. Сравнение шероховатости рельефа поверхностей кристаллов, полированных суспензиями н.д.а., алмазными синтетическими порошками (АСМ 1/0, 0.25/0, 0.1/0) и аморфным коллоидным кремнеземом, позволило выявить ряд особенностей воздействия стабильных суспензий н.д.а., а именно: эффект полирования, эффект царапания, эффект пластического течения поверхностных слоев, эффект х.м.п. и эффект влияния агрегатного состояния твердых частиц.

Установлено, что полирование н.д.а. сопровождается царапанием, т.е. является механическим и может быть нивелировано введением в суспензию соответствующих травителей. В основе экономической эффективности использования н.д.а. лежит достижение более низкой себестоимости их получения по сравнению с себестоимостью синтетических микроалмазов и увеличение объема выпуска до нескольких тонн в год. Установлено, что только использование наноразмерных аморфных частиц SiO_2 не вносит деформаций в поверхностный слой материалов.

Сравнение свойств поверхности полупроводниковых кристаллов, полированных композициями на основе наноразмерных аморфных оксидных и поликристаллических алмазных частиц детонационного синтеза, показало, что не нанометрический размер, а агрегатное состояние твердых частиц играет определяющую роль в получении поверх-

ности без царапин [38]. В указанной работе показано, что структурное совершенство поверхности полупроводниковых кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ при механической обработке, которое достигается постепенным уменьшением размера абразивных частиц, обуславливает изменение формообразования в поверхностном слое от хрупкого разрушения к хрупко-пластическому, преимущественно пластическому, далее к упруго-пластическому, и в предельном случае — к упругому разрушению. Использование микрогетерогенных и аморфных коллоидных частиц в присутствии химической среды приводит к механохимическому, химико-механическому или химическому разрушению, в зависимости от соотношения и особенностей проявления химических и механических факторов.

Роль химических факторов в процессе х.м.п. полупроводниковых кристаллов установлена в [144]. Из цитируемой работы следует, что воздействие воды, вязких компонентов или их смеси на разных полировальниках не вызывает съема практически у всех материалов и не выравнивает рельеф (коррозионный износ). Скорость съема различных материалов при оптимальных режимах х.м.п. в 10%-ных водных дисперсиях А-380 (300) очень мала. Для некоторых кристаллов скорость съема увеличивается с ростом концентрации травителя, в частности, для кристаллов CdS — в HCl, а Si — в растворах сильных органических щелочей. Х.м.п. полупроводниковых кристаллов аморфными сферическими частицами, диспергированными в травителях — это преимущественно химический процесс.

Роль механических факторов в х.м.п.-процессах нанополитирования полупроводниковых кристаллов ZnSe, CdS и др. рассмотрена в [145]. Как следует из данной работы, воздействие водных (1–13%) дисперсий аморфного SiO_2 на поверхность ZnSe и CdS не вызывает заметного съема и не выравнивает рельеф. Воздействие частиц (100–250 нм) н.д.а. в 1–2%-ных водных суспензиях вызывает в локальных областях кристаллов процесс микро-(нано-)пластического течения с одновременным нанополитированием в режимах механического полирования.

Увеличение размера аморфных частиц SiO_2 от 5 до 100–300 нм в оптимальных составах и режимах х.м.п. не сказывается на обрабатываемых поверхностях ZnSe и CdS. Нанометрические поликристаллические частицы дисперсного алмаза вызывают процессы упруго-микро-(нано-)пластической деформации, распространяющейся в глубь кристалла на несколько постоянных решетки. Воздействие аморфных сферических частиц SiO_2 локализовано по глубине, равной толщине поверхностных оксидных соединений полупроводника и не вызывает микро-(нано-)упругопластическую деформацию.

Универсальность и эффективность х.м.п. базируются на физико-химическом принципе одновременной локализации воздействия механических и химических факторов в наномасштабной приповерхностной области кристаллов при равных по порядку величин размерах твердых частиц и толщины образующихся поверхностных соединений размерами 2–5 нм [38].

При проведении х.м.п. имеют место две основные проблемы — на поверхности, как правило, остаются частицы суспензии, и образуется оксидный слой. Эти проблемы решаются путем добавления п.а.в. [59, 146, 147]. Из данных [147] следует, что добавление к суспензии в качестве п.а.в. гидроксида тетраметиламмония или тетрабутиламмония делает поверхность гидрофобной, и на свежеполитированной поверхности практически не остается частиц суспензии, а те, что остаются, устраняются простой промывкой.

5.2. Особенности обработки поверхности монокристаллов при наращивании эпитаксиальных структур

Получение высокочистых поверхностей, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу, особенно важно для полупроводниковых скантлляторов при наращивании эпитаксиальных структур.

При ориентированном наращивании эпитаксиальных структур, структура новой фазы в значительной степени зависит от состояния приповерхностного слоя подложки. При подготовке монокристаллических пластин необходимо руководствоваться следующими положениями: структура приповерхностного слоя должна совпадать со структурой объемной части пластины; шероховатость поверхности должна быть минимальной; недопустимо загрязнение поверхности.

Результаты исследований влияния различных способов обработки на состояние поверхности кристаллов CdTe и $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ представлены в [59]. Учитывая особенности механических свойств этих кристаллов и высокие требования структурного совершенства кристаллических подложек, все операции по шлифованию, механическому полированию и х.м.п. проводили на настольном полировальном станке В1М3.105.00Сп. Скорость вращения шлифовальников менялась в пределах 8–20 оборотов/мин при различных скоростях подачи эмульсии.

Для уменьшения глубины дефектного слоя обработку пластин проводили: травителем, содержащим 8%-ный раствор брома в метаноле; травителем на основе бихромата калия; х.м.п. щелочным раствором коллоидного кремнезема. Исследования поверхности методом электронной оже-спектроскопии показали наличие в приповерхностном слое составных частей травителя. Метод х.м.п. щелоч-

ным раствором модифицированного кремнезема позволяет получить дефектный слой минимальной толщины (7 нм) и минимально загрязненную поверхность с составом, близким к стехиометрическому.

В процессе отработки х.м.п. установлено, что качество поверхности зависит от ряда показателей: скорости вращения планшайбы; температуры окружающей среды, скорости подачи эмульсии. Оптимальным является время обработки 25 мин при скорости вращения планшайбы 8 оборотов/мин, температуре окружающей среды 25°C и частоте подачи травильной суспензии 40–45 капель/мин.

Преимуществом х.м.п. является получение поверхности свободной от локальных микроненодородностей, что наблюдается при химическом полировании. Кроме того, этот метод исключает нарушение плоскопараллельности пластин. Таким образом, в процессе проведения исследований установлено, что х.м.п. поверхности кристаллов CdTe и $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ композициями на основе щелочного раствора коллоидного кремнезема в наибольшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к поверхности при изготовлении фотодиодов.

Для получения интегральных детекторов используют метод эпитаксиального роста, включающий транспортные реакции с повторной возгонкой в открытой системе в восстановительной атмосфере, путем последовательного наращивания слоев ZnTe и CdSe на сцинтилляционный кристалл ZnSe, легированный Te, Cd или O, ориентированный в направлении [110]. Комплекс мер по оптимизации параметров обработки активированных кристаллов ZnSe, включающий их механическое полирование с последовательным уменьшением размера абразивных частиц и с последующим химическим полированием путем жидкофазного травления, обеспечил возможность изготовления интегральных детекторов с высокими выходными и функциональными характеристиками [34].

Детекторы ZnSe(Cd,Te)/ZnTe имеют рентгеночувствительность до $50 \text{ нА} \cdot \text{мин} / \text{Р} \cdot \text{см}^2$. Они имеют линейную зависимость выходного сигнала в широкой области изменения дозы рентгеновского излучения с энергиями $E_x = 8\text{--}150 \text{ кэВ}$. Уровень их послесвечения составляет $\leq 0.05\%$ через 20 мс. Дозиметрические характеристики детектора ZnSe(Cd,Te)/ZnTe-CdSe линейны в пределах 5–6 порядков величины. Рентгеночувствительность детектора ZnSe(Cd,Te)/ZnTe-CdSe значительно выше по сравнению с таковой детекторов “сцинтиллятор–Si–фотодиод” и может достигать $180\text{--}200 \text{ нА} \cdot \text{мин} / \text{Р} \cdot \text{см}^2$.

6. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ИХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Многообразие применений сцинтилляционной техники обуславливает множество различных требований, предъявляемых к состоянию поверхности сцинтилляторов. Выбор способа обработки поверхности сцинтиллятора в значительной степени зависит от его назначения и условий эксплуатации.

6.1. Сцинтилляционные модули для электромагнитных калориметров

Существенной частью почти всех больших многофункциональных физических установок являются электромагнитные калориметры. Тяжелая радиационная обстановка предъявляет жесткие требования к надежности и долговременной стабильности таких детекторов. Сложность конструкции калориметров, состоящих из большого числа (до 10000) независимо функционирующих каналов, трудности с калибровкой и высокая стоимость приборов делают невозможной замену прибора или его сколько-нибудь серьезный и частый ремонт [148].

Традиционные сцинтилляторы на основе щ.г.к. широко используются для компоновки сложных модульных систем благодаря их высокому световому выходу. Размеры и форма сцинтилляционных модулей определяется задачами экспериментов физики высоких энергий. Многообразие модулей можно объединить в две целевые группы в соответствии с решаемыми ими задачами геометрической связи и достижения наиболее высокого эффективного телесного угла: 1) модули в форме усеченных пирамид, основанием которых являются трех-, пяти- или шестиугольники, 2) модули в форме призм. В качестве примера на рис. 5 приведен чертеж усеченной шестигранной пирамиды типа HEX A на основе кристалла CsI.

Главными требованиями, предъявляемыми к сцинтилляционным модулям, являются: точность геометрической формы; минимальное отклонение линейных и угловых размеров от заданной геометрии; высокий световой выход; его однородность вдоль длины детектора для достижения хорошего энергетического разрешения; устойчивость сцинтилляционных характеристик в процессе эксплуатации. Для чистых кристаллов CsI, наряду с указанными требованиями, важными требованиями являются: высокий световой выход быстрого компонента сцинтилляции и высокое значение параметра F/T (отношение светового выхода за первые 100 нс к суммарному за 1000 нс). Чистые кристаллы CsI отличаются от активированных

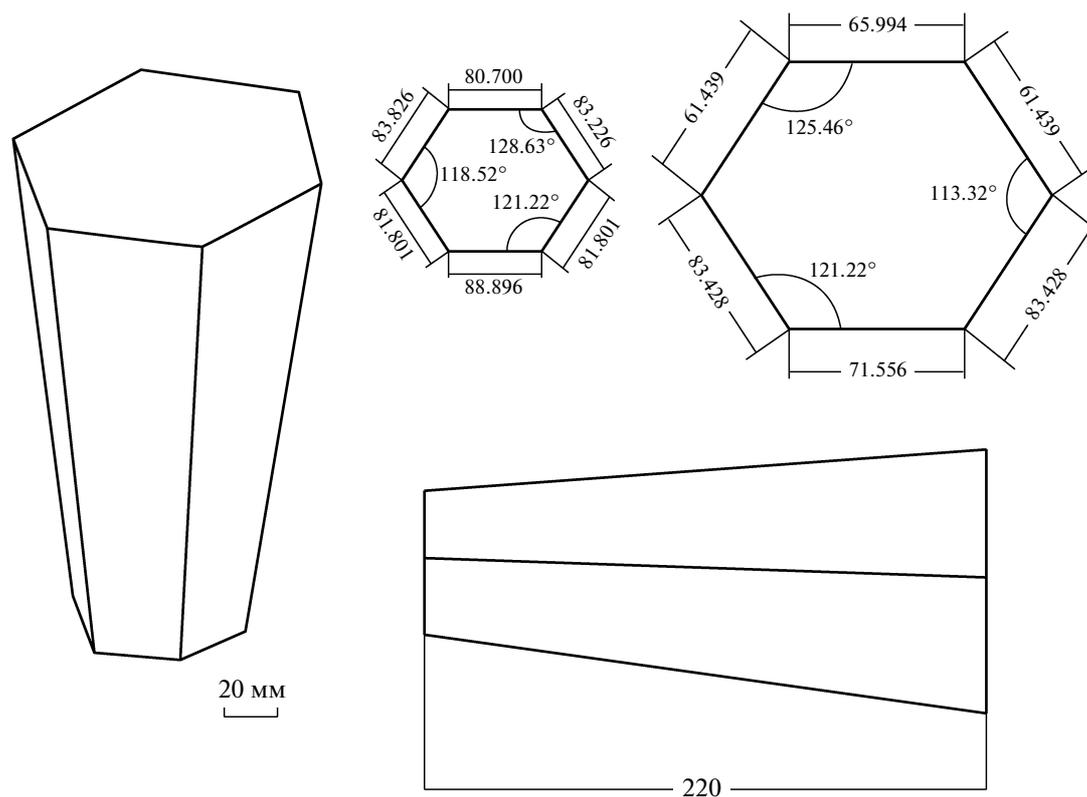


Рис. 5. Чертеж усеченной шестигранной пирамиды типа HEX A на основе кристалла CsI.

кристаллов существенно более высоким быстродействием и радиационной стойкостью. Это позволяет использовать их для регистрации сильных потоков высокоэнергетических частиц.

Изготовление сцинтилляционных модулей представляет собой сложную техническую задачу. Для обработки поверхности кристаллов CsI используют метод глубокой шлифовки — полировки с последовательным уменьшением размера абразивных частиц до ультрадисперсных [45]. Шлифовку кристаллов осуществляют составами, содержащими этиленгликоль и электрокорундовые порошки с последовательным уменьшением размера зерна абразива от 20 до 3 мкм.

Для грубой полировки поверхности кристаллов используют состав, содержащий этиленгликоль и оксид алюминия с размером зерна 0.3 мкм, а для финишной полировки — состав, содержащий олигоорганосилоксан, тетраэтоксисилан, этиловый спирт и ультрадисперсный порошок диоксида кремния, полученный золь-гель-методом.

Установлено, что такой способ обработки поверхности кристаллов CsI:Tl размерами $20 \times 15 \times 15$ мм обеспечивает нелинейность их светового выхода по энергии α -частиц $< 6\%$, энергетическое разрешение $< 4.2\%$, стабильность во времени спектрометрических характеристик. Исследования проводились для двух энергий α -частиц ^{239}Pu :

$E_1 = 5$ МэВ и $E_2 = 2$ МэВ. В качестве фотоприемника использовался фотоэлектронный умножитель R1307 (Hamamatsu).

Положительный эффект применения кремний-органических жидкостей обусловлен их уникальным комплексом разнообразных свойств [149]. Благодаря низкому поверхностному натяжению олигоорганосилоксанов (18–26 мН/м) получаем хорошую растекаемость на различных поверхностях и способность проявлять водоотталкивающие свойства [150–152]. Разработанный полировальный состав с использованием в качестве с.о.ж. олигодиметилсилоксана или олигометилсилоксана с кремнийгидридными группами и полировальных порошков оксидов металлов с нанометровыми размерами обеспечивают неоднородность светового выхода до 3.2–3.6% вдоль оси сцинтилляторов CsI:Tl с основанием 50×50 мм и высотой 320 мм, а энергетическое разрешение модулей CsI:Na с основанием 50×50 мм и высотой 500 мм — на уровне 6.1–6.4% [153]. Измерения сцинтилляционных характеристик проводили с помощью коллимированного источника ^{22}Na и фотоумножителя R669 (Hamamatsu) ($\lambda = 600$ нм) с шагом 20 мм.

Для сцинтилляторов сложных форм особенно важным является подбор условий светособирания (т.е. управление транспортным фактором).

В этих случаях на первый план выдвигается задача подбора условий светособирания для различных мест возникновения сцинтилляций. Такую задачу удастся решить путем избирательной обработки поверхности сцинтиллятора. Для матированных участков наблюдается увеличение коэффициента светособирания, что и используется для улучшения однородности светового выхода сцинтилляционных модулей.

Однако, как было отмечено ранее (см. п. 3.1.) механическая обработка кристаллов CsI ведет к их деформации. Процессы релаксации напряженного состояния кристаллов приводят к тому, что сформированные характеристики детекторов приобретают не прогнозируемые величины и поведение [47].

Возможность улучшения качества матированной поверхности кристаллов продемонстрирована в [154]. Для корректировки сцинтилляционных характеристик кристаллов CsI:Tl размерами $30 \times 30 \times 380$ мм авторами использованы абразивные полимерные пленочные материалы, содержащие алмазные порошки с размером частиц от 300 нм до 1 мкм, которые обеспечивают стабильность матированной поверхности и позволяют достичь низких значений неоднородности светового выхода — $<2\%$. Значительное улучшение характеристик сцинтилляторов сложных геометрических форм и повышение их стабильности при воздействии повышенных климатических и радиационных нагрузок достигается за счет применения тонкопленочных кремнийорганических спектросмещающих покрытий (15 ± 5) мкм [155, 156, 158, 159].

На основе полиметилфенилсилоксанового лака и органических люминесцентных добавок для кристаллов CsI разработаны спектросмещающие защитные покрытия (с.с.з.п.), которые конвертируют люминесценцию кристаллов CsI с длиной волны $\lambda_1 = 310$ нм в область $\lambda_2 = 400\text{--}450$ нм [155]. Результаты измерений светового выхода быстрой компоненты L и отношения F/T для усеченных гексагональных пирамид CsI высотой 220 мм типа HEX A и HEX C с нанесением с.с.з.п., используемых в эксперименте РИВЕТА, представлены в табл. 10. Величина отношения F/T измерялась однофотонным методом (метод задержанных совпадений) [157] при возбуждении сцинтилляций в кристаллах аннигиляционными γ -квантами от радиоактивного источника ^{22}Na . Фотоприемником в стоповом канале служил фотоумножитель 9822 QKB. В качестве светоотражающей оболочки использовалась пленка Tetratex. (Полные названия люминесцентных добавок и положения максимума их спектров люминесценции приведены в *Приложении 2*).

Из данных таблицы видно, что при нанесении покрытий световой выход быстрой компоненты

свечения повышается на 60–80%, благодаря этому отношение F/T улучшается на 5–8%. Спектросмещающее покрытие наносилось на все поверхности пирамид за исключением выходного окна. В этом случае прямой свет, т.е. та доля квантов вспышки, которая достигает фотокатода по кратчайшему пути, остается без изменений.

Эффект конвертирования наблюдается только для непрямого света, т.е. для квантов, претерпевших многократные внутренние отражения [158]. В этом случае три фактора увеличивают выход непрямого света: лучшее согласование спектров конвертированных фотонов с чувствительностью фотокатода; меньший коэффициент преломления для конвертированного света (т.е. увеличение выходной апертуры); лучшая прозрачность кристалла CsI в области 420 нм.

Улучшение сцинтилляционных характеристик модулей CsI за счет нанесения на их поверхность с.с.з.п. позволило улучшить энергетическое разрешение сборки в эксперименте РИВЕТА (Институт Пауля Шеррера, Швейцария). В частности при регистрации позитронов с энергией 70 МэВ энергетическое разрешение калориметра, содержащего 240 модулей CsI с нанесенным с.с.з.п., улучшилось до 5% [159]. При этом нанесение с.с.з.п., обладающих гидрофобными свойствами, на поверхность сцинтилляционных модулей обеспечивает не только устойчивость сцинтилляционных характеристик при воздействии климатических факторов, но и минимизирует изменение сцинтилляционных характеристик (L и F/T) после облучения дозой 100 krad (^{60}Co) [155].

Для кристаллов CsI:Tl на основе полиметилфенилсилоксанового лака и органических люминесцентных добавок разработаны с.с.з.п., которые конвертируют коротковолновую полосу их люминесценции с длиной волны $\lambda_1 = 420\text{--}440$ нм в область $\lambda_2 = 500\text{--}560$ нм [155].

На рис. 6 приведены спектры радиолюминесценции кристалла CsI:Tl с концентрацией таллия $C_{\text{Tl}} = 4 \cdot 10^{-2}$ мол. % до и после нанесения с.с.з.п, а также спектры пропускания с.с.з.п. Видно, что длинноволновая полоса поглощения люминесцентной добавки почти совпадает с коротковолновой полосой излучения кристалла. В результате значительная часть свечения в области 400 нм поглощается конвертором и переизлучается в область 500 нм.

Применение с.с.з.п. в длинномерных сцинтилляционных модулях CsI:Tl позволяет эффективно корректировать их осевую неоднородность светового выхода и тем самым управлять важнейшей характеристикой сцинтиллятора — энергетическим разрешением. Сцинтилляционные характеристики детекторов в виде четырехгранных усеченных пирамид высотой 327 мм до и после нанесения с.с.з.п. на все поверхности сцинтилля-

Таблица 10. Световой выход L и отношение F/T для детекторов-модулей CsI до и после нанесения спектросмещающих покрытий [156]

Тип модуля	Тип покрытия	L , отн. ед.	F/T
HEX C	Без покрытия	1.0	0.65
	КО-08 + PPO + POPOP	1.6	0.71
	КО-08 + ТВ-PBD + POPOP	1.7	0.72
	КО-08 + ТВ-PBD + Coum.1	1.8	0.73
	БСП + ТВ-PBD + Coum.1	1.8	0.74
	БСП + ТВ-PBD + POPOP	1.8	0.72
HEX C	Без покрытия	1.0	0.72
	КО-08 + ТВ-PBD + Coum.1	1.8	0.77
	БСП + ТВ-PBD + Coum.1	1.7	0.78
HEX A	Без покрытия	1.0	0.80
	КО-08 + ТВ-PBD + Coum.1	1.5	0.85
HEX A	Без покрытия	1.0	0.68
	КО-08 + ТВ-PBD + TPB	1.8	0.76
	БСП + ТВ-PBD + TPB	1.8	0.76

ционных модулей CsI:Tl, за исключением выходных окон, представлены в табл. 11. (Полные названия люминесцентных добавок и положения максимума их спектров люминесценции приведены в *Приложении 2*).

Для сцинтилляторов, обернутых в один слой отражателя Tyvek, определялся световой выход в процентах к эталону размером $\varnothing 25 \times 25$ мм и неоднородность выхода вдоль оси сцинтиллятора, равная максимальному отклонению L от среднего значения, деленному на средний выход: $u = \Delta L/L$.

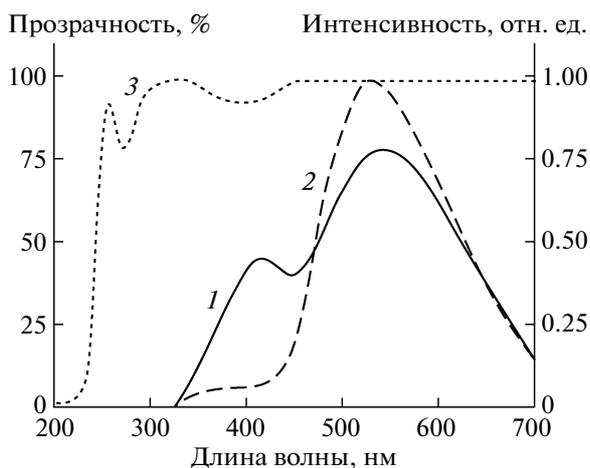


Рис. 6. Спектр радиоломинесценции кристалла CsI:Tl размером $\varnothing 30 \times 5$ мм с концентрацией активатора $C_{Tl} = 4 \cdot 10^{-2}$ мол. % [155]: 1 — до нанесения покрытия; 2 — после нанесения покрытия (КО-08 + sfPOdmaP); 3 — спектр пропускания спектросмещающей пленки

Измерения проводили с использованием фотомножителя R669 и изотопа ^{22}Na .

Как видно из таблицы, даже использование защитного покрытия (лака КО-08) без люминесцентной добавки приводит к некоторому повышению среднего светового выхода пирамиды и к небольшому увеличению неоднородности. Применение с.с.з.п., которые нивелируют естественную шероховатость поверхности и придают ей зеркальный блеск, позволяет повысить прозрачность сцинтиллятора. Аналогичный результат получается при очень качественной полировке поверхностей, т.е. при достижении максимальной степени зеркальности.

Нанесение спектросмещающих покрытий на поверхности сцинтилляционного модуля само по себе уже приводит к заметному выравниванию осевой неоднородности светового выхода без снижения величины среднего выхода. Объяснение этого результата вытекает из данных рис. 6. Спектросмещающее покрытие более эффективно увеличивает измеряемый световой выход тех участков кристалла, где концентрация таллия меньше (выше относительный выход “синей” полосы люминесценции).

Изменением концентрации люминесцентной добавки или изменением толщины с.с.з.п. возможно увеличить либо уменьшить локальный световой выход различных участков детектора. В случае необходимости покрытие легко удалить растворителем. Удаление и повторное нанесение с.с.з.п. не приводит к браку при изготовлении сцинтилляторов с размерами, выходящими за пределы допусков.

Выравнивание световых выходов при помощи спектросмещающих покрытий не отвергает, а дополняет и упрощает стандартные методики, описанные в [48]. При необходимости часть защищенной поверхности пирамиды можно сделать матовой или зачернить. Использование с.с.з.п. в качестве вспомогательной поверхности для комбинированной “доводки” сцинтилляционных детекторов позволяет легко достигать очень высоких значений однородности выхода (не превышающих 1%) без риска нарушить границы допусков по размерам.

Наиболее подходящими по совокупности параметров для электромагнитных калориметров с большой светимостью являются кристаллы вольфрамата свинца [160, 61]. Эти кристаллы используются в качестве детектирующего элемента в экспериментах CMS и ALICE на коллайдере LHC (CERN).

Предложенная в [19] модель, основанная на наличии кластерных дефектов в оксидных кристаллах, хорошо объясняет экспериментальные результаты по их термическому и радиационному окрашиванию. В процессе термического отжига кристаллов или при воздействии на них ионизирующего облучения в кластерных дефектах происходит изменение валентности элементов с переменной валентностью и преобразование их кислородного окружения.

В результате образуются кластерные дефекты с другими оптическими свойствами, которые и определяют окраску оксидных кристаллов. Обнаружено, что облучение вызывает обратное перераспределение электронов в кластерах, в то время как восстановительный отжиг вызывает уход атомов кислорода из кристалла.

Использование этой модели позволило изготавливать сцинтилляторы PWO для проекта ALICE (CERN) практически со 100%-ной воспроизводимостью. Благодаря оптимизации технологии массового производства кристаллов, основанной на этой модели, удалось [162–164] значительно увеличить квантовый выход сцинтилляторов и уменьшить их разброс.

Получены сцинтилляторы высокого оптического качества с заданными свойствами: квантовый выход >10 фотонов/МэВ, неоднородность светового выхода вдоль оси кристалла $<5\%$, оптическое пропускание $>30\%$, 65% и 70% на длине волны 360 нм, 420 нм и 600 нм, соответственно. Также получена опытная партия крупногабаритных кристаллов PWO ($\varnothing 46 \times 250$ мм) для другого эксперимента CERN – CMS [165].

Оптимизация оптической системы детектора проводилась по всем показателям – по форме сцинтилляционного кристалла, по типу его граней (с зеркальным или диффузным отражением), а также по качеству обработки поверхности кристалла. Показатель преломления этих кристаллов

Таблица 11. Характеристики модулей CsI:Тl до и после нанесения спектросмещающих покрытий [156] (L – световой выход по отношению к эталону, u – неоднородность светового выхода, в скобках указаны требования к модулям в эксперименте BaBar [27])

№	Состав покрытия	L , % (>25)	u , % (<5)
1	Без покрытия	34.41	6.04
	КО-08	36.84	9.47
	КО-08 + sfPDdmaP	40.09	4.74
	КО-08 + sfPOdmaP	39.96	4.21
	КО-08 + 1-N-3-fSPP	37.82	4.12
2	Без покрытия	36.64	4.98
	МФ-193	37.41	6.42
	МФ-193 + sfPOdmaP	38.24	4.12
	КО-08 + sfPOdmaP	38.82	4.34
	КО-08 + 4-MNA	3.04	4.34
3	Без покрытия	36.94	4.89
	КО-08	37.82	6.82
	КО-08 + 1-N-3-fsPP	37.24	3.92
	МФ-193 + 1-N-3-fsPP	37.88	3.42
	МФ-193	36.81	6.21
4	Без покрытия	36.81	6.21
	МФ-193	37.82	8.44
	МФ-193 + 4-MNA	38.64	4.34
	КО-08 + 4-MNA	38.22	4.12

способствует распространению света вдоль длинного кристалла, но ограничивает его выходную апертуру.

Ввиду многократного отражения света от боковой поверхности, предшествующего сбору света на фотоприемник, обычно двойное лучепреломление света в кристалле практически не проявляется. Однако оно может повлиять на светосбор в длинных кристаллах, где имеются области с разными ориентациями оптической оси. На границе этих областей свет претерпевает слабое отражение, что ухудшает условия светосбора. Для компенсации неоднородности светового выхода, вызванной свойствами материала PWO и геометрической формой сцинтиллятора, одна из граней каждого кристалла размерами $2.6 \times 2.6 \times 20$ см матируется [166].

6.2. Медицинская диагностическая аппаратура

Неорганические сцинтилляционные кристаллы широко используются в медицинской диагностической аппаратуре: в рентгеновских детекторах для компьютерной томографии, в γ -камерах и других устройствах [1].

6.2.1. Современные рентгенодиагностические сканирующие аппараты. Сканирующие системы с линейкой сцинтилляционных детекторов являются

лучшим решением задачи снижения дозовой нагрузки на пациента при сохранении высокого качества рентгеновского снимка по сравнению с традиционной флюорографией и телеоптикой [167]. Дальнейшее улучшение технических характеристик сканирующих систем рентгенодиагностической аппаратуры обуславливает необходимость повышения рентгеночувствительности детекторов, что может быть достигнуто за счет улучшения качества поверхности сцинтилляционных элементов.

В [168] предложен полировальный состав, обеспечивающий увеличение рентгеночувствительности модульных сборок детекторов, содержащих кристаллические многоэлементные линейки на основе кристаллов CsI:Tl. Размер кристаллической линейки составляет $25.5 \times 4.0 \times 4.0$ мм. Расстояние между элементами (~ 0.3 мм) заполняется отражающим материалом.

После сборки многоэлементной линейки осуществляют полировку торцевой поверхности кристаллических элементов, а это связано с определенными трудностями. При полировке линеек, учитывая малые геометрические размеры сцинтилляционных элементов, исключается возможность применения составов, содержащих компоненты, вызывающие даже незначительное растворение боковой поверхности щ.г.к. или взаимодействие с материалом отражающих элементов.

Решение указанной проблемы достигнуто за счет применения полировального состава на основе полиорганосилоксанового каучука СКТН-МЕД с вязкостью 7 Пуаз и высокодисперсного диоксида кремния. Предложенный состав при оптимальном содержании полировального порошка (2–3 масс. %) обеспечивает рентгеночувствительность на уровне $120 \text{ нА} \cdot \text{мин} / \text{Р} \cdot \text{см}^2$. Измерение рентгеночувствительности модульных детекторов проводили с использованием вольтметра В7-35М и рентгеновского источника ИРИ ($U_a = 100 \text{ кВ}$, $I_a = 1.0 \text{ МА}$).

Для систем визуализации скрытого изображения (томографии и интроскопии) при энергиях до 100 кэВ целесообразно использование в детекторах сцинтилляционных кристаллов на основе х.с. Конструкция модульного 16-канального детектора на основе фотодиода и х.с. представлена на рис. 7.

Комплекс мер по оптимизации параметров детекторов с фотодиодной регистрацией на основе х.с., включающий циклический отжиг кристаллов в разных средах и способ обработки сцинтилляционных элементов и многоканального фотодиода позволил создать серию опытно-промышленных детекторов с улучшенными характеристиками [34, 169]. В указанных работах приведены данные для 16-канальных детекторов производства Hamamatsu S5668 с использованием кристаллов CsI:Tl и де-

текторов 4700 на основе х.с., выпускаемых в НТК “Институт монокристаллов” (Украина, Харьков). Показано, что как по средней рентгеночувствительности, так и по разбросу по каналам, детекторы серии 4700 превосходят детекторы S5668.

6.2.2. Гамма-камеры. Детекторы, предназначенные для γ -камер, отличаются от спектрометрических тем, что, помимо энергетического разрешения, характеризуются еще и пространственным. Пространственное разрешение определяет минимальное расстояние, на котором две вспышки света регистрируются как независимые события. Для достижения хорошего пространственного разрешения необходимы оптические системы, способные равномерно испускать, отражать и рассеивать свет.

Качество детекторов определяется в основном однородностью светового выхода по полю, величиной энергетического разрешения и линейностью [1]. Обеспечение высокого уровня этих характеристик в значительной степени упрощает достижение хорошего пространственного разрешения.

В качестве сцинтилляционного элемента таких детекторов используют кристаллы NaI:Tl в форме пластин большой площади. Однородность светового выхода зависит как от характера распределения активатора, так и от способа обработки поверхности сцинтилляционной пластины. Для плоских детекторов желательна максимальная степень диффузности отраженного света [170]. Диффузно отражающую поверхность получают созданием глубокого рельефного слоя – шлифованием. В качестве абразива используют порошки оксида алюминия с размером зерна 63 мкм, который является оптимальным для обработки торцевых поверхностей сцинтилляторов толщиной 9–12.5 мм.

Для улучшения качества шлифованной поверхности абразивный материал используют в составе с кремнийорганической жидкостью, а для очистки отшлифованной поверхности используют тетраэтоксисилан [171]. Введение в состав смачивающей жидкости олигодиэтилсилоксана ПЭС-3 (5–20 масс. %), способного слегка растворять поверхность NaI:Tl (потеря массы кристалла размерами $1 \times 1 \times 6$ см, погруженного на 10 мин в ПЭС-3, составляет 0.23%), позволяет уменьшить упругие напряжения на стадии шлифовки.

Кроме того, благодаря наличию этильных групп в ПЭС-3, достигается более высокая растворимость смачивающей жидкости в тетраэтоксисилане, что обеспечивает ее более полное удаление с обработанной поверхности на стадии очистки отшлифованных поверхностей. Это приводит к повышению оптической чистоты последней, повышению надежности оптического сочленения сцинтиллятора с выходным окном детектора и улучшению его сцинтилляционных характери-

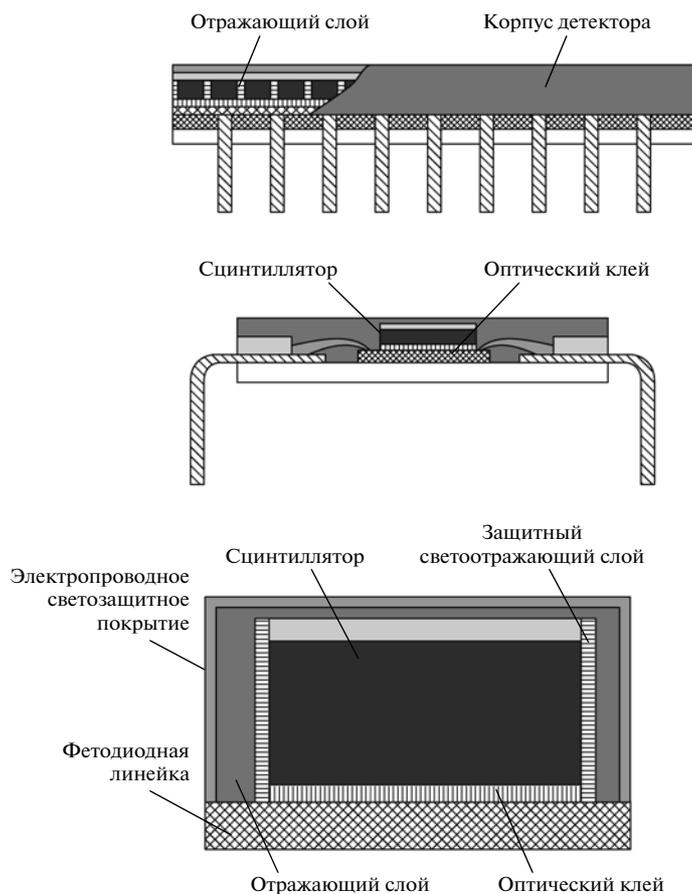


Рис. 7. Конструкция модульного 16-канального детектора на основе фотодиода и х.с.

стик. В частности, использование этого состава для обработки пластин NaI:Tl размерами $593 \times 470 \times 9.5$ мм, предназначенных для γ -камер нового поколения, обеспечивает:

- энергетическое разрешение для 59.6 кэВ (^{241}Am) – 15.78%;
- энергетическое разрешение для 122 кэВ (^{57}Co) – 12.64%;
- неоднородность светового выхода по полю – $\leq 2.85\%$.

Измерение распределения энергетического разрешения по площади выходного окна детектора осуществляли путем соосного и последовательного перемещения ФЭУ-110, установленного на выходном окне, от центра детектора к его периферии. Расстояние между соседними точками измерений не превышало 100 мм, т.е. двух диаметров ФЭУ-110.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа вышеизложенного следует, что наиболее эффективным способом механической обработки неорганических кристаллических материалов с различными физико-механическими

свойствами и структурой является а.м.т. Замена традиционных методов обработки методом а.м.т. дает значительный экономический эффект. Вместе с тем, и после а.м.т. требуется дополнительная финишная обработка.

В настоящее время наблюдается большое разнообразие способов технологических процессов финишной обработки, в частности полирования, с их постоянным изменением и совершенствованием, которые в различной степени оказывают влияние на характеристики сцинтилляционных и оптических элементов детектирующих систем.

Выбор способа улучшения качества обработки прецизионных деталей можно проводить лишь на основе изучения влияния физико-механических свойств обрабатываемого материала и полировальных составов, характеристики и конструкции алмазно-абразивного инструмента, режимных и кинематических параметров процесса обработки на формирование микрорельефа обрабатываемой поверхности. При этом выбор способа обработки определяется геометрическими размерами сцинтиллятора, его назначением, условиями эксплуатации и экономической целесообразностью.

Учитывая низкую химическую устойчивость и высокую растворимость кристаллов CsI в воде, низкие значения предела текучести и микротвердости, для обработки их поверхности х.м.п. в детекторах-модулях сложных геометрических форм используют полировальные составы на основе кремнийорганических жидкостей, обладающих гидрофобными свойствами, и ультрадисперсных порошков оксидов металлов. Значительное улучшение сцинтилляционных характеристик модулей и повышение их устойчивости в процессе эксплуатации достигается за счет применения кремнийорганических спектросмещающих покрытий. Такие покрытия увеличивают световой выход модулей CsI до 80%, а параметр F/T до 8% и минимизируют изменение светового выхода и его неоднородности после облучения. Нанесение тонкопленочного спектросмещающего покрытия на поверхность модулей CsI:Tl позволяет достигать значений осевой неоднородности светового выхода $<1\%$.

Для изготовления многоэлементных сцинтилляционных детекторов, например, для медицинской аппаратуры, обработку поверхности оксидных кристаллов осуществляют химическим травлением. При этом для различных целей необходимо использовать травители, обеспечивающие различные скорости съема материала и шероховатости поверхности.

Развитие современного приборостроения определяется созданием нового уровня функциональных возможностей и, соответственно, повышением требований к состоянию шероховатости ($R_a \leq 0.2$ нм). В связи с этим приоритетным является исследование условий формирования нанорельефа поверхности.

Наиболее перспективными полировальными порошками являются наноразмерные оксиды металлов. Применение полировальных суспензий с использованием наноразмерных частиц позволило значительно улучшить качество поверхности сцинтилляционных элементов и тем самым улучшить эксплуатационные характеристики детекторов, используемых в физике высоких энергий (электромагнитные калориметры), ядерной медицине (диагностическая аппаратура).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

Аббревиатуры, принятые в обзоре:

- а.м.т. — алмазное микроточение,
- а.м.ф. — алмазное микрофрезерование,
- м.с. — “мертвый слой”,
- н.д.а. — нанодисперсные алмазы,
- н.с. — нарушенный слой,
- п.а.в. — поверхностно активные вещества,

- п.и.о.с. — полная интегральная отражательная способность,
- с.о.ж. — смазочно-охлаждающие жидкости,
- с.с.з.п. — спектросмещающие защитные покрытия,
- х.м.п. — химико-механическое полирование,
- х.с. — халькогенидный сцинтиллятор,
- щ.г.к. — щелочно-галоидный кристалл.

Приложение 2.

Полные названия люминесцентных добавок и положения максимумов их спектров люминесценции

- РОРОР — 1,4-ди-2-(5-фенилоксазолил)—бензол, $\lambda_{\text{max. люм}} = 420$ нм;
- ТРВ — тетрафенилбутadiен, $\lambda_{\text{max. люм}} = 450$ нм;
- РРО — 2,5 — дифенилоксазол, $\lambda_{\text{max. люм}} = 360$ нм;
- ТВ-РВД — 2-(4-третбутилфенил)-5-(4-бифенилоксиадиазол)-1, 3, 4, $\lambda_{\text{max. люм}} = 360$ нм;
- Сoum.1 — 7-диэтилоамино-4-метилкумарин, $\lambda_{\text{max. люм}} = 420$ нм;
- КО-08 — полиметилфенилсилоксановый лак;
- БСП — раствор полиметилфенилсилоксанового блок-сополимера лестничного строения;
- МФ-193 — метилфенилсилоксановый лак;
- sfPDdmaP — 2-(4-сульфофторидофенил)-5-(4'-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол, $\lambda_{\text{max. люм.}} = 495$ нм;
- 4-MNA 1-N-3-fsPP — 1-(1-нафтил)-3-(4-фторсуфонилфенил)-5-фенил-2-пиразолин $\lambda_{\text{max. люм.}} = 550$ нм;
- 4-MNA — 4-морфолиннафталевый ангидрид, $\lambda_{\text{max. люм}} = 495$ нм;
- sfPOdmaP — 2-(4-сульфофторидофенил)-5-(4'-диметиламинофенил)-1,3-оксазол, $\lambda_{\text{max. люм.}} = 513$ нм;
- sfPDdmaP — 2-(4-сульфофторидофенил)-5-(4'-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол, $\lambda_{\text{max. люм.}} = 495$ нм;
- 4-MNA 1-N-3-fsPP — 1-(1-нафтил)-3-(4-фторсуфонилфенил)-5-фенил-2-пиразолин $\lambda_{\text{max. люм.}} = 550$ нм;
- sfPOdmaP — 2-(4-сульфофторидофенил)-5-(4'-диметиламинофенил)-1,3-оксазол, $\lambda_{\text{max. люм.}} = 495$ нм;
- 4-MNA — 4-морфолиннафталевый ангидрид, $\lambda_{\text{max. люм}} = 495$ нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: Акта, 2000.
2. Андрющенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П. и др. Кристаллы, сцинтилляторы и детекторы

- ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998.
3. Горилецкий В.И., Гринев Б.В., Заславский Б.Г. и др. Рост кристаллов. Харьков: Акта, 2002.
 4. Гринев Б.В., Семиноженко В.П. Сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений для жестких условий эксплуатации. Харьков: Основа, 1993.
 5. Dorembos P. // International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications (SCINT-2005). The Netherlands, Delft. 2005. P. 132.
 6. Кудин А.М. Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение / Сб. статей. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2007. С. 316.
 7. Globo J., Higgins W.M., Van Loef E.V.D. et al. // Proc. IEEE Trans. Nucl. Sci. Symp. Conf. Rec. San Diego. USA. 2006. V. 4. № 3. P. 1574.
 8. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. Справочное издание. М.: Наука, 1965.
 9. Zaslavsky B.G., Vasetsky S.I., Gres V.Yu. et al. // J. Crystal Growth. 2001. V. 222. № 4. P. 751.
 10. Июдин А.Ф., Богомалов В.В., Свертилов С.И. // ПТЭ. 2009. № 6. С. 16.
 11. Успенский В., Iitis A., Richand D. // Тез. докл. XIII Нац. Конф. по росту кристаллов (НКРК-2008). М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2008. С. 332.
 12. Выпринцев Д.И., Новоселов И.И. // Тез. докл. XII НКРК-2008. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2006. С. 283.
 13. Moszynski M., Kapusta M., Wolski D. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. V. 45. P. 472.
 14. Van Eijk C.W.E. // Nucl. Instrum. and Methods. 1997. V. A392. P. 285.
 15. Викторов Л.В., Скориков В.М., Жуков В.М. // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. С. 2005.
 16. Бондарь В.Г., Мартынов В.П. Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения / Сб. статей. Под ред. Ю.В. Малокина. Харьков: Ин-т монокристаллов 2006. С. 65.
 17. Бондарь В.Г., Сидлецкий О.Ц. Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение / Сб. статей. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2007. С. 209.
 18. Burachas S., Saveliev Yu., Ippolitov M. et al. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 293. P. 62.
 19. Бурачас С.Ф., Васильев А.А., Ипполитов М.С. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1124.
 20. Babiychuk I.P., Baumer V.N., Bondar V.G., Crinyov B.V. // Functional Materials. 2004. V. 11. № 3. P. 579.
 21. Yin Z.W., Xue Z.L. // Proc. Intern Conf. "SCINT 95" / Ed Dorembos P., Van Eijk S.W.E. The Netherlands, Delft. 1995. P. 490.
 22. Бурачас С.Ф., Белогловский С.Я., Елизаров Д.В. и др. // Поверхность. Рентгеновские синхронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С. 5.
 23. Белогловский, С.Я., Бурачас С.Ф., Васильева Н.А. и др. // Тез. Докл. XI НКРК-2004. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2004. С. 342.
 24. Бондарь В.Г., Бурачас С.Ф., Катрунов К.А. и др. Тез. Докл. Межгосударственной конф. "Сцинтилляторы-93". Харьков: Ин-т монокристаллов АН Украины, 1993. Ч. 1. С. 11.
 25. Bondar V., Babiychuk I., Nagornaya L. Патент 71836 України. МПК ⁸G01 T 1/202. // Патентні відомості. 2006. № 12.
 26. Kobayashi M., Ishii M., Melcher C.L. // Nucl. Instrum. and Methods. 1993. V. A335. P. 509.
 27. Ткаченко В.Ф., Ром М.А., Бороденко Ю.А. и др. // Тез. расшир. докл. VIII Всесоюзной конференция по росту кристаллов. Харьков: Ин-т монокристаллов, 1992. Т. 3. Ч. 2. С. 374.
 28. Кухтин Н.Н., Пирогов Е.Н., Рыжиков В.Д. Патент 1784669 РФ. МКИ С30 В33/00 // БИ. 1992. № 48.
 29. Пирогов Е.Н., Бурачас С.Ф., Рыжиков В.Д. Патент 1609211 РФ. МКИ С30 В33/00 // БИ. 1993. № 15.
 30. Burachas C.F., Gerasimckuk L.I., Kukhtina N.N. et al. // Functional Materials. 1996. V. 3. № 3. P. 373.
 31. Vasilliev Yu.V., Akumetshin R.R., Borovlev Yu.A. // Nucl. Instrum. and Methods. 1996. V. A379. № 3. P. 531.
 32. Badawi R.D., Marsden P.K. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1995. V. 46. № 3. P. 709.
 33. He J., Zhu G., Chen D., Dong H. // Proc. Intern. Conf. "SCINT 97" / Ed. Y. Zhiwen et al. Scanghhai, China, 1997. P. 153.
 34. Старжинский Н.Г., Гринев Б.В., Гальчинецкий Л.П., Рыжиков В.Д. Сцинтилляторы на основе соединенной A¹¹⁸B^{VI}. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2007.
 35. Гринев Б.В., Старжинский Н.Г. Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение / Сб. статей. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2007. С. 77.
 36. Иваницкая В.Г., Томашик З.Ф., Томашик В.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 1 С. 47.
 37. Федоренко О.А., Апрощенко Л.В. // Монокристаллы и техника. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1972. С. 3.
 38. Артемов А.С. // Тез. докл. XI НКРК-2004. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2004. С. 340.
 39. Байдуллаева А., Власов А.И., Мозоль П.Е. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. С. 1422.
 40. Таблицы физических величин: Справочник. // Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
 41. Fosha A.A., Gashin P.A., Pyzhikov V.D., Starzhinskiy N.G. // Inter. J. Inorganic Materials. 2001. № 3. P. 1223.
 42. Fosha A.A., Gashin P.A., Pyzhikov V.D., Starzhinskiy N.G. // Optical Materials. 2002. V. 19. P. 213.
 43. Воронкин Е.Ф., Рыбалко И.А., Галкин С.Н., Рыжиков В.Д. // Тез. докл. XII НКРК-2006. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2006. С. 210.

44. Блистанов А.А., Казанцев С.Г., Кугаенко О.М. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2002. № 33. С. 4; 1428.
45. Выдай Ю.Т., Тарасов В.А., Андриющенко Л.А. и др. // ПТЭ. 2006. № 3. С. 23.
46. Kudin A.M., Sysoeva E.P., Sysoeva E.V. et al. // Nucl. Instrum. and Methods. 2005. V. A537. P. 105.
47. Vavra P.M. // Conf. Record IEEE Nucl. Sci. Symp. 1998. V. 1. P. 525; Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000.
48. BaBar Collaboration // Technical design report. SLAC-R-95-457. 1995.
49. Kilimchuk I.V., Andryuschenko L.A., Grinyov B.V. et al. // Abstracts Intern. Conf. Functional Materials (ICFM-2005). Ukraine, Partenit: Crimea, 2005. P. 245.
50. Тагараджан Р., Урусовская А.А. // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 1. С. 65.
51. Гектин А.В., Ширан Н.В., Серебряный В.Я. и др. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 22. № 5. С. 1061.
52. Кудин А.М., Ананенко А.А., Выдай Ю.Т. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физические радиационные повреждения и радиационные материалы. 2001. № 4. С. 111.
53. Лектин А.В., Ром М.А. // Физика и химия обработки материалов. 1992. № 2. С. 124.
54. Чугай О.Н., Комарь В.К., Пузиков В.М. Модификация физических свойств кристаллов $A^{IV}B^{VI}$ самоупорядочением дефектной структуры: Харьков: ИСМА, 2008.
55. Рогов В.В. Финишная алмазно-абразивная обработка неметаллических деталей. Киев: Наук. думка, 1985.
56. Рогов В.В., Ткач В.Н., Рублев Н.Д. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 3. С. 67.
57. Шульман П.А., Созин Ю.С., Колисниченко Н.Ф., Вишневецкий А.С. Качество поверхности, обработанной алмазами. Киев: Техника, 1972.
58. Филатов Ю.Д., Сидорко В.И., Филатов А.Ю. // Сверхтвердые материалы. 2007. № 6. С. 48.
59. Дремлюженко С.Г. // Науковий вісник ЧНУ. Чернівці: Хімія, 2009. Вип. 473. С. 47.
60. Говорова Р.А., Козлов С.Н., Лукашенко В.И., Чернышов А.А. // Физика и химия монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1981. Вып. 7. С. 118.
61. Захарук З.І., Раренко І.М., Крилюк О.М. // Український хімічний журнал. 2000. Т. 66. № 12. С. 97.
62. Говорова Р.А., Козлов С.Н., Лукашенко В.И., Чернышов А.А. // Физика и химия кристаллов. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1977. С. 55.
63. Рогов В.В., Ветров А.Г. // Тез. докл. Междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности. Славполик-99". Киев: АТМ Украина, 1999. С. 147.
64. Балашов П.Б., Артеменко С.Е., Кононенко С.Г. и др. // Пластические массы. 2003. № 3. С. 13.
65. Молодкин В.Б., Низкова А.И., Олиховский С.И. и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 2002. Т. 24. № 4. С. 521.
66. Барьяхтар В.Г., Гуреев А.Н., Кочелаб В.В. и др. // Металлофизика. 1989. № 3. С. 73.
67. Добровольский Г.Г., Саксеев П.Ю. // Сверхтвердые материалы. 2003. № 2. С. 46.
68. Рогов В.В., Ветров А.Г., Бояринцев А.А. // Ibid. 2003. № 6. С. 85; 31.
69. Filatov Yu. // J. Superhard materials. 2008. P. 75.
70. Филатов Ю.Д., Сидорко В.И., Ковалев С.В. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 3. С. 75.
71. Андриющенко Л.А., Виноград Э.В., Гринев Б.В. и др. // ПТЭ. 1997. № 4. С. 19.
72. Heinrichs U., Blume A., Vumann N. // Nucl. Inst. Meth. A. 2002. V. 486. P. 60.
73. Новіков М.В., Філатов Ю.Д., Сідорко В.І. Патент 55048А Украины. МПК В24 D3/28 // Патентні відомості. 2003. № 3. С. 4.
74. Новіков М.В., Філатов Ю.Д., Сізорко В.І. та ін. Патент 15433 Украины. МПК В24 D3/20 // Патентні відомості. 2006. № 7. С. 4.
75. Артемов А.С. // Физика твердого тела. 2004. Т. 48. № 4. С. 670.
76. Филатов Ю.Д., Сидоренко В.И., Яшук В.П. и др. // Сверхтвердые материалы. 2001. № 5. С. 70.
77. Гото Такаки, Мориясу Хидэтоси. Патент 7022899 В4 Японии. МПК В24 D3/20 // ИСМ. 1998. Вып. 19. № 12. С. 13.
78. Сольский И.М. // Технология и конструирование электронной аппаратуры. 2005. № 6. С. 47.
79. Cardif R.T., Oseaside S.H., Ensinita B.S., Del Mar L.M. Patent 5 723 865 US. МПК G01T 1/202. 1998.
80. Филатов Ю.Д., Сидорко В.И., Филатов А.Ю. и др. // Сверхтвердые материалы. 2009. № 3. С. 68.
81. Рогов В.В., Ткач В.Н., Рублев Н.Д. // Сверхтвердые материалы. 2008. № 3. С. 67.
82. Кондратенко В.С. Патент 2169658 РФ. МПК 7. В24 D3/32, В24D 3/34. 2001.
83. Матвеева П.С., Стрежнев С.А. // Оптико-механич. пром-сть 1990. № 12. С. 53
84. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. // Сверхтвердые материалы. 2002. № 4. С. 8.
85. Барабашкин К.С., Велихов А.И., Комаров В.Ф. и др. // Оптический журнал. 1996. № 9. С. 58.
86. Богатырева Г.П., Волошин М.Н., Шамраева В.С. // Сверхтвердые материалы. 2002. № 4. С. 55.
87. Баранова Г.К., Коваль Ю.И., Сокол В.А. // Оптико-механич. пром-сть. 1988. № 1. С. 41.
88. Veinmann W., Arens J.F. // Nucl. and Methods. 1974. V. 116. P. 283.
89. Котов Ю.А., Саматов О.А. // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 429.
90. Чехомова Л.Ф. // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 342.
91. Рогов В.В. // Сверхтвердые материалы 2009. № 4. С. 74.
92. Королева Л.Ф. // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1255.
93. Андриющенко Л.А., Гринев Б.В., Сотников В.Т. и др. Патент 1746698 РФ. МПК G 01 T 1/ 202. // Бюл. 1994. № 12.

94. Андрющенко Л.А., Гринев Б.В., Литичевский А.М., Удовиченко Л.В. // ПТЭ. 1997. № 1. С. 67.
95. Куклева З.А. // Оптико-механич. пром-сть. 1968. № 5. С. 39.
96. Ettliger M., Hartmann W., Kerner D. Meyer J. Patent 722992 A1 EP. МПК6 С 09С 3/12. 1996.
97. Wood W.P. Patent 5660604 US. МПК 6С 09С1/68. 1997.
98. Carg Ajay K. Patent 9631575 A1 WO. МПК 6С09 К. 54. 1996.
99. Carg Ajay K., Brahmanadam V., Khaund Aru. Патент 3887230 В2 Японии. МПК 8В 24В 37/00 // Б ИСМ. 2008. № 2. С. 27.
100. Michel Georges, Enmahali Mohamed. Patent 2891759A1 Fr. МПК 8В24D 3/34. 2008. // Б ИСМ. № 4. С. 21.
101. Урусовская А.А. // Кристаллография 1963. Вып. 1. Т. 8. С. 75.
102. Торопов Н.А., Удалов Ю.П., Генкин Г.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 335.
103. Googins J., Owens A., Wilkinson E. // Nucl. Instrum. and Methods. 1987. V. A262. P. 544.
104. Лось Е.Б., Куликов Б.А., Куликова Н.В. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 3. С. 454.
105. Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликов Б.А. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 2. С. 267.
106. Лось Е.Б., Куликов Б.А., Куликова Н.В. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 9. С. 1591.
107. Лось Е.Б. Автореф. ... канд. хім. наук. Харків: Нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна. 2003. 22 с.
108. Тарасова Л.С., Скориков В.М. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 464.
109. Shao Y., Meadors K., Silverman R.W. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002. V. 49. № 3. P. 649.
110. Kurarashige K., Gunji A., Katada M. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2004. V. 51. № 3. P. 742.
111. Pichler B.J., Boning G., Rafecas M. // Nucl. Instrum. and Methods. 1993. V. A330. P. 115.
112. Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1994. № 28. С. 3.
113. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1451.
114. Galkina O.S., Grebenyuk N.N., Dobrotvorskaya M.V. et al. // Functional Materials. 2001. V. 8. № 2. P. 392.
115. Томашик З.Ф., Окровка Г.М., Томашик В.Н. // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 793.
116. Томашик В.Н., Панчук О.О., Сава А.А., Томашик З.Ф. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 9. С. 1241.
117. Иваницкая В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.И. и др. // Вопросы химии и химической технологии. 2006. № 3. С. 15.
118. Томашик З.Ф., Иваницкая В.Г., Томашик В.Н. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1705.
119. Гнатів І.І., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Сратійчук І.Б. // Фізика і хімія твердого тіла. 2008. Т. 9. С. 357.
120. Чухненко П.С., Іваницька В.Г., Томашик З.Ф. та ін. // Наук. вісник ЧНУ. Чернівці: Хімія. 2009. Вип. 473. С. 43.
121. Куклева З.А., Кожухова В.Т., Тихомиров Г.Т. // Оптико-механич. пром-сть. 1982. № 5. С. 35.
122. Гаврищук Е.М., Волкова Е.Ю., Тимофеев О.В. и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 6. С. 659.
123. Девярых Г.Г., Коршуков И.А., Гаврищук Е.М. и др. // Высокочистые вещества. 1993. № 33. С. 16.
124. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971.
125. Розенберг Г.Х., Выдай Ю.Т., Птицын Г.В., Чайковский Э.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 11. С. 2365.
126. Kaizer W.C., Baiker S.I., Mac Kay A.J., Sherman I.S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1962. V. NS-9. № 3. P. 22.
127. Выдай Ю.Т., Загарий Л.Б., Цирлин Ю.А. // ПТЭ. 1990. № 2. С. 74.
128. Andryuschenko L.A., Grinyov B.V., Tarasov V.A. et al. // Functional Materials. 2006. V. 13. № 3. P. 534.
129. Выдай Ю.Т., Гресь В.Ю., Кудин А.М. и др. // Тез. докл. Междунар. конф. "SCINT-2000". Россия, Екатеринбург. 2000. С. 31.
130. Кудін О.М., Андрющенко Л.А., Гресь В.Ю. и др. Тез. доповідей X міжнародного семінару з фізики та хімії твердого тіла "ISPCS". Львів. 8–9 червня. 2004. С. 21.
131. Kudin A.M., Grinyov B.V., Gres' V.Yu. // Functional Materials. 2002. V. 19. № 4. P. 577.
132. Kudin A.M., Andryuschenko L.A., Grinyov B.V., Gres' V.Yu. et al. // Book of Abstract Nucl. Sci. Symp. Intern. Conf. "Instrumentation and Measurement Technology". Italy. Como. 2004. P. 19.
133. Ковалев В.И., Файзулов В.С. // Квантовая электрон. 1977. Т. 4. № 33. С. 587.
134. Баранова Г.К., Горбунов А.В., Коваль Ю.И. // Оптико-механическая пром-сть. 1988. № 2. С. 45.
135. Рыжиков В.Д., Гаврюшин В.И., Казлаускас А., Рачюкайтис Г. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. № 5. С. 841.
136. Калинин Б.А. // Тез. докл. X междунар. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. 1999. Томск: Томский политехнич. ун-т. С. 176.
137. Калинин Б.А. // Изв. Томского политехнич. ун-та. 2000. Т. 303. № 2. С. 46.
138. Переверганов В.А., Добровольский Ю.Г., Попов В.М. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2010. № 3 (86). С. 17.
139. Осинский В.Н., Гончаренко Т.И., Ляхова Н.Н. // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1. № 1. С. 94.
140. Казакбаева З.М., Кутанов А.А., Снимщиков И.А., Югай А.Г. // Межвузовский сборник трудов. Екатеринбург: УТГУ. 1998. Вып. 3. С. 38.
141. Тарасов Л.В. Лазеры, действительность, надежность. М.: Наука, 1985.
142. Семенов С.К., Охрименко Д.Б. // Патент № 211 8925 РФ. МПК С1 ВК 23 К26/02, ВК 23 К26/18. 1998.

143. Бочок В.В., Бутко М.Б., Ващенко В.А. и др. Специальні методи обробки оптичного скла. Техніка, технологія, економіка. Чернівці.: ЧОТУ, 2002.
144. Артемов А.С., Рузавин И.Г., Фарафонов С.Б. // Тез. докл. XIII Нац. Конф. по росту кристаллов. 17–21 ноября 2008. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. С. 210.
145. Артемов А.С., Рузавин И.Г. // Ibid. С. 211.
146. Lee Jae Dong, Ri Shugen, Fugen, Ra Shorku. Patent 3883409 B2 JP. // Б ИСМ. 2008. № 2. С. 26.
147. Wang Ying-Lang, Lin Scih-Chi, Cheng Yi-Lung et al. Patent 2003696432 US. // Б ИСМ. 2007. № 10. С. 12.
148. Рабин Н.В. // ПТЭ. 1992. № 6. С. 8.
149. Соболевский М.В., Зверев В.В. // Химическая пром-сть. 1995. № 11. С. 676.
150. Шульга Г.И. // Изв. вузов Сев.-кавказ. региона. Технические науки. 1997. Вып. 34. С. 38.
151. Matoba Takay. Patent 3657846 JP. МПК С 09 G1/16. 2007.
152. Bahr Bradley C., Selley David B. Patent 5531814A US. 6C09 G1/16. 1996.
153. Андриющенко Л.А., Гриньов Б.В., Тарасов В.А. та ін. Патент 88598 України. МПК⁸ G01 T 1/202 // Патентні відомості. 2009. № 12.
154. Андриющенко Л.А., Волошина Л.И., Зосим Д.И., Тарасов В.А. // Тез. докл. междунар. конф. "ИСМАРТ-2010". Украина. Харьков: Ин-т сцинтилляц. материалов. 2010. С. 126.
155. Андриющенко Л.А., Виноград Е.Л., Гриньов Б.В. та ін. Патент 23578 А України. G01 T 1/20. // Патентні відомості. 1998. № 4. С. 6.
156. Andryuschenko L.A., Kudin A.M., Goriletsky V.I. et al. // Nucl. Inst. Meth. A. 2002. V. 486. P. 40.
157. Боллинджер, Томас // Приборы для науч. исследований. 1961. Т. 32. № 9. С. 39.
158. Андриющенко Л.А., Виноград Э.Л., Гаврилюк В.П. и др. // ПТЭ. 1997. № 4. С. 19.
159. Баранов В.А., Калинин В.А., Карпунин В.В. и др. // ПТЭ. 2005. № 2. С. 39.
160. Качаева В.А., Коржик М.В. // Новости и проблемы фундаментальной физики. 2008. № 1. С. 1.
161. Васильев А.Н., Гончаренко Ю.М., Давиденко А.Л. и др. Препринт 2008-14. Протвино: ИФВЭ, 12 с.
162. Burachas S., Beloglovski S., Makov I. et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 2003. V. 505. P. 656.
163. Burachas S., Beloglovski S., Elizarov D. et al. // Nucl. Instr. Meth. A. 2005 V. 537. P. 185.
164. Burachas S., Beloglovski S., Saveliev Yu. et al. // Functional Materials. 2005. V. 12. P. 287.
165. Белогловский С.Я., Бурачас С.Ф., Васильева Н.А. и др. // Тез. докл. XI НКРК-2004. М.: Ин-т кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 2004. С. 337.
166. Васильев А.Н., Гончаренко Ю.М., Давиденко А.Л. и др. // ПТЭ. 2009. № 5. С. 56.
167. Семиноженко В.П., Некрасов В.В., Бороденко Ю.А. // Диэлектрики и полупроводники в детекторах излучения / Под ред. Ю.В. Малюкина. Харьков: Ин-т монокристаллов, 2006. С. 242.
168. Квитницкая В.З., Козин Д.Н., Рыжиков В.Д. та ін. Патент 80070 України. МПК⁸ C09 G 1/02, G 01T 1/202. // Патентні відомості. 2007. № 12.
169. Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Семиноженко В.П. Сцинтилляционные детекторы и системы контроля радиации на их основе. Киев.: Наук. думка, 2007.
170. Globus M., Grinyov B. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1996. V. 43. № 3. P. 1287.
171. Андриющенко Л.А., Бояринцев А.Ю., Гринев Б.В. та ін. Патент № 79015 України. МПК⁸ G 01T 1/202 // Промислова власність. 2007. № 6.