



ПОЛУЧЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ ФОТОНИКИ. ЧАСТЬ 2: ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

А. А. Гасанов, М. С. Кузнецов, А. В. Наумов, АО "Гиредмет", Москва, Россия, AAGasanov@giredmet.ru

Статья продолжает обзор современного состояния разработок и производства монокристаллов для приборов ядерной медицины, в частности позитронно-эмиссионных томографов (ПЭТ) в России. Показано, что в Российской Федерации достигнуты существенные результаты в области синтеза и исследования свойств перспективных материалов. В то же самое время отмечается серьезное отставание от зарубежных производителей в направлении коммерциализации и внедрения в практикующую медицинскую диагностику современных методов и оборудования для снижения социально значимых заболеваний.

Н аучные разработки в области производства детекторных материалов для обеспечения отечественной ядерной медицины необходимыми качественными полупроводниковыми детекторами ионизирующих излучений (ПДИИ) ведутся в АО "Гиредмет" много лет. В первой части работы [1] отмечалось, что позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является одним из самых информативных методов, применяемых в ядерной медицине, для диагностики онкологических, неврологических и кардиологических патологий. В последнее время стали развиваться интегрированные системы, такие как однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ/КТ).

ОФЭКТ/КТ позволяет совместить структурный анализ организма с функциональным. Метод позволяет получать объемное изображение распределения радионуклидов, относящихся к чистым гамма-излучателям (^{133}Xe , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ и др.). Периоды полураспада применяемых изотопов значительно длиннее, чем у изотопов, применяемых в ПЭТ томографии. Это значительный шаг вперед в развитии томографической диагностики пациента. Данные сканеры обладают набором электротехнических и вычислительных приспособлений для проведения сверхбыстрой съемки, одновременно (в процессе одного сеанса) совмещая рентгеновскую компьютерную томографию и регистрацию сигналов гамма-квантов, что позволяет одновременно совмещать на экране данные рентгеновской съемки

и ОФЭКТ/КТ-изображения. Это дает возможность сократить время полного обследования пациента, и что очень важно, минимизировать лучевую нагрузку. Совершенствование технических характеристик детекторов, применяемых в КТ, ПЭТ, ОФЭКТ, существенно сокращает время исследования тела и улучшает пространственное разрешение. Для визуализации результатов используют радиовизиографические устройства. На данный момент наиболее широко в цифровой рентгенографии применяется сенсорная технология преобразования рентгеновского излучения в свет с помощью сцинтиллятора (часть 1). Однако использование технологии полупроводниковых детекторов ионизирующих излучений позволяет производить до 300 кадров в секунду за время одной съемки. Эти кадры объединяются в единое многослойное панорамное изображение высокого качества и четкости, при этом размытость изображения исчезает, а четкость и контраст изображения повышаются на 300% [2].

На рис. 1 представлено сравнение рентгеновских снимков, полученных при помощи сцинтиллятор/CCD (слева) и CdTe/C-MOS (справа) детекторов.

Изображение, полученное на полупроводниковых детекторах гораздо четче и контрастнее. Использование ПДИИ позволяет снизить уровень лучевой нагрузки на пациента. Высокое энергетическое и пространственное разрешения, а также время отклика ПДИИ делает эти материалы гораздо более перспективными в методах визуализирующей диагностики, чем сцинтилляционные материалы. ПДИИ изготавливаются из различных материалов: германий (Ge), кремний (Si),

* Продолжение: см. Фотоника № 5, 2017, с.16-27. Получение отечественных кристаллов для приборов фотоники. Часть I

теллурид кадмия (CdTe), теллурид цинка кадмия (CZT) и др.

Так, например, первый ОФЭКТ с использованием CZT детектора (Spectrum-dynamics) начал поставляться в 2008 году на территории США. Использование CZT детектора позволило увеличить качество получаемого изображения и уменьшить время диагностики в 5 раз.

Принцип работы полупроводниковых детекторов основан на образовании электронно-дырочных пар в объеме кристалла при прохождении излучения через материал. Под действием приложенного напряжения заряды перемещаются к электродам и регистрируются в виде электрического сигнала, величина которого определяется поглощенной энергией излучения в толще материала, и соответственно, в случае полного поглощения энергии прибор работает как спектрометр излучений.

Выбор того или иного материала для ПДИИ обусловлен определенными критериями (табл. 1). Ширина запрещенной зоны (E_g) – одна из наиболее существенных характеристик полупроводника. Она определяет ряд других параметров, от которых зависит качество работы детектора. Таких как подвижность носителей заряда, которая, как правило, изменяется обратно пропорционально ширине запрещенной зоны, или удельное сопротивление, которое увеличивается с ростом E_g . Соответственно, темновые токи и шумы уменьшаются с ростом E_g . Поэтому при выборе значения E_g необходим компромисс, чтобы максимизировать подвижность и удельное сопротивление одновременно. Оптимальные значения E_g должны находиться в диапазоне 1.5–2.0 эВ.

Таблица 1. Свойства различных материалов для ПДИИ

Параметр	Si	Ge	CdTe	$Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$	GaAs
Ширина запрещенной зоны (eV) при 300К	1,14	0,67	1,44	2,0	1,4
Плотность (g/cm ³)	2,33	5,35	6,2	5,78	5,317
Энергия взаимодействия пары e-h (eV)	3,61	2,96	4,43	4,64	4,35
Поглощение	низкое	среднее	высокое	высокое	–
Возможность применения при комнатной температуре	–	–	+	+	+
Подвижность электронов (см ² /В·с)	13500	3900	1100	1100	8600
Подвижность дырок (см ² /В·с)	480	1900	100	50	400
Удельное сопротивление (Ом·см)	10 ⁵	10 ³ –10 ⁴	10 ⁹	10 ¹¹	10 ⁸
Разрешение	высокое	очень высокое	высокое	высокое	высокое

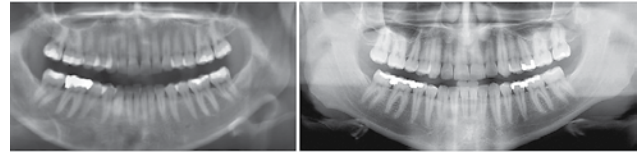


Рис. 1. Сравнение рентгеновских снимков, полученных при помощи сцинтиллятор/CCD(слева) и CdTe/C-MOS (справа) детекторов (источник [2])

Атомный номер Z является важным параметром, который нужно максимизировать, чтобы сократить глубину поглощения γ -излучения и увеличить эффективность детектирования или при той же самой эффективности сократить толщину детектора. Также возможен вариант при постоянстве обеих этих величин увеличить максимальную разрешаемую энергию γ -излучения. Стоит отметить степенную зависимость глубины поглощения от атомного номера (вероятность фотоэффекта пропорциональна Z^5 , Комpton-эффекта – Z , рождения пар – Z^2).

Удельное сопротивление (ρ) – это важный параметр, значение которого должно выбираться как можно большее. Большое удельное сопротивление позволяет увеличить напряженность поля и снизить время сбора заряда или уменьшить ток утечки.

Значение произведения $\mu_e, h\tau_p$ определяет эффективность сбора зарядов; μ_e, h – подвижность носителей заряда, τ – время жизни носителей заряда. Наилучший результат достигается при максимизации произведения.

Таблица 2. Методы роста CdZnTe

	CdTe:Cl		CdZnTe	CdZnTe:In	CdZnTe:In
Методы	Вертикальный Бриджмена (1970)	Зонной плавки (ТНМ) (1970)	Бриджмена под высоким давлением (НРВМ) (1990)	Горизонтальный Бриджмена (1995)	Модифицированный вертикальный Бриджмена (1999)
Диаметр були (мм)	>50	50–76	100–140	85	76
Сопротивление (Ом·см)	10^9	10^9	$>10^{10}$	10^9	$>10^{10}$

Самым высоким разрешением обладает Ge, однако малая ширина запрещенной зоны и низкое удельное сопротивление позволяют данному материалу работать только при очень низких температурах, что сильно ограничивает его применения в портативных устройствах. Подобным недостатком обладают и кремниевые Si-детекторы.

CdZnTe более тяжелый материал по сравнению с Si и Ge, используется для поглощения более высоких энергий. При наибольшей из трех материалов ширине запрещенной зоны, он обладает лучшей способностью к поглощению X- и Гамма-излучения. Существует до сих пор проблема получения больших монокристаллов CZT. Теллурид цинка кадмия действует при комнатной температуре и может обрабатывать более $2 \cdot 10^6$ фотонов в секунду на мм^2 . Уникальная комбинация спектроскопии и очень высокой скорости счета при комнатной температуре делает CZT очень хорошим детектором ядерных излучений. В настоящее время коммерческим является CZT детектор размером $2 \times 2 \times 2$ см и $4 \times 4 \times 6$ см. Ведутся исследования по проблеме выращивания монокристаллов больших размеров. Сегодня на рынке существует несколько технологий, отличающихся как себестоимостью

выращивания кристаллов – от стоимости, так и продолжительности технологического процесса до уникальных характеристик получаемых кристаллов (см. табл. 1 и 2).

Исторически первой коммерческой технологией выращивания монокристаллов теллурида цинка-кадмия стал метод Бриджмена, иммигрировавшего из Харьковского НИИ Монокристаллов в компанию evProducts (США). В настоящее время посредством данного метода получается большая часть производимого CZT в мире.

Однако используемое высокое давление обуславливает структурное несовершенство, возникающее в процессе роста кристалла. Появляющиеся дефекты развиваются, и кристалл имеет невысокое структурное совершенство. Получаемая заготовка ("буля") обладает блочной структурой, т.е. состоит из блоков монокристаллов. Подобным методом кристаллы выращивают также Saint-Gobain Crystals (США), Eurograd (Франция), Гиредмет (Россия). Другой технологией

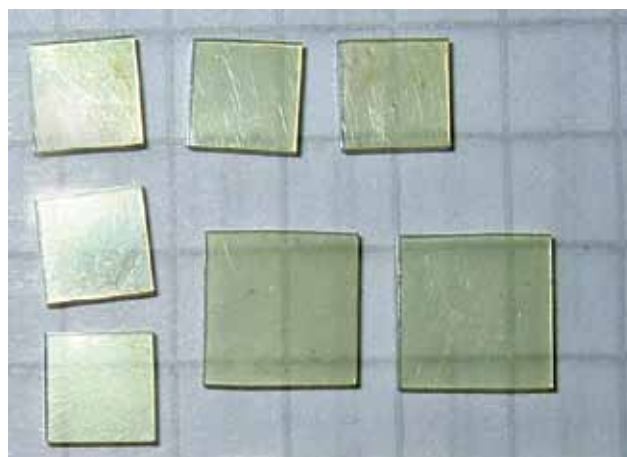

Рис. 2. Монокристалл бромида теллурия

Рис. 3. Заготовки для изготовления детектирующих элементов на основе бромида теллурия

Таблица 3. Успехи различных производителей в выращивании кристаллов CdTe и CdZnTe

Производители	Материал	Диаметр, мм
Eurorad, Франция	CdTe, CdZnTe	50–80
AcroRad, Япония	CdTe	50–75
Orbotech, Израиль	CdZnTe	40 × 40 мм
Yinnet Tech, США	CdZnTe	50–75
Redlen, Канада	CdZnTe	50–75
eV Products, США	CdZnTe, CdTe	до 140
Гиредмет, Россия	CdZnTe, CdTe	80–100

является тот же метод Бриджмена в модификации с низким давлением. Таким способом удается получать кристаллы в среднем более лучшего качества, чем при использовании высокого давления. Данную технологию отработали Orbotech (Imarad) (Израиль), YinnetTech (США), Letti (Франция). Компании 5NPlus (Канада), Redlen (Канада) выращивают CZT методом зонной плавки. Kromtek (Великобритания) получает монокристаллический материал методом выращивания из паровой фазы [3].

В материаловедческой базе данных АО "Гиредмет" есть также разработка еще одного материала для ПДИИ, который не имеет аналогов в мире. Это оптический монокристалл-бромид таллия [4–6].

Бромид таллия имеет самые высокие из используемых для создания ПДИИ атом-

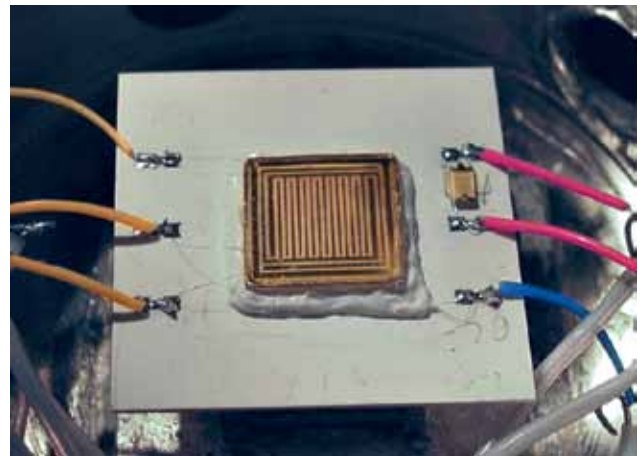


Рис. 4. Детектирующий элемент на основе бромида таллия

ные веса компонентов кристалла, высокую плотность, и, соответственно, самую высокую поглощающую способность и эффективность регистрации x - и γ -излучений. TlBr является уникальным полупроводниковым соединением в плане его очень высокой плотности и широкой запрещенной зоны. Действительно, его плотность (7.56 г/см^3) сопоставима с плотностью германата висмута, и поэтому он имеет отличную поглощающую силу для жесткого рентгеновского и гамма излучения. Например, детектор, толщиной 1 мм имеет эффективность $\sim 10\%$ при 500 keV. Значение минимальной рабочей энергии задается токами утечки и обычно составляет 1 keV. Кроме того, запрещенная зона TlBr

Таблица 5. Результаты регистрации излучения различных изотопов детекторами на основе бромида таллия

Энергия регистрируемого излучения (изотоп)		59,6 кэВ (Am^{241})	79,3 кэВ (Ba^{133})	122 кэВ (Co^{57})	662 кэВ (Cs^{137})
Энергетическое разрешение детектора	эВ	1,4	1,9	2,12	7,14
	%	2,3	2,3	1,7	1,08

достаточно велика – 2,7еV, что обеспечивает низкий уровень шумов при комнатной и даже выше комнатной температурах. Невысокая температура плавления (460 °С) и отсутствие фазовых переходов между $T_{пл}$ и $T_{комн}$ позволяют выращивать из расплава монокристаллы до $D=100$ мм. Бромид таллия не гигроскопичен и не требует дополнительных защитных покрытий.

Основные характеристики бромида таллия и сравнение с аналогами представлены в таблице 4. Внешний вид кристалла и детектирующих элементов представлен на рис. 2-5.

В АО "Гиредмет" кристаллы бромида таллия выращивают методом Бриджмена-Стокбаргера. Результаты регистрации излучения различных изотопов приведены в таблице 5. Приведенные данные получены на детекторах TlBr размером $4 \times 4 \times 1$ мм с диаметром верхнего и нижнего контактов 2 мм, без дополнительной обработки спектра при снятии сигнала. Разрешение детекторов на основе TlBr (АО "Гиредмет") уже сейчас не уступает коммерчески реализуемым детекторам CdTe и CdZnTe, а с учетом его большей эффективности (в 1,5 раза) и способности работать при более высоких температурах использование данного материала во многих областях, особенно в медицине – более предпочтительно [7,8].

Разработанные технологии обеспечат импортозамещение в полном объеме и создание предпосылок для экспорта новых оптических изделий, получение продукции, превос-

ходящей мировой уровень; позволят повысить эффективность технологического оборудования. АО "Гиредмет" предлагает решить импортозамещающую проблему в области производства кристаллов ПДИИ, в частности бромида таллия, в научно-техническом содружестве: АО "Гиредмет", ИОФ РАН, Курчатовский НИЦ, ООО "Ядерные технологии в медицине", МИСиС, АО "НИИТФА", ИФТТ РАН.

Необходимо разработать технологию и технологическое оборудование для малотоннажного производства материала, обладающего сочетанием превосходных спектрометрических и счетных свойств, при значительном сокращении экспозиции объекта под высокоэнергетическим воздействием.

Критическим моментом, представляющим самостоятельную задачу для российского промышленного производства ПДИИ, являются обеспечение исходными отечественными особочистыми материалами.

В России существует достаточно мощная производственная база для изготовления ростового оборудования современного уровня. Производственные мощности в Черноголовке на базе ЕЗАН, в Брянске на базе ООО НПО ГКМП, в Санкт-Петербурге на базе ООО "Апекс" и др. Не представляется сложным изготовление ростовых установок в достаточно короткие сроки в необходимом количестве в соответствии с индивидуальными особенностями перспективных сцинтилляционных материалов.

Таблица 4. Основные характеристики бромида таллия и их сравнение с характеристиками аналогов

Материал	ρ , г/см ³	Z ат.	E_g , эВ	R, ом×см	mt_e , см ² /В	mt_n , см ² /В
CdTe	6,2	48 52	1,44	10^9	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$Cd_xZn_{1-x}Te$	@6	$48_{30} 52$	1,5–2,2	$>10^{10}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-6}$
GaAs	5,32	31 33	1,43	10^7	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
HgI ₂	6,36	80 53	2,13	10^{13}	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-5}$
TlBr	7,56	81 35	2,68	до 10^{12}	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$



Государственная корпорация по атомной энергии "Росатом" должна стать коллективным создателем "центров превосходства" в области материаловедения веществ для технологий ядерной медицины. Прорывным примером являются исследования и разработки отечественного томографа нового поколения на базе производства отечественных оптических кристаллов [9].

АО "Гиредмет" в рамках основных научно-производственных направлений деятельности обладает обширной базой данных и значительными компетенциями в области создания оптических и фоточувствительных материалов для ИК-, лазерной техники, опто-, акусто-электроники и др. наукоемких отраслей науки, техники и технологий и их производства и может решить проблему организации малотоннажного производства исходных компонентов оптического качества для обеспечения потребностей ядерной медицины.

ЛИТЕРАТУРА

1. **А.А. Гасанов, А. В. Наумов, О. В. Юрасова.** Получение отечественных кристаллов для приборов фотоники (Часть 1 – сцинтилляторы) // Фотоника, № 5, 2017, с.16–27.
A. A. Gasanov, A. V. Naumov, O. V. Yurasova. Poluchenie otechestvennykh kristallov dlya priborov fotoniki (Chast' 1 – scintillyatory) // Fotonika, № 5, 2017, с.16–27.
2. **T. Takahashi S. Watanabe.** "Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors"//IEEE Transactions on Nuclear Science, v. 48, Issue: 4, Aug 2001, pp: 950–959, DOI: 10.1109/23.958705
3. **Н.А. Кульчицкий, А. В. Наумов.** "Обзор мировых рынков кадмия, теллура и соединений на их основе" // Цветная металлургия, № 2, 2010, с. 31–44.
N. A. Kul'chickij, A. V. Naumov. Obzor mirovykh rynkov kadmiya, tellura i soedinenij na ih osnove // Cvetnaya metallurgiya, № 2, 2010, s. 31–44.
4. **Дарвойд Т. И., Морозов Е. Г., Лисицкий И. С.** Распределение различных форм серы при кристаллизационной очистке галогенидов таллия. // Научные труды ГИРЕДМЕТА ХХІХ Металлургия, 1970, с.45–58.
Darvojd T. I., Morozov E. G., Lisickij I. S. Raspredelenie razlichnyh form sery pri kristallizacionnoj oчитске galogenidov talliya. // Nauchnye trudy GIREDMETA ХННХ Metallurgiya, 1970 str.45–58.
5. **Лисицкий И. С., Голованов В. Ф., Плотниченко В. Г.** Распределение кислорода в кристаллах галогенидов таллия // Цветные металлы, 2001, № 4, с. 73–76.
Lisickij I. S., Golovanov V. F., Plotnichenko V. G. Raspredelenie kisloroda v kristallah galogenidov talliya // Cvetnye metally, 2001, № 4, s. 73–76.
6. **Н. Б. Смирнов, А. В. Говорков, Е. А. Кожухова, И. С. Лисицкий, М. С. Кузнецов, К. С. Зараменских, А. Я. Поляков.** Влияние условий выращивания и легирования донорными примесями на механизм проводимости и спектры глубоких уровней в кристаллах ТІВr // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2013, № 3 (63), с. 4–12.
N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhuhova, I. S. Lisickij, M. S. Kuznecov, K. S. Zaramenskih, A. Ya. Polyakov. Vliyanie uslovij vyrashchivaniya i legirovaniya donornymi primesyami na mekhanizm provodimosti i spektry glubokih urovnej v kristallah TIBr // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy elektronnoj tekhniki, 2013, № 3 (63), s.4–12.
7. **B. Donmez, Z. He, H. Kim, L.J Cirignano, K. Shah.** The stability of TIBr detectors at low temperature // Nucl. Instr. And Methods in Phys. Res. A623, 2010, p. 1024–1029
8. **M. Shorohov, M. Kouznetsov, I. Lisitsky, V. Ivanov, V. Gostilo, A. Owens.** "Recent results in TIBr detector crystals performance", IEEE Trans. Nucl. Sci. 56(4), 2009, p. 1855–1858
9. **Е. П. Маянов, А. А. Гасанов, Ю. Н. Пархоменко.** "Получение отечественных кристаллических материалов на основе соединений редких металлов для создания высокоэффективных элементов, систем и приборов фотоники" // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация, 2016, № 73, с. 21–38.
E. P. Mayanov, A. A. Gasanov, Yu. N. Parhomenko. "Poluchenie otechestvennykh kristallicheskih materialov na osnove soedinenij redkih metallov dlya sozdaniya vysokoeffektivnyh elementov, sistem i priborov fotoniki" // Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Tekhnicheskaya fizika i avtomatizaciya, 2016, № 73, s.21–38.