

СЦИНТИЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ І СПЕКТРИ РЕНТГЕНОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТЕЛУРИДУ ЦИНКУ ЗА КРІОГЕННИХ ТЕМПЕРАТУР

В. Михайлик¹, С. Галкін², М. Рудко³, Р. Гамерник⁴, А. Грицак⁴, В. Капустяник^{3,4}, Г. Краус⁵,
М. Панасюк³, В. Рудик³

¹*Diamond Light Source, Harwell Science Campus, Дідкот, OX11 0DE, Великобританія*

²*Інститут сцинтиляційних матеріалів, просп. Науки, 60, 61072, Харків, Україна*

³*Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна*

⁴*Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна*

⁵*Фізичний факультет, Оксфордський університет,
Кебл Роуд, Оксфорд, OX1 3RH, Великобританія*

(Отримано 11 травня 2017 р.; в остаточному вигляді — 20 грудня 2017 р.)

Робота присвячена вивченню спектрів рентгенолюмінесценції та сцинтиляційних характеристик нелегованого ZnTe за низьких температур аж до 6 К. У зв'язку з істотним термічним гасінням сцинтиляції під час збудження α -частинками спостерігалися тільки за охолодження зразків до температур, нижчих від $T = 150$ К. Випромінювання кристалів зумовлене радіаційною рекомбінацією дірок, захоплених вакансіями Zn, й електронів, локалізованих на плитких рівнях домішок і дефектів. Інтенсивність сцинтиляцій зростала з подальшим охолодженням. Установлено, що під час збудження α -частинками нелегований ZnTe характеризується дуже конкурентоздатним світловим виходом на рівні $117 \pm 20\%$ порівняно зі сцинтилятором CaWO₄. Ці дані засвідчують перспективність застосування ZnTe як сцинтиляційного детектора в криогенних експериментах.

Ключові слова: телурид цинку, сцинтиляція, рентгенолюмінесценція.

PACS number(s): 29.40.Mc, 32.30.Rj, 78.90.+t

I. ВСТУП

Останніми роками спостерігаємо стабільне зацікавлення розробкою методів виявлення частинок за низьких температур. Це зумовлено експериментами з пошуку рідкісних подій, таких як безнейтринний подвійний бета-розпад ($0\nu\beta\beta$) [1] і взаємодії з частинками “темної речовини” [2]. Для досягнення максимальної чутливості в деяких із цих експериментів використовують криогенні фонон-сцинтиляційні детектори (КФСД), які характеризуються високою енергетичною роздільною здатністю та можливістю розрізнення типу взаємодії [3–5]. Такі детектори мають переваги в розв’язанні проблеми зниження радіоактивного фону в дослідженнях із пошуку рідкісних подій [6–8]. Саме тому пошук нових сцинтиляційних матеріалів із високим світловим виходом за криогенних температур є важливою фундаментальною і прикладною задачею.

Халькогеніди цинку ZnX ($X = S, Se$ і Te), активовані ізовалентними домішками, належать до родини перспективних напівпровідникових сцинтиляційних матеріалів, відомих завдяки притаманному їм високому світловому виходу. ZnS-Ag, який був відкритий на початку минулого століття [9], досі є одним і найефективніших сцинтиляторів зі світловим виходом 75 000 фотонів/MeV [10]. Монокристалічний ZnSe-Te має близький світловий вихід [11]. Нещодавно був дослі-

джений ZnTe-O, який за опромінення X-квантами має більший світловий вихід, аніж CsI-Tl, тривалість загасання 1 мкс та незначне післясвічення [12]. До головних чинників, які сприяють високому світловому виходу, можна віднести такі властивості напівпровідникових сцинтиляторів, як менша ширина забороненої зони порівняно з діелектричними сцинтиляторами та більша рухливість вільних носіїв. Справді, світловий вихід на одиницю поглинутої енергії обернено пропорційний до ширини забороненої зони матеріалу E_g [13], тому зменшення цього параметра безпосередньо впливає на збільшення світлового виходу. Крім цього, завдяки високій мобільності вільні електрони і дірки швидко покидають зону йонізаційного треку з великою густиною збудження в напівпровіднику, де є висока ймовірність безвипромінювального гасіння [14, 15]. Водночас це сприяє передачі енергії збудження до активаторів. Отже, завдяки високому світловому виходу активовані халькогеніди, як сцинтилятори, використовують для детектування високоенергетичних фотонів і частинок [16–18].

Завдяки своїм чудовим сцинтиляційним властивостям халькогеніди цинку стали об’єктом численних досліджень. На основі аналізу люмінесцентних властивостей ZnSe, вивчених до температури 10 К, зроблено висновок про те, що цей матеріал має великий потенціал для реєстрації $0\nu\beta\beta$ в ⁸²Se за криогенних температур [19]. На основі цих досліджень були розроблені

КФСД з відмінною чутливістю, що сприятиме швидкому прогресу в пошуку безнейтринного подвійного бета-розпаду [20, 21].

ZnTe — ще один представник родини халькогенідів цинку, який може мати унікальні властивості для експериментального пошуку 0 ν ПБР. ^{130}Te вважається дуже перспективним ядром для такого експерименту завдяки поширеності ізотопу (33.8 %) і великій енергії переходу ($Q = 2528$ кеВ) [22]. Зазначимо, що найкраще обмеження для періоду напіврозпаду ^{130}Te (понад 4.0×10^{24} років) було досягнуто в експерименті з використанням кристалів TeO_2 як криогенних фононних детекторів [23]. Подальше поліпшення чутливості вимагає кращого розрізнення фону й сигнал, яке може бути досягнене виявленням сцинтиляційного відгуку кристалів. Проте цей варіант важко реалізувати для TeO_2 , у якого малий світловий вихід [24]. Таким чином, якби виявилось, що ZnTe є хорошим криогенним сцинтилятором, то були б усі підстави використати його в пошуку 0 ν ПБР в ^{130}Te . Дотепер відсутні дані про сцинтиляційні властивості кристалів ZnTe, що спонукало нас провести відповідні дослідження.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Нелегований кристал ZnTe був вирощений методом Бріджмена під високим тиском в Інституті сцинтиляційних матеріалів (Харків, Україна). Зразок поміщали в гелієвий кріостат замкненого циклу, оснащений кріокулером DE-202A (Advanced Research Systems) і температурним регулятором Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.). Як джерело випромінювання використовували рентгенівську установку УРС-55А з мідним антикатодом, що працювала при 55 кВ і 10 мА. Спектр випромінювання був записаний за допомогою автоматизованого спектрографа M266 і CCD-камери, оснащеної датчиком Hamamatsu S7030-1006S з чутливістю в діапазоні 200–1100 нм. Спектри фотодифузійного струму вимірювали за методикою, детально описаною в [25].

Для вимірювання сцинтиляційних характеристик кристал помістили в гелієвий кріостат (Oxford Instruments) і збуджували альфа-частками від джерела ^{241}Am . Сцинтиляції реєстрували ФЕП моделі 9124А (Electron Tube Enterprises, Ruislip, Великобританія). Для аналізу даних вимірювань ми використовували метод лічби фотонів, описаний у роботах [19, 26].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Нелегований ZnTe не сцинтилює за кімнатної температури. Під час охолодження до температур, нижчих за 140 К, у нелегованому ZnTe спостерігали смугу люмінесценції з максимумом за 2.15 еВ (рис. 1). Подальше охолодження зразка приводить до поступового збільшення інтенсивності випромінювання, що узгоджується з даними вимірювання сцинтиляцій.

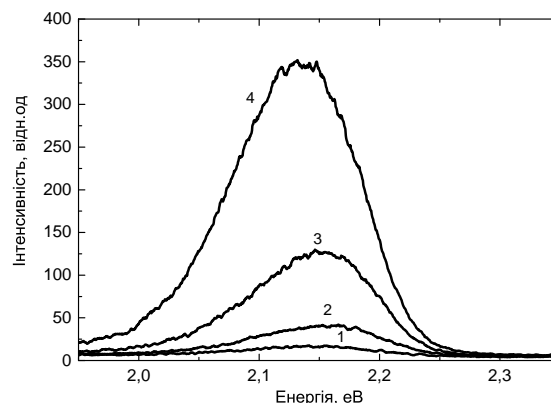


Рис. 1. Спектр рентгенолюмінесценції, виміряний за $T = 120$ К (1), 80 К (2), 40 К (3) і 10 К (4).

Характер власного випромінювання нелегованого ZnTe детально вивчали протягом багатьох десятиліть. Сьогодні поширена узгоджена думка про те, що різкі лінії випромінювання, які спостерігаються за низьких температур і енергій, дещо нижчих за ширину забороненої зони, пояснюються наявністю вільних екситонів й екситонів, пов'язаних із неглибокими пастками. Широкі смуги люмінесценції, які спостерігаються в ділянці 2.3–2.1 еВ, відносять до випромінювальної рекомбінації донорно-акцепторних пар, локалізованих на домішках або дефектах [27–30]. Подібно до інших напівпровідників, фізичні процеси, пов'язані з переходами носіїв у заборонену зону в ZnTe, зазнають сильного впливу власних дефектів і домішок. Останні утворюють різні центри з енергетичними рівнями всередині забороненої зони кристала, що своєю чергою, може суттєво вплинути на радіаційний розпад. Показано, що катіонна підгратка в халькогенідах цинку має нижчу стабільність і, отже, більшу схильність до утворення дефектів [31]. Справді, через вищу швидкість випаровування цинку за підвищеної температури найбільш поширеним типом дефекта, притаманного ZnTe, є вакансія Zn (V_{Zn}) [32]. Вакансія цинку виступає в ролі акцепторного центра з енергією 0.05 і 0.14 еВ [27].

Додаткова інформація про природу центрів люмінесценції була отримана на основі вимірювання спектра фотодифузійного струму, зображеного на рис. 2.

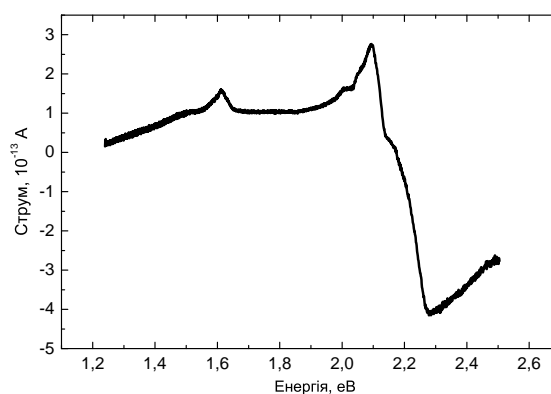


Рис. 2. Спектр фотодифузійного струму кристала ZnTe за кімнатної температури.

Зважаючи на позитивний сигнал струму фотопровідності в ділянці прозорості ($E < 2.26$ eV), можна однозначно стверджувати, що кристал має електронний тип провідності. Смуги, що спостерігаються в цьому спектрі, відповідають переходам між акцепторними рівнями та зоною провідності. Найінтенсивніша смуга в околі 2.09 eV пов'язана з іонізацією електронів вакансії Zn з утворенням дірок за схемою:

$$(V_{Zn})^{2-} + h\nu(2.09 \text{ eV}) = (V_{Zn})^{-} + e_{cb}.$$

Під час високоенергетичного збудження електрони потрапляють до зони провідності з валентної зони, унаслідок чого утворюються дірки. Дірки мігрують і захоплюються вакансіями Zn, тоді як термалізовані електрони можуть бути захоплені неглибокими рівнями домішок або власними дефектами. Далі дірки рекомбінують з електронами, що приводить до виникнення широкої смуги випромінювання, характерної для кінетики бімолекулярного розпаду. Цей тип випромінювальних комплексів можна вважати ефективним центром випромінювальної рекомбінації в халькогенідах цинку, що відповідає за їхній високий світловий вихід [11].

На рисунку 3 зображений спектр імпульсів сцинтиляцій, утворених під час опромінення кристала за допомогою ^{241}Am за температури 6 К. Спектр містить широкую смугу з гауссівським розподілом, яка відповідає енергії α -частинок ~ 5.5 MeV.

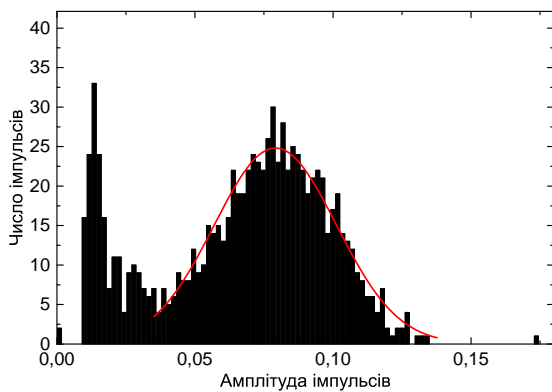


Рис. 3. Амплітудний спектр сцинтиляцій, спричинених α -частинками з ^{241}Am в ZnTe при $T = 6$ К. Спектр апроксимований гауссіаном.

Абсциса в амплітудному спектрі сцинтиляцій пропорційна до світлового виходу досліджуваного зразка. Отже, зміну світлових характеристик із температурою можна контролювати вимірюванням положення піка залежно від температури. На рисунку 4 показана температурна залежність світлового виходу в досліджуваному кристалі ZnTe. Із охолодженням зразка пік зміщується в бік вищих амплітуд, що вказує на стійке зростання інтенсивності сцинтиляцій. Ця тенденція спостерігається доти, поки температура не досягне 30 К, відтак інтенсивність світлового виходу сцинтиляції залишається сталою. Ця залежність зумовлена переважно процесами температурно-

го гасіння, у яких захоплені носії можуть бути термічно звільнені з випромінювальних центрів, а потім зазнають безвипромінювального розпаду. Зазначимо, що цей тип температурної залежності характерний для нелегованого ZnSe [19], а також інших природних сцинтиляторів [33].

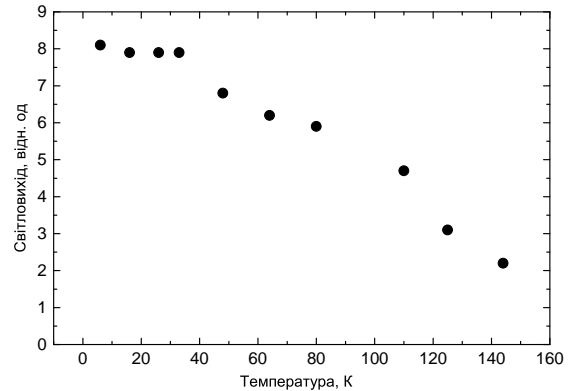


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності світлового виходу ZnTe під час збудження α -частинками з ^{241}Am (5.5 MeV).

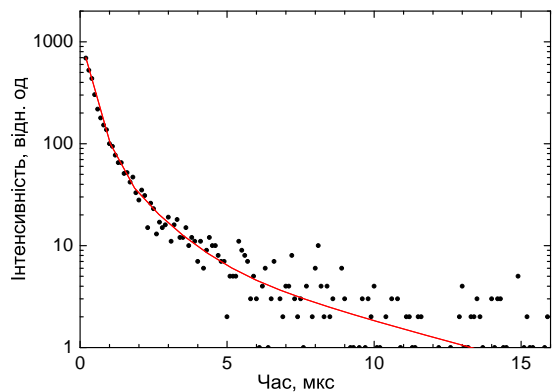


Рис. 5. Крива загасання сцинтиляції ZnTe, виміряна за $T = 6$ К. Збудження відбувалось з використанням α -частинок ^{241}Am (5.5 MeV). Лінія показує найліпшу відповідність з експериментальними даними за використання трьох експонент з $t_1 = 0.3$; $t_2 = 1.2$ і $t_3 = 5.6$ мкс.

На рисунку 5 показана крива загасання сцинтиляцій нелегованого ZnTe, виміряна за 6 К. Вона демонструє комплексну неекспоненційну залежність загасання, що характерно для рекомбінаційної люмінесценції. Для кількісного представлення криві загасання рекомбінації, які спостерігаються в напівпровідниках, часто апроксимуються сумою декількох експонент

$$f(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i),$$

де амплітуда A_i і тривалість загасання τ_i — константи [34]. Таким чином, крива загасання сцинтиляцій ZnTe на рис. 5 була апроксимована з використанням

трьох експонент із тривалістю загасання 0.3; 1.2 і 5.6 мкс. Вигляд сцинтиляційних кривих практично не залежить від змін температури, як і в попередніх дослідженнях, реалізованих для ZnS і ZnSe [10,19]. Це свідчить про те, що температурні зміни випромінювання в цих матеріалах відбуваються переважно за рахунок термічного звільнення носіїв заряду, яке супроводжується їхнім захопленням безвипромінювальними центрами [34].

Для того, щоб визначити перспективи застосування ZnTe як криогенного сцинтилятора, була проведена оцінка світлового виходу досліджуваного кристала порівняно з відомим сцинтилятором CaWO₄. За умови однакової геометрії експерименту, відносний світловий вихід R може бути виражений як відношення виміряних світлових виходів двох кристалів L з поправкою на різницю в спектральній ефективності $\varepsilon_{\lambda}(\lambda)$ детектора випромінювання:

$$R = \frac{L_{\text{ZnTe}}}{L_{\text{CaWO}_4}} \times \frac{\varepsilon_{\lambda} \text{CaWO}_4}{\varepsilon_{\lambda} \text{ZnTe}}.$$

Спектральна ефективність детектора випромінювання $\varepsilon_{\lambda}(\lambda)$, розрахована за відомою спектральною чутливістю ФЕП $\varepsilon(\lambda)$ та спектрами випромінювання сцинтиляторів $S(\lambda)$, становить 0.24 для CaWO₄ і 0.05 для ZnTe. Світловий вихід еталонного CaWO₄, виміряний на тій же експериментальній установці за 6 К, виявився в 4.1 раз вищим, ніж для ZnTe. Звідси можна визначити, що відносний світловий вихід ZnTe за 6 К становить:

$$R = (1/4.1) \times (0.24/0.05) \times 100\% = 117 \pm 20\%.$$

Величина похибки цієї оцінки визначається неточністю розрахунку ефективності детектора випромінювання й положення піка в амплітудному спектрі ZnTe (див. рис. 1). Важливо підкреслити, що оцінка зроблена для сцинтиляцій, які збуджуються альфа-частинками. Подібна оцінка для збудження гамма-променями не буде адекватною внаслідок значної різниці факторів гасіння у двох досліджуваних сцинтиляторах [35]. Кількість квантів світла, що утворюються йонізованими частинками в діелектричних сцинтиляторах, нижча, ніж електронами тієї ж енергії, тоді як для сцинтиляційних напівпровідників усе навпаки — набагато більше світла продукується частинками.

Однак зазначимо, що ZnTe є перспективним криогенним сцинтилятором завдяки високому світловому виходу за низьких температур.

На основі отриманих результатів ми пропонуємо застосовувати ZnTe і як звичайний сцинтиляційний детектор, що експлуатується за температури рідкого азоту ($T = 77$ К). Дійсно, за цієї температури сцинтилятор демонструє коротку тривалість загасання й достатній сцинтиляційний відгук під час збудження частинками. Практична реалізація цієї ідеї не матиме значних технічних перешкод, оскільки продемонстровано, що фотопомножувач і фотоприймач на основі Si надійно й ефективно можуть працювати в цьому діапазоні температур. Крім цього, прогрес, досягнутий у підвищенні ефективності збору світла в сцинтиляторах, що застосовуються в КФСД, дає змогу отримати достатній світловий вихід і енергетичну роздільну здатність [36]. Отже, модуль реєстрації із сцинтилятором ZnTe, що працює за температури рідкого азоту, може бути привабливим варіантом для експерименту з пошуку (0 ν ПБР) з використанням ¹³⁰Te. Зазначимо, що ідею реалізації такого експерименту сьогодні активно вивчають [37].

IV. ВИСНОВКИ

У цій роботі вперше проведено вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції і сцинтиляційних властивостей неактивованого ZnTe за температур, нижчих за 10 К. У зв'язку зі значним термічним гасінням сцинтиляції виявлено тільки під час охолодження кристала до температур, нижчих за $T = 150$ К. Випромінювання кристала пов'язують з рекомбінацією дірок, захоплених вакансіями Zn, і електронів, захоплених на неглибоких рівнях домішок або дефектів. Сцинтиляційна ефективність підвищується з подальшим охолодженням. Встановлено, що при збудженні α -частинками нелегований ZnTe виявляє досить високе значення світлового виходу, яке становить 117 ± 20 % від світлового виходу відомого сцинтилятора CaWO₄. Отримані значення вже тепер є обнадійливими як для першого тестування сцинтилятора, однак можуть бути істотно поліпшені за рахунок оптимізації властивостей матеріалу. Цей висновок підтверджує можливість застосування ZnTe як сцинтиляційного детектора в криогенних експериментах.

[1] S. R. Elliott, *Mod. Phys. Lett. A* **27** 1230009 (2012).
 [2] P. L. Brink, *J. Low Temp. Phys.* **167**, 1048 (2012).
 [3] L. Pattavina, *Nucl. Instr. Meth. A* **732**, 415 (2013).
 [4] P. C. F. Di Stefano, *IEEE Trans Nucl. Sci.* **63**, 528 (2016).
 [5] X. Zhang, J. Lin, V. B. Mikhailik, H. Kraus, *Astropart. Phys.* **79**, 31 (2016).
 [6] R. F. Lang *et al.*, *Astropart. Phys.* **33**, 60 (2010).
 [7] L. Gironi, *Nucl. Instr. Meth. A* **617**, 478 (2010).
 [8] A. Brown, S. Henry, H. Kraus, C. McCabe, *Phys. Rev. D*

85, 021301 (2012).
 [9] W. Crookes, *Proc. R. Soc. Lond.* **71**, 405 (1903).
 [10] V. B. Mikhailik *et al.*, *J. Lumin.* **134**, 63 (2013).
 [11] V. Ryzhikov *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. A* **540**, 395 (2005).
 [12] Z. T. Kang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 111904 (2006).
 [13] V. B. Mikhailik, H. Kraus, *Phys. Stat. Sol. B* **247**, 1583 (2010).
 [14] J. Q. Grim *et al.*, *Phys. Rev B* **87**, 125117 (2013).
 [15] X. Lu *et al.*, *Phys. Rev B* **92**, 115207 (2015).
 [16] C. W. E. van Eijk, *Nucl. Instr. Meth. A* **477**, 383 (2002).

- [17] B. Gryniov, V. Ryzhikov, J. K. Kim, M. Jae, *Scintillator Crystals, Radiation Detectors and Instruments on Their Base* (Kharkiv, 2004).
- [18] V. V. Nagarkar *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 923 (2010).
- [19] H. Kraus, V. B. Mikhailik, D. Wahl, Rad. Meas. **42**, 921 (2007).
- [20] C. Arnaboldi *et al.*, Astropart. Phys. **34**, 344 (2011).
- [21] J. W. Beeman *et al.*, J. Low Temp. Phys. **184**, 852 (2016).
- [22] E. Fiorini, Progr. Part. Nucl. Phys. **64**, 241 (2010).
- [23] K. Alfonso *et al.*, Phys. Rev. Lett. **115**, 102502 (2015).
- [24] I. Dafinei *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A **554**, 195 (2005).
- [25] Yu. P. Gnatenko *et al.*, Phys. Status Solidi A **204**, 2431 (2007).
- [26] V. B. Mikhailik, H. Kraus, Rad. Meas. **49**, 7 (2013).
- [27] S. Tanimizu, Y. Otomo, Phys. Rev. Lett. **20**, 745 (1967).
- [28] Y.-M. Yu *et al.*, J. Appl. Phys. **90**, 807 (2001).
- [29] G. Shigauro *et al.*, J. Cryst. Grow. **301-302**, 297 (2007).
- [30] C. Chen *et al.*, Funct. Mater. **43**, 879 (2014).
- [31] K. M. Lee, L. S. Dang and J. D. Watkins, Sol. St. Commun. **35**, 5127 (1980).
- [32] W. R. Woody, J. M. Meese, Appl. Phys. **47** 3640 (1976).
- [33] V. B. Mikahilik, H. Kraus, J. Phys. Stud. **14**, 4201 (2010).
- [34] S. E. Derenzo, M. J. Weber, M. K. Klintonberg, Nucl. Instr. Meth. A **486**, 214 (2002).
- [35] V. I. Tretyak, Astropart. Phys. **33**, 40 (2010).
- [36] F.A. Danevich *et al.*, Nucl. Instr. Meth. B **336**, 26 (2014).
- [37] M. Sisti *et al.*, Nucl. Instr. Meth. A **824**, 661 (2016).

SCINTILLATION PROPERTIES AND X-RAY LUMINESCENCE SPECTRA OF ZINC TELLURIDE AT CRYOGENIC TEMPERATURES

V. Mikhailik^{1*}, S. Galkin², M. Rudko³, R. Gamernyk⁴, A. Hrytsak⁴, V. Kapustianyk^{3,4}, H. Kraus⁵,
M. Panasiuk³, V. Rudyk³

¹*Diamond Light Source, Harwell Science Campus, Didcot, OX11 0DE, UK*

²*Institute for Scintillation Materials, 60, Nauky Av., Kharkiv, UA-61072, Ukraine*

³*Scientific-technical and Educational Centre of Low Temperature Studies,
Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

⁴*Department of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

⁵*Department of Physics, University of Oxford, Keble Rd., Oxford, OX1 3RH, UK*

The paper is devoted to the study of X-ray luminescence spectra, the scintillation light output and the decay time characterisation of undoped ZnTe at low temperatures down to 6 K. Also, the photoconductivity spectrum in a visible region has been investigated. Due to significant thermal quenching, the scintillations at α -particle excitation were detected in the sample only below $T = 150$ K. The emission of the crystal is attributed to the radioactive recombination of the holes trapped by Zn vacancies and electrons captured at the shallow levels of impurities or defects. The scintillation efficiency increased with further cooling. It has been found that at α -particle excitation undoped ZnTe exhibits a fairly competitive light output equal to $117 \pm 20\%$ of CaWO₄ reference scintillator. This finding underpins potential applications of ZnTe as a scintillation detector in the cryogenic experiments, particularly for the cryogenic search for neutrinoless double beta decay of ¹³⁰Te. It has been also found that ZnTe will be attractive as a conventional scintillation detector at the temperature of liquid nitrogen ($T = 77$ K). At this temperature, the scintillator exhibits a reasonably short decay time and a sufficient scintillation response to particle excitation. A practical implementation of this idea poses no real technical challenge since photomultipliers and Si-based photodetectors are proven to operate reliably and efficiently at this temperature.