

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Лалаянца Олександра Івановича

«Отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних томографічних систем та криогенних детекторів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

### **Актуальність теми.**

Сцинтиляційні матеріали на основі селеніду цинку завжди мали широкий попит для науки і техніки. Вони використовуються у рентгенівській інтроскопії, при виготовленні детекторів на основі діодів Шоттки, детекторів для рентгенівських сканерів багажу, у композитних сцинтиляторах детекторів альфа та бета часток.

Кристали ZnSe мають високий квантовий вихід, високу радіаційну стійкість, малий рівень післясвітіння. Але розвиток техніки для 3-D сканування об'єктів потребує сцинтилятори з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності сцинтиляційних характеристик. Тому розробка та виготовлення нових типів сцинтиляторів, що задовольняють сучасним вимогам до рентгенівських детекторів, є безумовно актуальною задачею.

Для створення сцинтиляційних матеріалів із наперед заданими властивостями необхідно було удосконалити або наново розробити методики отримання шихти, вирощування кристалів та їх післяростової обробки.

Ще однією актуальною задачею, що вирішувалася в роботі, було створення низькофонового криогенного сцинтилятора на основі кристалів селеніду цинку для експериментів з реєстрації безнейтринного подвійного бета розпаду.

Таким чином, дисертаційна роботи присвячена розробці нових технологій отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку з поліпшеними параметрами швидкодії та однорідності люмінесцентного сигналу для сучасних детектуючих систем рентгенівських томографів та низькофонових сцинтиляційних болометрів для криогенних спектрометрів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами.** Дисертаційна робота виконана відповідно до тематичних планів науково-дослідних робіт Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України в рамках держбюджетних тем та тем за замовленням, а саме: "Дослідження термодинаміки утворення центрів випромінювальної рекомбінації та радіаційної стійкості кристалів АІВVI" («Нірвана», 2002-2004 р.р., № держреєстрації 0102U002468), "Розробка критеріїв створення матричних скінтіляторів на основі халькогенідних та оксидних кристалів для комп'ютерної томографії" («Памір», 2004-2006 р.р., № держреєстрації 0104U000915), "Складно-леговані кристали скінтіляторів сполук АІВVI, механізми випромінень та застосування в медицині" («Томограф», 2010-2012 р.р., № держреєстрації 0110U001616), "Розробка високоефективних скінтіляторів для детектування іонізуючого випромінювання" («Сканер», 2012-2013 р.р., № держреєстрації 0112U008217), "Скінтіляційні матеріали на основі сульфідних і селенідних сполук АІВVI для датчиків мультиенергетичної радіографії (2013 р., № держреєстрації 0112U006200), «Створення оксидних та халькогенідних композитних скінтіляторів для високочутливих двоенергетичних детекторів багатозрізової комп'ютерної томографії» («Томограф-2», 2013-2015 р.р. 0113U001832), «Створення високоефективних скінтіляційних неорганічних матеріалів для новітніх систем низькофонової ядерної спектрометрії та медичної діагностики» (Шифр «Сфалерит», 2019-2021 р.р. № держреєстрації 0119U100764).

Дисертація Лалаянца О.І. побудована у традиційний спосіб і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Усі розділи містять власні короткі вступи та висновки.

У **вступі** обґрунтована актуальність досліджень по темі дисертації, поставлена мета роботи, визначені предмет і об'єкт досліджень, наведені наукова новизна і практична значимість результатів, а також відомості про апробацію роботи.

**Перший** розділ дисертації включає аналіз літературних даних щодо властивостей сцинтиляційних матеріалів на основі селеніду цинку та методів їх отримання. Окрім фізичних властивостей розглянуті механізми дефектоутворення, а також природа люмінесцентних смуг в кристалах ZnSe. Розглянуті різні типи сцинтиляторів для рентгенівських детекторів та низькофонових болометричних елементів для криогенних спектрометрів, описані методи отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку.

Аналіз літературних даних дозволив встановити актуальні напрямки розробки наукових основ та технологічних прийомів вирощування кристалів ZnSe зі значно покращеними властивостями.

У **другому** розділі детально описано методи і устаткування для вирощування кристалів ZnSe методом Бриджмена, а також прилади і методики для аналізу їх оптичних властивостей. Хочеться відзначити, що в роботі використовувався широкий комплекс сучасних апробованих методик, що дозволяють отримати достовірні дані.

У **третьому** розділі викладено результати щодо впливу катіонних домішок на функціональні параметри кристалів ZnSe.

Було обрано легуючі елементи (Al, Ga, In, Bi, Eu), що здатні утворювати з матрицею ZnSe тверді розчини заміщення та визначено закономірність зміни параметру решітки селеніду цинку при введенні катіонних домішок.

В результаті електростатичної взаємодії іону заміщення й вакансії в кристалах селеніду цинку утворюються пари точкових дефектів, а при подальшому відпалі легованих кристалів в парах цинку утворювались потрібні дефектні комплекси, які обумовлювали високоінтенсивну донорно-акцепторну рекомбінацію нерівноважних носіїв зарядів.

Були визначені параметри кристалічної решітки твердих розчинів, а також кінетичні характеристики радіолюмінесценції для кристалів ZnSe, легованих Al, Ga, In та Bi. Показана можливість керування дефектною структурою кристалів ZnSe за рахунок введення різних легуючих елементів.

Встановлено, що домішки алюмінію, галію та індію за рахунок утворення катіонзамісних структур сприяють утворенню вакансій цинку з формуванням мілких акцепторних рівнів поблизу валентної зони. Це дозволило за рахунок вакансійного механізму дифузії насичувати кристали міжвузельним цинком і формувати потрібні дефектні, що являють собою високоефективні центри випромінювальної рекомбінації.

**Четвертий** розділ містить результати досліджень щодо оптимізації стадій отримання ростової шихти, вирощування кристалів та їх відпалу в парах цинку.

Запропонований технологічний процес отримання шихти набув значних принципів відмінностей від існуючих: не застосовувалась термічна обробка у водні; була оптимізована методика введення алюмінію в шихту та ін.

Кристали вирощували методом Бриджмена-Стокбаргера у вертикальних компресійних печах. За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано дані про розподіл температур та інтенсивності конвекційних потоків газів в ростовій камері з різними конструкціями ростових вузлів та ростових тиглів. Запропонована конструкція двохзонної ростової установки дозволила здійснювати післяростовий термічний відпал, що збільшило кількісний вихід якісного сцинтиляційного матеріалу на 20-25 %.

Розроблено спосіб вирощування кристалів селеніду цинку із застосуванням графітового диску, що знаходиться в ростовому тиглі і рухається разом із зоною розплаву. Це дозволило зменшити радіальний температурний градієнт, знизити потужність нагрівача, зменшити термодесорбцію розплаву, збільшення довжину ефективної частини кристалу та поліпшити радіальну однорідність світлового виходу сцинтиляційного елемента. Також було суттєво модернізовано заключний етап отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку – їх термічну обробку, що поліпшує властивості кристалів.

**П'ятий** розділ містить результати досліджень щодо розробки технології отримання низькофонових сцинтиляційних болометричних кристалів ZnSe, збагачених природним ізотопом  $^{82}\text{Se}$ , для криогенних спектрометрів.

Було запропоновано новий метод синтезу  $\text{Zn}^{82}\text{Se}$  з елементів та виготовлена установка для очищення синтезованого матеріалу від надстехіометричних компонентів та оксидних домішок.

За результатами тестувань визначено, що синтезовані кристали  $\text{Zn}^{82}\text{Se}$  забезпечили найнижчий для криогенних детекторів рівень фонові активності.

За результатами роботи було реалізовано технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів ZnSe, збагачених природним ізотопом  $^{82}\text{Se}$  з поліпшеними сцинтиляційними параметрами.

**Наукова новизна та достовірність висновків роботи.** Дисертація Лалаянца О.І. являє собою завершене експериментальне дослідження, що виконане на високому науковому рівні. Всі наведені результати є новими. Хочу відзначити наступні нові результати роботи, які, на мою думку, заслуговують на особливу увагу:

1. Вивчено вплив домішок алюмінію, галію, індію та вісмуту на люмінесцентні властивості кристалів ZnSe. Показана можливість отримання високоефективних сцинтиляторів на основі ZnSe шляхом формування катіонзамісних структур.

2. Показано, що за рахунок вакансійного механізму дифузії міжвузельного цинку в кристалах  $\text{ZnSe}(\text{Al})$  відбувається формування потрійних дефектних комплексів, що обумовлюють випромінювальну рекомбінацію з максимумом люмінесценції 590 нм і часом висвічення 1,5 мкс.

3. Встановлено, що при концентрації донорної домішки алюмінію в діапазоні 0,001-0,005 % ат. в кристалах  $\text{ZnSe}(\text{Al})$  можуть бути досягнуті параметри неоднорідності сцинтиляційного сигналу не більше, ніж 3% при рівні післясвітіння 0,005 % через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.

4. Показано, що відпал кристалів ZnSe(Al) в парах цинку при температурі 980 °C та охолодженні зі швидкістю 800 градусів на годину призводить до зменшення концентрації власних точкових дефектів, та покращує рівень післясвятіння до 0,005 % через 3 мс після дії рентгенівського імпульсу.

5. Показана можливість отримання криогенних сцинтиляторів на основі кристалів Zn<sup>82</sup>Se з поліпшеними сцинтиляційними параметрами шляхом цілеспрямованого легування шихти радіаційно чистим алюмінієм з ефектом генерації вакансій цинку в кристалах на рівні 10 ppm, що обумовило формування центрів локалізації екситонів, які забезпечують високу сцинтиляційну ефективність та швидкодію при задовільних параметрах фононного сигналу.

**Достовірність і обґрунтованість** отриманих автором експериментальних даних підтверджується комплексом використаних сучасних апробованих методів, всі наукові положення та висновки аргументовано та обґрунтовано.

**Наукова і практична цінність отриманих результатів.** Розроблено принципово новий метод підготовки шихти для вирощування сцинтиляційних кристалів ZnSe(Al), що дозволило спростити та здешевити процес отримання шихти, у тому числі за рахунок поєднання процесу синтезу шихти з процесом вирощування сцинтиляційних кристалів.

Оптимізовано умови отримання сцинтиляційних кристалів для застосування в сучасних комп'ютерних томографах. Шляхом комп'ютерного моделювання теплових полів ростової печі удосконалено її конструкцію. Це зменшило вірогідність розтріскування кристалічних буль на 20 %.

Розроблено принципово новий метод вирощування кристалів ZnSe з використанням спливаючого в розплаві ZnSe графітового диску, який на 30% знижує радіальний градієнт фронту кристалізації та збільшує вихід на 25 % відносно традиційного методу вирощування.

Розроблено метод газофазного синтезу особливо чистого  $\text{Zn}^{82}\text{Se}$  з елементарних компонентів для криогенних низькофонових сцинтиляційних болометрів. Двохстадійне проведення синтезу в інертному газі та в протоці водню дозволило досягти 100 % виходу цільового продукту стехіометричного складу. Розроблено технологічну схему виготовлення болометричних сцинтиляторів на основі кристалів  $\text{ZnSe}$  збагачених природним ізотопом  $^{82}\text{Se}$ .

**Повнота опублікованих результатів дисертації.** Основні положення дисертації опубліковані у 18 наукових працях, серед них 6 статей у фахових наукових журналах, 6 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях, а також 6 патент України. Цього достатньо для ознайомлення наукової громадськості зі змістом роботи.

Зміст автореферату відображає основні результати, положення, рекомендації й підсумкові висновки і повністю відповідає змісту дисертаційної роботи. Автореферат оформлений відповідним чином.

До змісту дисертації є наступні **питання та зауваження:**

1. В тексті дисертації зустрічаються помилки, збої в форматуванні, а також неправильні переклади термінів.

2. Якість роботи могла б бути підвищена залученням експериментальних результатів дослідження структури кристалів селеніду цинку.

3. На рисунках 3.3-3.5 важко відрізнити позначення одних кривих від інших.

4. Як можуть змінитися властивості кристалів селеніду цинку при відхиленнях концентрації домішок від запропонованих?

5. На рисунку 4.14 відсутні позначення осей.

6. Інформацію, яка наведена в підрозділах 5.1 та 5.2, доцільніше перенести до літературного огляду.

7. Як автор пояснює значне зменшення післясвітіння у синтезованих за запропонованою методикою кристалах селеніду цинку?

Проте зазначені зауваження не знижують наукову та практичну цінність проведених досліджень, не піддають сумніву основні наукові результати і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

На основі вищевикладеного вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів та їх практичною значущістю дисертаційна робота Лалаянца О.І. «Отримання сцинтиляційних кристалів селеніду цинку для сучасних томографічних систем та криогенних детекторів» є завершеною науковою працею, яка містить нові, науково обґрунтовані результати, що були опубліковані у достатній кількості наукових праць, в повній мірі відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а здобувач Лалаянц Олександр Іванович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри технічної кріофізики  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут» МОН України,  
доктор технічних наук, доцент



Вадим СТАРІКОВ

Підпис зав. каф. ТКФ, д.т.н. Вадима СТАРІКОВА

ЗАСВІДЧУЮ

Проректор з науково-педагогічної роботи

Національного технічного університету

"Харківський політехнічний інститут"



Юрій ЗАЙЦЕВ