На правах рукописи

ПАВЛЮК МАРИНА ДМИТРИЕВНА

ДЕТЕКТОРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ СdTe И CdZnTe ДЛЯ ПРЯМОГО СЧЕТА РЕНТГЕНОВСКИХ И ГАММА - КВАНТОВ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва-2020

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН Федерального государственного учреждения «Федеральный научноисследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Научный руководитель:

Каневский Владимир Михайлович, доктор физикоматематических наук, руководитель Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Официальные оппоненты:

Маренкин Сергей Федорович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Платунов Михаил Сергеевич, кандидат физикоматематических наук, доцент, старший научный сотрудник Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Ведущая организация: Акционерное общество «Государственный научноисследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Защита состоится «____» 2020 г. в _____ ч ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференцзал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <u>http://kif.ras.ru/</u>.

Автореферат разослан _____ 2020 года.

Ученый секретарь Диссертационного совета Д 002.114.01 кандидат физ.-мат. наук

К.В. Фролов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Монокристаллы СdTe имеют высокий атомный номер компонентов (48 и 52 соответственно), что делает данное полупроводниковое соединение, наиболее перспективным при создании рентгеновских детекторов среди распространенных полупроводников [1] (Si, Ge, GaAs) поскольку все они обладают гораздо более низкой тормозной способностью и используют бо́льшие объемы материала. Данное обстоятельство имеет особенно важную роль при создании многоэлементных детекторов рентгеновского изображения, поскольку увеличение объема элемента (пикселя, либо стрипа) детектора приводит к снижению пространственного разрешения и, соответственно, качества изображения.

С другой стороны достаточная ширина запрещенной зоны обеспечивает возможность получения кристаллов CdTe и CdZnTe с высоким удельным сопротивлением и соответственно работу прибора при комнатной температуре. Более высокая тормозная способность материала позволяет создавать детекторы для широкого диапазона энергий – от 5 кэВ до 10 МэВ.

В настоящее время кристаллы CdTe и CdZnTe являются одним из ключевых материалов для разработки рентгеновских и гамма-детекторов работающих при комнатной температуре. В последние два десятилетия были предприняты огромные усилия в разработках как технологий роста этих кристаллов, так и устройств на их основе. Это позволяет развивать работы по созданию детекторных матриц на основе CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe с возможностью однофотонной регистрации с учетом энергии разрешения для цветной и спектроскопической рентгенографии, открывающей новые перспективы для применения в областях диагностической медицины, а также для оснащения экспериментальных станций на источниках синхротронного излучения.

На сегодняшний день высокого уровня достигли разработки коммерческих образцов кристаллов CdTe и твердых растворов на его основе, а также детекторных элементов на их основе, которые изготавливаются компаниями: Acrorad Co., Ltd (Япония), Redlen Technologies (Канада), Eurorad (Франция). Изготовлены медицинские приборы для обследования сосудов сердца, компьютерной томографии, мозга, головного проведения денситометрических исследований. Имеются примеры применения приборов для обнаружения наркотиков, взрывчатых веществ, оружия. При этом ограничивающим фактором является высокая стоимость этих продуктов, продиктованная недостатками существующих технологий выращивания и обработки кристаллов CdTe и, как следствие – низким выходом качественного кристаллического материала. В России производство приборов данного класса на основе монокристаллов CdTe отсутствует. Основными причинами являются значительная стоимость высокочистых исходных материалов (7N, 99,99999%) и отсутствие технологии получения монокристаллов CdTe диаметром более 100 мм с требуемой чувствительностью к рентгеновскому излучению, технологий механической обработки кристаллов (параметр шероховатости поверхности кристалла не выше 1 нм в сантиметровом диапозоне) и изготовления многоэлементных детекторов. Эти задачи являются важными и актуальными не только в научном, но и в практическом плане.

Целью данной работы является определение условий получения монокристаллов CdTe и CdZnTe диаметром 100 - 120 мм с привлечением метода математического моделирования, и создание на их основе рабочих элементов с параметрами, соответствующими для их использования в детекторах, а именно: высоким качеством микроструктуры, включая низкую плотность дислокаций, отсутствием Te преципитатов, высоким пропусканием в диапазоне длин волн 2-25 мкм и удельным электросопротивлением.

Для ее достижения необходимо решить следующие задачи:

- разработать методику очистки по получению чистых компонентов Cd, Zn и Te, с содержанием основного компонента не менее 99,99999% из таких исходных материалов, как КД-0 (99,96%), ЧДА (98%) и T-A1 (99,96%) при максимальном выходе очищенных материалов, с последующим выращиванием из них совершенных монокристаллов CdTe и CdZnTe требуемого для детекторов качества;

- смоделировать с помощью математических расчетов ростовой эксперимент для оптимизации процесса выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe, с целью увеличения выхода кристаллического материала, с повышенным совершенством микроструктуры и химической однородностью;

- определить оптимальное значение концентрация Zn, при котором изменение одного из параметров (удельное сопротивление) не приводит к деградации других (микроструктура, тип проводимости и ИК-пропускание);

- разработать методику обработки поверхности кристаллов для рабочих элементов детектора, с параметром шероховатости не более 1 нм в сантиметровом диапазоне;

- изготовить элементы из выращенных кристаллов, чувствительных к рентгеновскому излучению, для создания устройств цифрового рентгеновского изображения.

Научная новизна работы:

 На основе проведенных исследований впервые в РФ разработана и реализована методика получения особо чистых материалов Cd (из марки КД-0) – 99,99999% и Те (из марки T-A1) – 99,99999%, не уступающих по степени чистоты материалам, получаемым мировым лидером (Acrorad Co., Ltd (Япония)). Для Zn достигнута степень очистки (из марки ЧДА) – 99,999999%, что на порядок превосходит чистоту Zn, реализуемого мировым лидером. Потери очищаемого материала разработанным методом составляют менее 1%.

- Усовершенствована методика очистки исходных материалов от газовых примесей (углерод, азот, кислород) с применением криогенной откачки в условиях динамического вакуума, преимуществом которой является отсутствие загрязнения углеводородами масляных насосов.
- 3. Впервые разработана методика получения беспреципитатных монокристаллов CdTe и CdZnTe, диаметром более 100 мм детекторного качества;
- 4. Усовершенствована методика обработки поверхности кристаллов CdTe и CdZnTe, обеспечивающая шероховатость поверхности на уровне 0,8 нм, что на сегодняшний день является максимальным показателем, и соответствует шероховатости, обнаруживаемой на сколах данных кристаллов по плоскостям, являющимися плоскостями спайности.

Практическая значимость работы. Наибольшее значение с практической точки зрения имеют следующие результаты диссертационной работы:

- 1. Разработанная методика очистки материалов с минимальными их потерями (менее 1%) и безопасным получением компонентов, может быть использована для разработки технологии производства чистых Cd, Zn и Te.
- Численное моделирование позволило оптимизировать процесс выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe с целью увеличения выхода кристаллического материала с повышенным совершенством микроструктуры и химической однородностью.
- 3. Установленные зависимости между составом, условиями выращивания и их структурным совершенством, позволили повысить выход монокристаллического материала, пригодного для изготовления детекторов рентгеновского излучения.
- 4. Применение разработанной методики обработки поверхности монокристаллов CdTe и CdZnTe, обеспечивающей шероховатость поверхности на уровне 0,8 нм при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров, позволяет повысить количество монокристаллических стержней, вырезаемых из слитка, для последующего изготовления стриповых детекторов.
- 5. Впервые в РФ на основе выращенных монокристаллов CdTe и

CdZnTe был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор и получено цифровое рентгеновское изображение.

Методы исследования. Для решения поставленных задач применялись следующие методы: масс – спектральный анализ с индуктивно – связанной плазмой (MS); атомно – эмиссионный анализ с индуктивно – связанной плазмой (AES); энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС); математическое моделирование в программе ANSYS Fluent 14.5; катодолюминесценции, электронной и оптической (видимый и ИК-диапазоны) микроскопии, рентгеновской дифракции и рефлектометрии, рентгеновского рассеяния, измерения спектрометрических характеристик γ - излучением от источника ²⁴¹Am и ¹³⁷Cs, вольт-амперных характеристик (BAX).

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Методика получения чистых Cd, Te и Zn для синтеза и детекторных кристаллов CdTe и Cd1-xZnxTe. выращивания Проведение процессов дистилляции при наличии оксидной пленки на поверхности металла, которая появляется при плавлении очищаемых металлов (Cd, Zn или Te), позволяет существенно чистоту синтезируемых кристаллов. повысить Очищенные материалы характеризуются низким содержанием кислорода и металлов. С целью предотвращения примесей загрязнения углеводородами очишаемых компонентов масляных насосов применялась криогенная откачка, которая приводит к удалению газовых примесей в очищаемом материале. Полученные результаты эффективность разработанного высокую локазывают метода очистки компонентов.
- 2. Применение математического моделирования процесса диаметром CdTe выращивания кристаллов 100 ΜМ модифицированным методом Обреимова-Шубникова, позволило определить, что межфазная граница на стадии разрастания кристалла слегка выпуклая, а при температуре 1090 °С форма фронта кристаллизации становится плоской. Определены градиенты температур: осевой — 2-3 град/см и радиальный — 0.2-0.4 град/см.), способствующие формированию плоского фронта кристаллизации, что приводит к уменьшению количества дефектов в структуре кристалла.
- Структурное совершенство кристаллов Cd_{1-x}Zn_xTe зависит от концентрации Zn и условий роста; по результатам экспериментов были определены оптимальные соотношения, при которых улучшение одного из параметров (удельного сопротивления) не приводит к деградации других (микроструктуры, типа

проводимости и ИК-пропускания);

- 4. При концентрации Zn 10 %, с использованием 4-х ступенчатого посткристаллизационного охлаждения выращены монокристаллы Cd1-хZnхTe диаметром 120 мм со следующими характеристиками: отсутствие малоугловых границ и микродвойников, плотность дислокаций в кристалле не более 1,25□104 см-2, полуширина кривых качания в пределах 21-21,5 угл. сек., отсутствие Te преципитатов размером более чем ~ 1 мкм, пропускание более 65 % в диапазоне длин волн 2-25 мкм и удельное электросопротивление 8,8 · 1010 Ом см.
- 5. Основным условием в достижении параметра шероховатости не более 0,8 нм на площади порядка 225 мм² при механохимической обработке поверхности кристаллов CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe является время травления и концентрация травителя (p-p HBr+Br(2%) со смесью этиленгликоля и этилового спирта и t = 2 минуты).

<u>Достоверность.</u> Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается комплексными исследованиями, а также применением оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах и представлением результатов на международных и всероссийских научных конференциях.

Апробация работы. Результаты работ докладывались на XI, XII, XIII Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК), Москва; V и VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ); XXI Российской конференции по электронной микроскопии (ЭМ), Черноголовка, 2006 г.; VIII International Workshop on Expert Evaluation and Control of Compound Semiconductor Materials and Technologies, Spain, Cádiz, 2006 г.; 1-ой международной научной школе – семинаре, Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия), В.Новгород, 2007 г.; XIII конференции высокочистые вещества и материалы (получение, анализ, применение), Н.Новгород, 2007 г; IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, Germany, Dresden, 2008 r.; XI European Symposium on Semiconductor Detectors, Germany, Wildbad Kreuth, 2009 r.; 5th European Conference on Crystal Growth, Bologna, Italy, 2015 r; International Conference Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of Crystals and Thin Films, Saint-Petersburg, 2019. Результаты, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на молодежном конкурсе научных работ ИК

РАН в 2009 г и были отмечены премией.

<u>Личный вклад автора.</u> Автор принимал непосредственное участие в: - проведении экспериментов по очистке исходных компонентов Cd, Zn, Te и синтезу CdTe и $Cd_{1-x}Zn_xTe$;

- в экспериментах по выращиванию кристаллов CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe;

- проведении математического моделирования для исследования кинетики роста;

- контроле электрических параметров выращенных кристаллов (тип проводимости, электрическое сопротивление и фоточуствительность);

- исследовании влияния условий роста выращенных кристаллов Cd₁. _xZn_xTe на их структурное совершенство.

- исследовании оптимальных условий обработки поверхности кристаллов CdTe;

- изготовлении чувствительных элементов для детекторов из выращенных кристаллов;

- интерпретации полученных результатов;

- подготовке основных публикаций данной работы.

Публикации. Результаты опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, 13 тезисах конференций и 2 патентах. Список публикаций приведен в конце диссертации.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, списка литературы и приложения. Общий объем работы 153 страниц. Диссертация содержит 47 рисунков и 26 таблиц. Список цитируемой литературы включает 147 наименований.

Основное содержание работы

Во введении приводится общая характеристика работы: показана актуальность темы, сформулированы задачи диссертации, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведён обзор литературы по теме диссертационной работы. Дано описание кристаллической структуры CdTe и приводятся важные электрофизические свойства. Приведены сведения по термодинамическим свойствам элементов. Рассмотрена фазовая диаграмма Cd-Te, подробно включающая данные по фазовым переходам и области гомогенности системы [2]. Показано, что кристаллы CdTe и CdZnTe по совокупности параметров наиболее перспективны для неохлаждаемых детекторов рентгеновского и гамма-излучения. Приведено описание различных методов выращивания кристаллов, применяемые в настоящее

время, а также особенности роста монокристаллов CdTe. Описаны проблемы современных технологий выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe [3].

Вторая глава состоит из двух параграфов. В первом параграфе приводятся характеристики, выращиваемых кристаллов CdTe, до постановки цели данной работы. Второй посвящен анализу существующих методик глубокой очистки исходных элементарных компонентов Cd, Zn и Te. На основе проведенных исследований определены условия многостадийной вакуумной дистилляции исходных материалов и разработана методика очистки Cd, Zn и Те от чистоты 99,96% до 99,99999%, с минимальными потерями исходного материала (менее 1 %). Приводится подробная конструкция установки и ее процессов, параметры проведения особенности достоинства, и эффективность данного метода и данные о составе исходных образцов и продуктов очистки (Cd и Te - 99,99999%, Zn - 99,999999%) по 64 примесям металлов [А1]. Чистоту исходных и конечных продуктов оценивали по содержанию примесей в соответствующих кубовых остатках. Для анализа были применены масс – спектральный анализ с индуктивно – связанной плазмой (MS) на спектрометре Elan-6100 ("Perkin-Elmer", США) и атомно эмиссионный анализ с индуктивно – связанной плазмой (AES) на спектрометре Optima-4300 DV ("Perkin-Elmer", США). Сочетание двух методов анализа позволяет определять в исходных компонентах до 64 примесей металлов, что приводит к достаточно объективной оценке их проб выполнены Всероссийском чистоты. Анализы во научноисследовательском институте минерального сырья (ВИМС).



Рис. 1. Схематическое изображение распределения фаз в процессе дистилляции.

Особенность метода (Рис. 1.) заключается в сочетании процесса дистилляции и использовании оксидной пленки на поверхности металла, которая появляется при плавлении очищаемых металлов (Cd, Zn Te) благодаря естественному или содержанию кислорода. Температура в них дистиллируемого материала находилась вблизи точки плавления очищаемого вещества (для Cd -325°С, для Zn -425°С, для Te - 455°С). В этом и принципиальное отличие метода заключается дистилляции использованного в данной работе.

Так как процесс дистилляции происходит при температурах плавления материала, а не температурах испарения, таким образом не происходит подплавления оксидной пленки и последующего загрязнения очищаемого материала. Оксидная пленка служит хорошим коллектором оксидов примесей, образующихся в силу их большего сродства к кислороду по сравнению с металлами, за счет чего и протекает обменная реакция: где: Ме_A и Ме_B – элементы основного и примесного компонента соответственно (где В могут быть примеси таких металлов как: Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Ag, In и др.). За счет того, что оксиды примеси практически нелетучи (Р_{ме} превышает Р_{MeO} на несколько порядков, коэффициенты разделения Р_{Me}/Р_{MeO} >> 1), они задерживаются этой оксидной пленкой CdO, ZnO, TeO₂. Атомы кадмия, цинка и теллура собираются в холодном конце ампулы в виде конденсата.

Третья глава посвящена численному моделированию процесса роста монокристаллов (диаметром 100 мм) СdТе методом Обреимова-Шубникова. Решалась задача с использованием программного обеспечения ANSYS 14.5 Fluent, основанного на использовании приближенных методов математического моделирования.

Исследование кинетики в процессе выращивания кристаллов CdTe весьма затруднительно. Растуший кристалл хорошо экранирован. фронт кристаллизации (ФК) находится в расплаве и его визуализация невозможна. Была смоделирована ростовая печь и на основе этой модели, моделировался процесс роста, состоящий из трех этапов. На первом этапе рассчитывали тепловой профиль шахты печи, на втором этапе рассчитывалось внутренне пространство печи с кварцевой ампулой и находящимся в ней тиглем с расплавом. Распределение температуры показано на рисунках 5 и 6. Рассчитано движение фронта кристаллизации в процессе роста кристалла СdТе по 5 точкам кристаллизации. Вид ФК кристалла представлен на 7 (красным рисунке цветом расплав, синим цветом доля закристаллизовавшегося кристалла).



с. 5. Распределение температуры внутри печи в отсутствии ампулы и тигля с расплавом.



Рис. 6. Распределение температуры внутри печи с кварцевой ампулой и тиглем с расплавом.



Рис. 7. Вид ФК кристалла CdTe (диаметром 100 мм) по 5 точкам кристаллизации.

Для надежности полученных результатов были проведены дополнительные исследования, а именно была проведена рентгеновская топография с использованием синхротронного излучения. Результаты расчета согласуются с результатами ростового эксперимента и по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты топографии (Рис.8), полученные с помощью синхротронного излучения, полностью подтверждают адекватность численной модели [А2].



Рис. 8. Рентгеновская топография кристалла CdZnTe.

Четвертая глава состоит из трех параграфов. В **первом** приводиться схема (Рис.9), описание и особенности ростового оборудования [Б1], которое применялось для выращивания кристаллов CdTe и CdZnTe методом Обреимова-Шубникова [Б2].



Рис. 9. Схема печи.

корпус печи,
 кварцевая ампула,
 ростовой тигель с крышкой,
 росплав,
 расплав,
 нагреватель стенки печи (спираль),
 6-нагреватель днища печи (змеевик),
 7-электрическая шунтирующая линия,
 переключатель,
 термопары,
 10 – управляющее устройство.

Техническим результатом было прекращение подогрева тигля снизу, что приводит к исчезновению вертикального температурного градиента. Осуществление данной операции привело к отсутствию пор и парофазных кристаллов на поверхности слитка.

Во **втором** на основании теоретического анализа была смоделирована программа посткристаллизационного охлаждения кристаллов (Рис. 10), учитывающая все установленные фазовые переходы в соединении CdTe [2].



В ходе экспериментов было установлено оптимальное посткристаллизационное четырехступенчатое термостатирование.

Рис. 10. Базовая программа кристаллизационного и посткристаллизационного охлаждения слитка.

В третьем приводится отработка условий синтеза и роста соединений CdTe и CdZnTe. В синтезе был применен метод регулирования состава путем «создания давления ненасыщенного пара летучего компонента», позволяющий применить простую печь и обладающий высокой точностью. В этом методе [4] регулирование состава соединения достигается за счет внесения дополнительного расчетного количества летучего компонента сверх заданного соотношения, которое полностью испаряется в свободном объеме ампулы и создает требуемое парциальное давление пара над расплавом. Таким образом, предотвращается переход в газовую фазу этого компонента из расплава и сохраняется первоначальный состав соединения.

кадмия над синтезируемым соединением задается Давление пара В соответствии с величиной. которую запланировали получить при последующем росте монокристаллов. Синтез поликристаллов CdTe, Cd1. _xZn_xTe проводили в однозонной горизонтальной трубчатой печи при температуре приблизительно на 10 К выше температуры плавления твердого расплава и использовали Cd, Zn и Te, подвергнутые многократной вакуумной дистилляции (степень чистоты на уровне 7N-8N).

Показано, что очистка от кислорода исходных компонентов позволила применять для синтеза неграфитизированные ампулы, что исключило дополнительное загрязнение CdTe углеродом, кремнием и кислородом. За счет собственной технологии очистки исходных веществ, удается после кристаллизации сохранить чистоту кристаллов на уровне ~ 6N.



Рис. 2. Схематическое изображение зарождение кристалла, его разрастание и последующий рост.

Кристаллы CdTe CdZnTe И выращивали модифицированным Обреимоваметодом Шубников с применением техники самозатравления монокристалла. Принцип техники самозатравления [4] (Рис.2) монокристалла заключается в создании условий кристаллизации вне контакта со стенками контейнера использовании «перевернутого» И осевого градиента температуры, обеспечивающего направление кристаллизации слитка (в отличие от других методов) сверху вниз.

В настоящее время кристаллы CdTe чаще применяют не в чистом виде, а с присадками Zn. Введение Zn, стабилизирует кадмиевую подрешетку кристаллов CdTe [5], несколько улучшая структурные характеристики получаемых кристаллов. Использование такого материала объясняется увеличением ширины запрещенной зоны (CdTe (~ 1,5 эB), а для CdZnTe (~ 1,6 эB)), что позволяет получать полуизолирующие кристаллы с более высоким удельным сопротивлением до 10¹¹ Ом см.

Приведено описание методики экспериментов по выращиванию методом Обреимова-Шубникова монокристаллов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0.1 – 0.25). Было изучено влияние концентрации Zn (x) на их структурное совершенство. Установлено, что кристаллы, в которых величины x не превышали 0.12, характеризовались достаточно высоким качеством микроструктуры (см. табл.1).

Параметр	Cd _{1-x} Zn _x Te	Cd _{1-x} Zn _x Te	Cd _{1-x} Zn _x Te Cd _{1-x} Zn _x Te	
	x = 0.1	x = 0.12	x = 0.17	x = 0.25
Плотность	Хаотичное	Хаотичное	Хаотичное	Блочные
дислокаций, см ⁻²	расположение	расположение	расположение	границы,
	дефектов,	дефектов,	дефектов,	двойники,
	$N_{a} = 1,25 \cdot 10^{4}$	$N_{\mu} = 5 \cdot 10^4$	$N_{A} = 4.6 \cdot 10^{5}$	$N_{\mu} > 10^{6}$
р, Ом · см 8,8 · 10 ¹⁰		$8,8 \cdot 10^{10}$	$8,6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
Полуширина 21		25	25 50	
кривых качания,				
уг. сек.				
ИК пропускание,	К пропускание, ≥ 60		≤ 50	≤ 50
%				
Тип	р-тип	р- и п-тип	р- и n- тип	n- тип
проводимости				

Таблица 1. Сравнительные характеристики Cd_{1-x}Zn_xTe кристаллов (x=0,1-0,25)

Из анализа элементарного состава с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) выявлено распределение компонентов вдоль и перпендикулярно оси слитка и установлена высокая однородность компонентов (Рис.3 и 4).



Рис. 3. Диаграмма распределения примеси перпендикулярно оси роста слитка CdZnTe.



Рис. 4. Диаграмма распределение компонентов в кристалле CdZnTe по высоте слитка.

Полученные данные об однородности образцов, подтверждают отсутствие процессов распада твердых растворов.

Четвертый параграф посвящен изучению структурных характеристик монокристаллов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}$ Те в зависимости от условий роста. Методом Обреимова-Шубникова были выращены две группы монокристаллов $Cd_{0,9}Zn_{0,1}$ Те (слитки диаметром 100 - 120 мм и высотой 30 - 35 мм). Слитки первой группы после кристаллизации охлаждали с постоянной скоростью равной 3 К/час вплоть до комнатной температуры. Слитки второй группы подвергали ступенчатому охлаждению, до 1350 К охлаждали со скорость 0,5 К/час, в интервалах фазовых переходов они охлаждались со скорость 50 К/час, в интервалах стабильного существования фаз производились выдержки в течение 10 часов, после прохождения всех фазовых переходов, охлаждали со скоростью 10-20 К/час до комнатной температуры.

Микроструктуру выращенных кристаллов исследовали методами катодолюминесценции, электронной (TEM, SEM) и оптической (видимый и ИК-диапазоны) микроскопией, рентгеновской дифракцией.

Проведены исследования в режиме интегральной катодолюминесценции с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM 515. На рис. 11 показаны дислокации, изображение получено при облучении электронами плоскости естественного скола (110).



Рис. 11. Изображения дислокационной структуры кристаллов CdZnTe, охлажденных после кристаллизации по различным режимам: (а) режим при постоянной скорости охлаждения, (б) ступенчатый режим охлаждения.

В результате на образцах с монотонным охлаждением обнаружена блочная структура, дислокации собраны в малоугловые границы, с плотностью дислокаций более 10⁶ см⁻². Использование ступенчатого отжига приводит к хаотичному распределению дислокаций. Средняя плотность дислокаций составляет 1,25·10⁴ см⁻² и не были обнаружены малоугловые границы, микродвойники и другие протяженные дефекты. С этими данными согласуются результаты рентгенодифракционных исследований.

Рентгеновские исследования проводились на двухкристальном рентгеновском спектрометре с использованием Си К_{а1} излучения. Кривые дифракционного отражения (КДО) от исследованных структур записывались в режимах θ - и θ -2 θ сканирования. Типичные кривые качания показаны на рис. 12. Наличие дислокаций с плотностью больше $5 \cdot 10^5$ см⁻² вызывает образование разориентированных друг относительно друга блоков. В этом случае на кривой качания каждый блок последовательно дает свою кривую, сдвинутую на угол разориентировки относительно вертикальной оси вращения. Это приводит к уширению кривой качания, по которому можно зарегистрировать блочное состояние монокристаллов.

Измеренные полуширины кривых качания для первой группы слитков находятся в пределах 125-152 угл. сек., а для второй группы в пределах 21-21,5 угл. сек.. Наличие единичных пиков во многих точках в образцах второй группы свидетельствует об отсутствии микроблочности в монокристаллах.



Рис. 12. Кривые качания в режимах θ - и θ - 2θ сканирования образцов охлажденных после кристаллизации по различным режимам: (a, б) режим при постоянной скорости охлаждения, (в, г) ступенчатый режим охлаждения.

Почти все кристаллы CdZnTe детекторного качества производимые сегодня, содержат большие концентрации Те включений и преципитатов. Для получения полуизолирующих кристаллов, необходима компенсация

дефектов мелким донором (Cl или In), которая как следствие, требует небольшого смещения состава в сторону избытка Те и это неизбежно приводит к образованию преципитатов. Контроль образцов на наличие теллуровых преципитатов проводился с помощью модифицированного микроскопа Carl Zeiss E2, где в качестве инфракрасного приемника использовалась CCD-матрица.

На рис. 13 показаны изображения, выявленные посредством ИК - микроскопа (Те преципитаты в виде темных точек), снятых с образцов толщиной 10 – 20 мм. При монотонном охлаждение (Рис. 13. а) большая плотность Те преципитатов образуется в процессе охлаждения как внутри монокристаллических зерен, так и вдоль структурных дефектов, таких как границы зерен, двойники и субзеренные границы. Высокая концентрация преципитатов по границе микродвойника и отсутствие их в окрестности границы, может служить косвенным доказательством зарождения новой фазы



Рис. 13. Изображения выявленные посредством ИК – микроскопа снятых с образцов, выращенных в различных условиях: (а) режим при постоянной скорости охлаждения, (б) ступенчатый режим охлаждения.

на микродефектах кристалла. Для слитка, выращенного с применением ступенчатого охлаждения (Рис. 13. б), Те преципитаты размером меньше чем ~ 1 мкм, не были установлены в данной работе.

Наиболее часто встречающееся высокое остаточное оптическое поглощение $(0,2 - 0,3 \text{ см}^{-1})$ вызвано преимущественно не контролируемыми точечными дефектами, загрязнениями, оптически не активными микроучастками в кристалле, в которых сконцентрированы теллуровые преципитаты и определенные комплексы собственный дефект – примесный атом.

Исследования кристаллов на пропускание ИК излучения в диапазоне 2 - 25 мкм, выполнялись на Фурье-спектрометре (Рис. 14). Следует отметить, что ухудшение пропускания в длинноволновой области, так же как и для CdTe [A3] кристаллов, наблюдается при повышении концентрации в материале остаточных примесей или легирующего элемента до $N_{\rm Cl} > 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³.



Рис. 14. ИК спектры пропускания кристаллов: (a) CdZnTe охлажденных после кристаллизации при постоянной скорости, (б) CdTe (кривая 1) и CdZnTe (кривая 2), охлажденных после кристаллизации ступенчатым образом.

Таким образом, исследования подтверждают влияние режимов посткристаллизационного охлаждения на качество получаемых кристаллов, так же как и у кристаллов CdTe.

Пятая глава посвящена получению детекторов рентгеновского и гамма излучения, состоящая из двух частей. В первой приведены результаты исследования различных способов химической обработки кристаллов CdTe и CdZnTe изготовления чувствительных элементов для детектора рентгеновского гамма-излучения. Для исследований использовали И теллурида кадмия, выращенные, как с соблюдением монокристаллы стехиометрического состава, так и с избытком Те – 0.2%. Исследовались образцы размером 15×10×3 мм с кристаллографической ориентацией направления роста (111) и сколы по плоскостям спайности (110).

Был проведен комплекс исследований. В первую очередь были исследованы процессы пластической деформации кристаллов CdTe при действии сосредоточенной нагрузки и измерена микротвердость граней на сколах и после соответствующих механических обработок. Было показано, что пластическая деформация CdTe при комнатной температуре осуществляется как скольжением дислокаций, так и двойникованием. Полученные данные были использованы при отработке режимов механической и химикомеханической полировки, а так же и для обработки кристаллов CdZnTe.

Оценка результатов травления проводилась на основании анализа следующих характеристик: 1) структурного совершенства приповерхностных областей с помощью рентгенодифракционных исследований и 2) величине шероховатости и нарушенного приповерхностного слоя методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновского рассеяния.

В результате подбора полирующего травителя для CdTe кристаллов удалось достичь значение шероховатости соответствующее шероховатости скола [A4]. Полученные данные были использованы при отработке режимов

механической и химико-механической полировки (схема № 8) поверхностей кристаллов CdZnTe.

По данным рефлектометрии величина эффективной высоты шероховатости составила в среднем 8,5 A, а по данным рентгеновского рассеяния в среднем 8,0 A.

Позитивной особенностью метода выращивания является также воспроизводимое затравление и последующий рост монокристалла в направлении <111>. Благодаря этой особенности полированные диски диаметром до 100-120 мм и толщиной 2 мм с ориентацией (111) скрабируются по плоскостям (110) перпендикулярно плоскости диска (Рис. 16).



Рис. 15. Элементы из выращенного слитка Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te.

Такая операция еще больше повышает количество монокристаллических стержней, из выращенных слитков, при этом существенно снижаются потери материала благодаря отсутствию механической обработки боковых плоскостей.

Во **второй** части приводятся вольт-амперные и спектрометрические характеристики чувствительных элементов для детекторов рентгеновского и гамма-излучения. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись для определения удельного сопротивления и рабочего диапазона напряжений. В диапазоне напряжений от -300 до 300 В ВАХ линейна и симметрична, наблюдается омическая зависимость тока от напряжения. Удельное сопротивление образцов на участке от 0 – 300 В дает значения 7,75·10¹⁰ - 8,4·10¹⁰ Ом·см. В таблице 2 приведены значения I_d, I_l, I_l/I_d, R_т и $\rho_{\rm T}$ в зависимости от напряжения.

<i>U, B</i>	I _d (темновой), нА	R _m , Ом	ρт, Ом∙см	Iı (световой), нА	$I_{l'}I_{d}$
-300	-4,2	$7, 1 \cdot 10^{10}$	8,875·10 ¹⁰	-70125	16696
-200	-2,8	7,1·10 ¹⁰	8,875·10 ¹⁰	-47900	17107

Таблица 2. Характерные значения в зависимости от напряжения

-100	-1,5	6,6·10 ¹⁰	8,25·10 ¹⁰	-23100	15400
-50	-0,8	6,2·10 ¹⁰	7,75·10 ¹⁰	-12500	15625
0	0	0	0	0	0
50	0,8	6,2·10 ¹⁰	7,75·10 ¹⁰	12000	15000
100	1,5	6,6·10 ¹⁰	8,25·10 ¹⁰	23000	15333
200	2,8	7,1·10 ¹⁰	8,875·10 ¹⁰	48000	17143
300	4,2	7,1·10 ¹⁰	8,875·10 ¹⁰	70000	16667

Образцы демонстрируют высокую фоточувствительность, которая достигает десятки тысяч. Приведенные данные характеризуются низкими токами при повышенных напряжениях, подаваемых на образец, что свидетельствует о незначительной концентрации поверхностных дефектов и подтверждает качественную обработку поверхности образца.

Для измерений спектрометрических характеристик полупроводникового детектора применялось γ - излучение от источника ^{241}Am с энергией 59,54 кэВ, а так же β – излучение от конверсионных электронов и γ - излучение от источника ^{137}Cs с энергией 624 кэВ. Облучение образцов производилось непосредственно в сплошной электрод, т. е. параллельно электрическому полю. Были определены следующие зависимости: 1) регистрация β – излучения от источника ^{137}Cs - хорошо прорабатывается амплитудный пик от регистрации конверсионных электронов с энергией 624 кэВ. Оценочная толщина мертвого слоя ~ 20 кэВ, достаточно тонкий и как следствие бо́льшая чувствительность; 2) амплитуды импульса от напряжения смещения $V_{\rm см}$ при γ - излучение от источника ^{137}Cs (Рис. 16) - хорошо выделяется фотопик, соответствующий γ - квантам с энергией ~ 660 кэВ.



Рис. 17. Спектр γ - излучения от источника ¹³⁷Сs. Время формирования сигнала RC=0,2 мкс при напряжение смещения Vcм = 550 B.

При пяти часовом облучении при напряжениях смещения от 100 до 750 В было зафиксировано неизменное положение фотопика в энергетическом спектре излучения. Кристаллы не подвержены явлению поляризации, за исключением одного образца. Условия измерений были одинаковые, а амплитуда плавно увеличивалась с 224 до 542 канала. Вызванная излучением поляризация возможно в большей степени связана со свойствами в пределах контакта,

чем с объемными свойствами детектора; 3) максимальной амплитуды шума в зависимости от Vсм. Указанная зависимость представлена в таблице 3.

Таблица 3. Максимальная амплитуда шума в зависимости от V_{см.}

V _{см} , В	100	200	400	600	750
A_{Makc} , кэ B	19	20	21	25	28

При дальнейшем увеличении напряжения смещения (V_{см} выше 750 В) амплитуда шума резко возрастает, что приводит к «замазыванию» амплитудного спектра, делая не возможным регистрацию излучения; 4) измерение качественной картины энергетического разрешения по линии ¹³⁷Cs в зависимости от времени формирования усилителя RC. Амплитудные спектры излучения ¹³⁷Cs (с фильтром) измерялись при времени формирования усилителя RC. Амплитудные спектры излучения RC = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 мкс. Качественная оценка свидетельствует, что наиболее предпочтительным является RC = 0,2 мкс (Рис.17); 5) регистрация γ-излучения от источника ²⁴¹Am:



Рис. 18. Спектр у- излучения ²⁴¹Ат при RC = 0,2 мкс и Vсм = 550B.

Таблица 4. Зависимость энергетического разрешения от *RC* при *V*см = 550*B*

RC, мкс	0,05	0,1	0,2	0,5
$\Delta_{1/2,}$ кэ ${ m B}$	13,5	13,5	14,0	21,1

измерение энергетического разрешения в зависимости от времени формирования RC усилителя при облучении его гамма-квантами $^{241}\mathrm{Am}$ с энергией 59,54 кэВ - (при $V_{\rm cm}$ = 550B). Указанная зависимость представлена в таблице 4.

Спектр γ - излучения ²⁴¹Am при RC = 0,2 мкс и Vcм = 550B приведен на рис. 18.

Хорошо прорабатывается пик от γ – квантов 60 и даже 17 кэВ энергетическое разрешение (по правому склону пика) ~ 14 кэВ. В тоже время из-за недостаточного $\mu\tau$ справа от пика много импульсов от не полностью собранных зарядов.

Измерялось разрешение пика от 241 Am в зависимости от RC (при V_{см} = 300B). Указанная зависимость представлена в таблице 5.

RC, мкс	0,05	0,1	0,2	0,5
Δ1/2, кэВ	15,5	17,5	18,5	24,0

Таблица 4. Зависимость энергетического разрешения от RC при $V_{CM} = 300B$

Из таблицы 4 и 5 влияние V_{см} и RC очевидны. Такие спектральные характеристики достаточны для применения этих детекторов в рентгеновской и гамма спектроскопии.

Спектральные характеристики кристаллов исследовались при охлаждении до -30 °C. В таблице 6 приводится энергетическая разрешающая способность при термоэлектрическом охлаждение детектора.

Рабочее	Энергетическое		Энергетическое		Количество импульсов в	
напряжение,	разрешение пика		разрешение пика		пике	
В	ПШПВ, кэВ		ПШДВ, кэВ			
	пик 13,95	пик	пик 13,95	пик	пик 13,95	пик 59,96
		59,96		59,96		
100	3,81	17,16	6,91	27,15	2371	8400
180	2,17	16,72	4,72	27,31	3356	22247
250	1,76	12,13	5,87	23,73	1113	12157
300	1,09	7,00	2,61	11,51	4350	8066
400	1,58	16,23	3,55	23,06	7148	31169

Таблица 6. Технические характеристики детекторов в зависимости от напряжения.

На рис. 19 (а, б, в, г, д) представлены спектры у-квантов источника ²⁴¹Am, полученные от кристаллов CdZnTe размером 5X5X2 мм и охлажденный до – 30°C при напряжении смещения 100, 180, 250, 300 и 400 В, соответственно. Облучение чувствительного элемента параллельно электрическому полю со стороны отрицательного электрода.



Рис. 19. Спектр γ -квантов источника ²⁴¹Am, полученный СdZnTe детектором (охлажденный до -30° C) при V_{cst} : (a) 100 B, (б) 180 B, (в) 250 B, (г) 300 B, (д) 400 B.

Из спектров, представленных на рис. 19(в) и рис. 19(г) видно, что с температуры низкоэнергетические пики улучшаются по понижением интенсивностью при комнатой температуре (рис.18). сравнению с Охлаждение -30 °C приводит детектора ло к разделению 13 И 17 кэВ низкоэнергетических пиков И имеют хорошие спектрометрические характеристики. Однако. основной высокоэнергетический пик 59,9 кэВ, ухудшился. Это объясняется тем, что низкоэнергетические пики формируются за счет переноса электронов, а высокоэнергетический пик за счет переноса электронов и дырок. При понижении температуры µт дырок падает и, соответственно, вклад дырочной компоненты в формировании пика падает, поэтому происходит деградация высокоэнергетического пика.

На базе полученных монокристаллов CdTe и CdZnTe, обработанных по предложенной выше схеме были изготовлены чувствительные элементы, используя которые сотрудниками филиала ИРЭ РАН г. Фрязино был изготовлен многоэлементный рентгеновский детектор. С использованием этого детектора было получено впервые в России рентгеновское изображение [A5]. Линейные многоэлементные рентгеновские детекторы, представляют собой разделенные на стрипы стержни сечением $2 \cdot 2 \text{ мм}^2$ и общей длиной 512 мм. Расстояние между центрами стрипов составляет 1 мм. Изображение предмета, помещаемого между рентгеновской трубкой и детектором, создается при его сканировании, со скоростью 20 см/сек. Время считывания сигнала с каждого стрипа составляет 5 мкс. Цифровое изображение различных объектов показано на рис. 20.



Рис. 20. Изображение различных технических изделий на базе рабочих элементов CdZnTe выращенных в ИК РАН

Достигнуто достаточно высокое качество изображения при комнатной температуре, которое превосходит качество изображения, получаемое с помощью аналогичных устройств, использующих сцинтилляторы. Это открывает широкие перспективы применения разработанного устройства в различных областях науки и техники.

Основные результаты и выводы:

- На основе проведенных исследований определены условия многостадийной вакуумной дистилляции исходных материалов, позволившие разработать методику очистки Cd, Zn и Te от чистоты 99,96% до 99,99999% с анализом по 64 примесям, с минимальными потерями исходного материала (менее 1 %).
- 2. Проведено математическое моделирование процесса выращивания кристаллов СdTe диаметром 100 мм модифицированным методом Обреимова-Шубникова для оптимизации условий роста. Рассчитано, что межфазная граница на стадии разрастания кристалла слегка выпуклая, а при температуре 1090 °C форма фронта кристаллизации становится плоской. Определены оптимальные условия роста (градиенты температур: осевой 2–3 К/см и радиальный 0.2–0.4 К/см.) с плоским фронтом кристаллизации, способствующие уменьшению дефектов структуры. Установлено, что снижение осевого градиента температуры при уменьшении подогрева дна тигля устраняет появление пор и парофазных кристаллов на поверхности слитка.
- Синтезированы соединения CdTe, Cd_{1-x}Zn_xTe и проведен анализ микропримесного состава полученных кристаллов. За счет разработанной методики очистки исходных веществ, после синтеза и роста удается сохранить высокую степень чистоты соединений CdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe.
- 4. Предложены оптимальные условия роста (четырехступенчатое охлаждение, при осевом градиенте температуры 2-3 К/см и радиальном градиенте 0,2-0,4 К/см) монокристаллов СdTe и Cd_{1-x}Zn_xTe, при оптимальной концентрации Zn x = 10 %, без малоугловых границ, микродвойников и микрофазных включений, с плотностью дислокаций 1,25×10⁴ ÷ 3×10⁴ см⁻². Получены совершенные монокристаллы

диаметром до 120 мм, с высоким удельным электрическим сопротивлением ($8,8 \cdot 10^{10} \, \text{Om} \cdot \text{cm}$).

- 5. Установлены оптимальные условия механохимической полировки (время травления и концентрация травителя) поверхности кристаллов CdTe и CdZnTe, для получения параметра шероховатости менее 1 нм, что позволило снизить величины темновых токов и увеличить эффективное удельное электросопротивление до 10¹⁰ - 10¹¹ Ом см. Достижение среднеквадратичной высоты шероховатости менее 1 нм при линейных размерах обрабатываемых пластин на уровне нескольких сантиметров соответствует результатам мирового уровня.
- 6. Проведены измерения спектрометрических характеристик, которые показали. что чувствительные элементы являются спектрометрическими, спектральные а ИХ характеристики требованиям, соответствуют предъявляемым к чувствительным рентгеновской спектроскопии. элементам Были изготовлены чувствительные элементы из монокристаллов CdTe и Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te, из которых сконструирован многоэлементный рентгеновский детектор. Впервые в России было получено цифровое рентгеновское изображение при использовании этого детектора.

Список литературы:

1. Абызов А.С., Ажажа В.М., Давыдов Л.Н., Ковтун Г.П., Кутний В.Е., Рыбка А.В. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма – излучения. Технологии и конструирование в электронной аппаратуре. № 3, 2004, с. 3 - 6.

2. Ivanov Yu. M. Configuration of the cadmium telluride homogeneity boundaries// Russ. J. of Inorg. Chem., 2014. Vol. 59. No. 14. P. 1705–1714.

3.http://enpl.mephi.ru/download/seminars/2012-05-20_02-39-

09_A.Bolotnikov_2012_05_18.pdf

4. Иванов Ю.М. Выращивание монокристаллов с использованием эффекта самозатравления. Неорганические материалы, Т.34, №9, 1998, с. 1062-1068 5. К. Guergouri, Y. Marfaing, R. Triboulet and A. Tromson-Carli. Relations between structural parameters and physical properties in CdTe and Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te alloys. Revue Phys. Appl. 25, № 6, 1990, p. 481-488

Список публикаций по теме диссертации

А1. <u>М. Д. Павлюк</u>, В. М. Каневский, Ю. М. Иванов. Получение Cd, Zn и Te высокой чистоты методом многостадийной вакуумной дистилляции.// Неорганическая химия. – 2013. - Т. 58, 8. - С. 1082-1085.

А2. <u>М.Д. Павлюк</u>, Е.А. Суханова, М.П. Зыкова, И.С. Волчков, В.М. Каневский, И.А. Субботин, К.М. Подурец, Б.Ф. Павлюк, Ю.М. Иванов. Математическое моделирование процесса выращивания монокристалла CdTe методом Обреимова-Шубникова.// Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, 1. – С. 5-10.

A3. <u>M.D. Pavlyuk</u>, I.A. Subbotin, V.M. Kanevsky, V.V. Artemov. Stepwise cooling technique as a method of growing high-perfection Cl-compensated CdTe.// Journal of Crystal Growth. 2017. – V. 457. – P. 112-116.

А4. Каневский В.М., Иванов Ю.М., Поляков А.Н., <u>Зенкова М.Д.</u>, Акчурин М.Ш., Асадчиков В.Е., Рощин Б.С., Кожевников И.В., Гайнутдинов Р.В., Занавескин М.Л. Исследование шероховатости поверхности подложек из совершенных монокристаллов СdTe.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2006. — Т. 12. — С. 12-14. А5. <u>Pavlyuk M.D.</u>, Kanevsky V.M., Dvoryankin V.F., Kudryashov A.A., Petrov

A.G. and Ivanov Yu.M. Detectors for Digital X-Ray Imagers Manufactured of Melt-Grown CdTe and CdZnTe Single Crystals. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2010. - V. 624. - P. 482 - 485.

Патенты

Б1. Ю.М.Иванов, А.Н.Поляков, М.Д.Зенкова, В.М.Каневский. Установка для выращивания кристаллов.// Патент на полезную модель RU 51030 U1 2006.01
Б2. Ю.М.Иванов, А.Н.Поляков, М.Д.Зенкова, В.В.Артемов, В.М.Каневский. Способ получения кристаллов CdTe. RU 2341594 C2, 2008.

Благодарности:

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждение результатов: д.ф.-м.н В.М. Каневскому профессору, д.т.н. Ю.М. Иванову, , профессору, д.ф.-м.н. В.Е. Асадчикову, д.ф.-м.н. А.Э. Волошину (ИК РАН), к.х.н. Е.А. Сухановой (РХТУ), к.ф.-м.н. И.А. Субботину (ИК РАН), к.ф.-м.н. В.В. Артемову (ИК РАН), В.А. Федорову (ИК РАН), В.С. Чудакову (ИК РАН), к.ф.-м.н. Б.С. Рощину (ИК РАН), д.ф.-м.н. С.А. Балдину (ФГУП ВНИИА), д.ф.-м.н. Ю.А. Петухову (РНИИРП) и к.ф.-м.н. В.Ф. Дворянкину (ИРЭ РАН).