

В.Я. ДЕГОДА,¹ М.С. БРОДИН,² М. АЛІЗАДЕ,¹ Г.П. ПОДУСТ,¹ Н.Ю. ПАВЛОВА,³
Б.В. КОЖУШКО²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03127)

² Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

³ Київський національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова
(Вул. Пирогова, 9, Київ 01601)

УДК 539

DIPOLE-ЦЕНТР У КРИСТАЛАХ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

Встановлено, що відома смуга свічення з максимумом біля 630 нм в нелегованих кристалах ZnSe зумовлена рекомбінацією як вільних електронів на локалізованих дірках, так і рекомбінацією вільних дірок на локалізованих електронах. Такий результат вдалося отримати завдяки порівнянню між собою, по-перше, експериментальних значень стаціонарних інтенсивностей люмінесценції зі значеннями інтенсивностей фосфоресценції та термостимульованої люмінесценції, і, по-друге, величин провідності при стаціонарних умовах з кривими релаксації струму та термостимульованої провідності. Для пояснення нетипових спектральних особливостей смуги свічення 630 нм, запропоновано існування комплексного (не точкового) центра, на якому можуть альтернативно реалізовуватись обидва механізми рекомбінації. Такий центр можна назвати Dipole-центром. Для багатоцентрної моделі кристалофосфору з присутнім у ньому Dipole-центром рекомбінації проведено теоретичний аналіз і встановлено, що саме цей центр зумовлює широкую смугу свічення із загальним максимумом при 630 нм. Це дозволяє запропонувати сцинтиляційний матеріал нового типу – з Dipole-центром у ролі центра свічення, який не потребує пасток для забезпечення високого виходу люмінесценції.

Ключові слова: ZnSe, центри свічення у кристалофосфорах, люмінесценція, Dipole-центр.

1. Вступ

Селенід цинку (ZnSe) належить до широкозонних напівпровідників $A^{II}B^{VI}$ [1–8] і досліджується вже досить тривалий час. Кристали ZnSe є гарним модельним матеріалом для вивчення фізичних процесів кінетики люмінесценції та провідності в широкозонних напівпровідниках при збудженні УФ- та X-квантами. Також кристали ZnSe застосовуються для створення приладів напівпровідникової електроніки та систем відобра-

ження інформації. За останнє десятиріччя розвивався ще один перспективний напрямок застосування ZnSe: в ролі детекторів іонізуючого випромінювання непрямого [4–7] і прямого перетворення енергії потоку високо-енергетичних квантів та частинок в електричний струм [8]. За сукупністю електрофізичних, фізико-хімічних, люмінесцентних властивостей та радіаційної стійкості селенід цинку, легований теллуром – ZnSe(Te), є на сьогодні одним з найбільш ефективних сцинтиляторів для використання у детекторах типу “сцинтилятор–фотодіод” [5–7]. При цьому використовується широка смуга свічення з максимумом 630 нм.

© В.Я. ДЕГОДА, М.С. БРОДИН, М. АЛІЗАДЕ,
Г.П. ПОДУСТ, Н.Ю. ПАВЛОВА,
Б.В. КОЖУШКО, 2022

Використання спеціально нелегованого ZnSe в ролі напівпровідникового детектора стало можливим лише після розвитку технологій вирощування достатньо якісних монокристалів з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором матеріалу на рівні 10^{10} – 10^{14} Ом·см. Необхідно зазначити, що відносно високе значення ефективного атомного номера $Z_{\text{еф}} = 32$ та ширини забороненої зони $E_g = 2,7$ eV (при 300 K) роблять селенід цинку перспективним матеріалом для створення рентгенівських детекторів, які не потребують охолодження [8]. Такі напівпровідникові детектори під час радіаційного опромінення добре працюють в режимі реєстрації постійного струму, але лише на окремих зразках можна зареєструвати імпульси струму. Це зумовлено наявністю в кристалах ZnSe помітної концентрації пасток, які зменшують амплітуду імпульсу струму і розтягують його в часі, збільшуючи тривалість [9].

Відомо, що рекомбінаційна смуга свічення з максимумом 630 нм має деякі особливості. Так, наприклад, спектральне положення її максимуму у різних зразках змінюється від 615 до 645 нм. Тому був зроблений висновок, що ця смуга є складною і складається як мінімум з двох елементарних смуг, спектральна відстань між якими менша від напівширини елементарних смуг. Крім того, при порівнянні між собою, після тривалого рентгенівського збудження при 85 K [10], таких величин:

1) стаціонарних інтенсивностей люмінесценції смуг 630 і 970 нм (J_{XRL}), стаціонарного струму рентгенопровідності (i_{XRC});

2) інтенсивності фосфоресценції (в моменти часу 50, 150, 300 с) в смугах 630 і 970 нм (J_{Ph}), струму релаксації провідності (в моменти часу 50, 150, 300 с) після збудження (i_{RC});

3) інтенсивності термостимульованої люмінесценції (при 110, 130, 150 K) в смугах 630 і 970 нм (J_{TSL}), струму термостимульованої провідності (при 110, 130, 150 K) (i_{TSC});

встановлено, що стаціонарна інтенсивність смуги 630 нм при 85 K в десять разів більша від очікуваної. Це можна продемонструвати таким чином. Співвідношення для:

струму провідності

$$V_{\text{XRC}} : i_{\text{RC}} \begin{pmatrix} 50 \text{ с} \\ 150 \text{ с} \\ 300 \text{ с} \end{pmatrix} : i_{\text{TSC}} \begin{pmatrix} 110 \text{ K} \\ 130 \text{ K} \\ 150 \text{ K} \end{pmatrix};$$

інтенсивності свічення смуги 970 нм

$$J_{\text{XRL}} : J_{\text{Ph}} \begin{pmatrix} 50 \text{ с} \\ 150 \text{ с} \\ 300 \text{ с} \end{pmatrix} : J_{\text{TSL}} \begin{pmatrix} 110 \text{ K} \\ 130 \text{ K} \\ 150 \text{ K} \end{pmatrix};$$

інтенсивності свічення смуги 630 нм

$$C \cdot J_{\text{XRL}} : J_{\text{Ph}} \begin{pmatrix} 50 \text{ с} \\ 150 \text{ с} \\ 300 \text{ с} \end{pmatrix} : J_{\text{TSL}} \begin{pmatrix} 110 \text{ K} \\ 130 \text{ K} \\ 150 \text{ K} \end{pmatrix};$$

будуть однакові, якщо константа C для інтенсивності рентгенолюмінесценції смуги 630 нм є значно менша від одиниці. В цих співвідношеннях помітно виділяється тільки одне значення – інтенсивність стаціонарного свічення смуги 630 нм. Це пояснюється тим, що в спектрі рентгенолюмінесценції присутня смуга свічення 630 нм, яка відсутня в спектрах фосфоресценції та термостимульованої люмінесценції. А це можна пояснити тільки тим, що свічення однієї з двох елементарних смуг для 630 нм зумовлено дірковим механізмом рекомбінації (тобто, рекомбінацією вільної дірки з локалізованим на центрі свічення електроном). Відповідно, ця елементарна смуга відсутня в процесах фосфоресценції та в термостимульованій люмінесценції. А друга елементарна смуга 630 нм і смуга 970 нм зумовлені електронним механізмом рекомбінації (рекомбінацією вільного електрона з локалізованою на центрі свічення діркою). При цьому струм рентгенопровідності, релаксації струму провідності та термостимульована провідність зумовлені вільними електронами. Це узгоджується з результатами, отриманими в [3], де встановлено, що в кристалах ZnSe струм фотопровідності зумовлений вільними електронами.

В [11] була запропонована модель центра свічення на якому можуть реалізовуватись обидва альтернативні механізми рекомбінації – модель Dipole-центра. Раніше повідомляли, що в різних матеріалах спостерігали центри, які мають дипольний момент [12–16]. Але їх не розглядали як центри свічення. Реалізація Dipole-центра, крім створення комплексного дипольного дефекту, можлива також як граничний випадок донорно-акцепторної пари, яка створена з глибоких донорних і акцепторних домішок при кімнатній температурі, які розташовані в сусідніх вузлах кристалічної ґратки.

Автори [17] вказують на те, що в цій спектральній області селеніду цинку може спостерігатись випромінювання різних дефектів. Зокрема, за цю смугу може відповідати випромінювальний перехід c -зона – акцептор в донорно-акцепторній парі $\{V_{Zn}^- - D^+\}^0$ або $\{V_{Zn}^- - Te_{Se}^0 - D^+\}^0$. В [18] було запропоновано для нанониток ZnSe, що за смугу поблизу 635 нм відповідає рекомбінація в донорно-акцепторній парі, де акцептором слугує V_{Zn} , а донором є V_{Se} або Zn_i . Колективом дослідників [19–24] запропоновано таку структуру центра в кристалах ZnSe, що відповідає за смугу свічення 630 нм: комплексний дефект, який складається з ізoeлектронної домішки селену – іон кисню або іон телуру, розташовані поряд з вакансією цинку. Завданням цієї роботи було не встановити хімічну природу цього центра свічення (бо не маємо для цього достатньої експериментальної інформації), а переконатись, що з фізичної точки зору цей центр, який зумовлює смугу свічення 630 нм, є диполем, на якому можуть локалізуватись як електрони, так і дірки, а свічення відбувається при локалізації носія протилежного знака.

Для цього необхідно було:

1) провести комплексний аналіз наведених в літературі та отриманих нами експериментальних спектроскопічних результатів для смуги свічення 630 нм, щоб отримати відповіді на запитання, чи це один центр, на якому реалізуються обидва механізми рекомбінації, чи маємо справу з двома незалежними центрами; а також визначити відповідну експериментальну перевірку цього припущення;

2) пояснити експериментальні особливості люмінесценції смуги свічення з максимумом при 630 нм в кристалах ZnSe.

2. Методика експерименту

Кристали селеніду цинку (ZnSe) вирощувались з попередньо очищеної шихти та в процесі росту спеціально не легувались. Внаслідок чого були отримані зразки з мінімальною концентрацією точкових дефектів та максимальним питомим опором: ($\rho \sim 10^{12} - 10^{14}$ Ом·см). Для проведення досліджень з різних кристалічних буль були вирізані та відполіровані зразки розміром $18 \times 9 \times 2$ мм.

Проводилися комплексні експериментальні дослідження фото- (ФП) та рентгенопровідності (РП), фото- (ФЛ) та рентгенолюмінесценції (РЛ),

фосфоресценції (Ф) та релаксації струму провідності (РС), термостимульованої провідності (ТСП) і термостимульованої люмінесценції (ТСЛ).

Для досліджень провідності на монокристали резистивним методом напилювали тришарові металеві електричні контакти у вигляді двох паралельних смужок (1×5 мм), до яких підпаювали мідні провідники. Відстань d між електродами становила 5 мм. На один електрод подавалася стабілізована напруга від 0 до 1000 В, а інший з'єднувався з наноамперметром, який дозволяв вимірювати величину струму з точністю ± 1 пА при величинах струму до 100 пА та з точністю 1% для більших струмів. Для усіх значень струму провідності виконувалася умова, що вхідний імпеданс наноамперметра є на декілька порядків меншим за електричний опір зразка ZnSe.

Рентгенівське збудження (Х-збудження) зразків ZnSe здійснювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ-7 (Re, 20 кВ, 5–25 мА, анод трубки знаходився на відстані 130 мм від зразка) крізь берилієве вікно криостата. Особливістю такого Х-збудження є відсутність генерації нових радіаційних дефектів і можлива тільки перезарядка існуючих дефектів в кристалі. Для фотозбудження (УФ-збудження) використовували 7 ультрафіолетових світлодіодів ($7 \times$ LED) типу UF-301 з максимумом випромінювання при 395 нм, тобто енергія УФ-квантів була більшою за ширину забороненої зони ZnSe. Всі $7 \times$ LED розміщувалися на одній монтажній площадці $\Pi = 20$ мм і мали спільний блок живлення, який дозволяв змінювати величину стабілізованого струму через світлодіоди в межах 30–180 мА. Випромінювання кожного світлодіода з відстані 55 мм, через кварцове вікно криостата, спрямовувалось на досліджуваний зразок. Було попередньо експериментально встановлено, що форма спектра випромінювання світлодіодів не залежить від величини струму, який протікає через них. Для внутрішньоцентрового збудження центрів свічення, які зумовлюють смугу 630 нм, використовували напівпровідниковий лазер з потужністю 350 мВт на $\lambda = 532$ нм.

Реєстрацію свічення зразка здійснювали по двох незалежних каналах: інтегрально через оптичний світлофільтр (ОС-13) та спектрально через світло-сильний монохроматор МДР-2 ($S_p = 8$ нм) на різних довжинах хвиль. Одночасно реєструвався струм, що протікав через зразок монокристалічно-

го ZnSe. Після припинення збудження вимірювали фосфоресценцію та релаксацію струму провідності (5–10 хв). Згодом зразок нагрівався та проводилося вимірювання кривих ТСЛ та ТСП. Швидкість нагрівання становила для ТСЛ і ТСП – 0,30 К/с. Дослідження люмінесценції та провідності проводилися у вакуумі (<1 Па). Усі спектри люмінесценції виправляли на спектральну чутливість реєструючої системи.

3. Спектральні характеристики люмінесценції в кристалах ZnSe

Спектри ФЛ і РЛ кристалів селеніду цинку достатньо вивчені [1, 4, 5, 7, 24, 25]. У різних зразках спостерігається як крайове свічення (рекомбінація екситонів на мілких центрах), свічення донорно-акцепторних пар (ДАП), так і різні смуги свічення у видимій та ІЧ областях. В спеціально нелегованих високоомних кристалах ZnSe при температурах від 8 до 400 К спостерігаються, як правило, дві широкі смуги з максимумами поблизу 630 нм та 970 нм. Смуга свічення 630 нм займає особливе місце, оскільки відомо, що вона не є елементарною, а дві її складові елементарні смуги зумовлені протилежними механізмами рекомбінації. Це призводить до того, що при різному співвідношенні компонент спостерігається різне спектральне положення загального максимуму. На рис. 1 наведені спектри РЛ смуги 630 нм для 7-ми різних зразків ZnSe. Видно, що інтенсивність смуги 630 нм різна в різних зразках і також відрізняються спектральні положення максимуму. Також помічено, що в деяких зразках спостерігається слабке крайове свічення (рис. 2). В нелегованих високоомних кристалах ZnSe не спостерігаються інші смуги свічення. Наявність елементарної смуги свічення при 970 нм, інтенсивність якої різна в різних зразках (рис. 2), суттєво полегшує проведення аналізу спектральних характеристик, бо дозволяє здійснити порівняння смуг 630 нм та 970 нм. Ці обидві смуги свічення є рекомбінаційними, тому що спостерігаються як в спектрах свічення фосфоресценції, так і термостимульованої люмінесценції [10].

При зміні інтенсивності УФ- і Х-збудження при різних температурах (8–420 К) встановлено [25], що форми смуг свічення, спектральні положення їх максимумів і, навіть, співвідношення інтенсивностей смуг свічення не змінюються. Порівняння

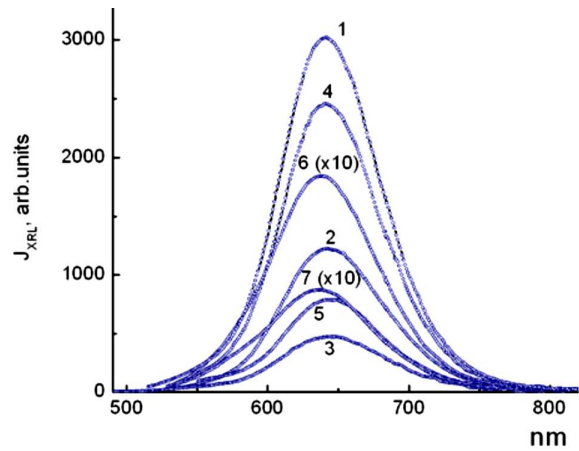


Рис. 1. Спектри РЛ смуги 630 нм 7-ми зразків ZnSe при 85 К

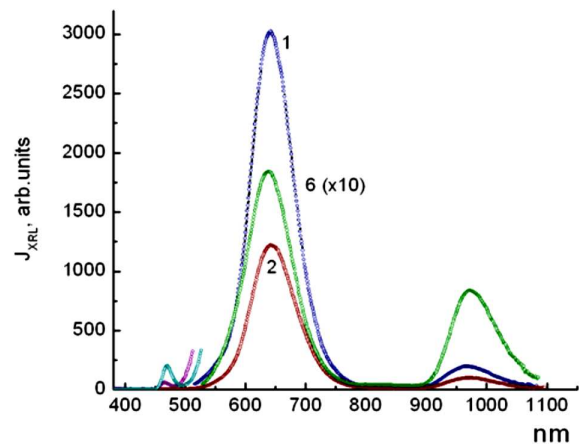


Рис. 2. Загальні спектри РЛ 3-х зразків ZnSe при 85 К (нумерація кривих відповідає рис. 1)

спектрів ФЛ і РЛ [11] показує, що спектральні положення максимумів смуги 630 нм найбільше відрізняються при кімнатній температурі. Це дозволило, використовуючи метод Алєнцева–Фока [26], розкласти цю смугу на елементарні компоненти [27], які добре описуються гауссіанами [28] з напівшириною δ :

$$J(h\nu)_{lum} = J_0 \exp \left[- (2 \ln 2)^2 \frac{(h\nu - h\nu_0)^2}{\delta^2} \right]. \quad (1)$$

Крім того, порівняння температурних залежностей короткохвильової та довгохвильової компонент смуги 630 нм з температурними залежностями смуги 970 нм (електронний механізм рекомбінації) та провідності (яка зумовлена вільними

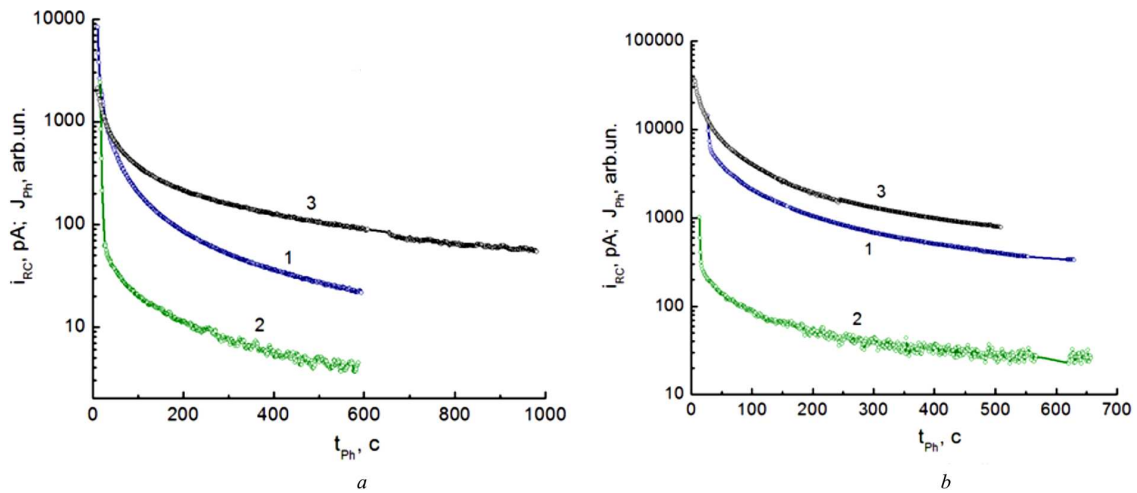


Рис. 3. Залежності затухання фосфоресценції в смугах 630 нм (1) і 970 нм (2) та релаксації струму провідності (3) після УФ- (а) та Х-збудження (b) зразка ZnSe при температурі 8 К ($U_0 = 3,2$ В)

електронами) дозволило встановити механізми рекомбінації елементарних компонент:

- D^+ -смуга 1,875 еВ (661 нм) і $\delta = 0,181$ еВ (дірковий механізм рекомбінації);
- D^- -смуга 2,028 еВ (611 нм) і $\delta = 0,196$ еВ (електронний механізм рекомбінації).

Різниця між положеннями максимумів елементарних смуг менша від величин півширин кожної із смуг і тому їх сума буде давати один загальний максимум. Перевірено, що для інших зразків ZnSe смуга 630 нм в спектрах РЛ і ФЛ, отриманих при кімнатній температурі, також розкладається на ці самі компоненти. Це підтверджує однозначність розкладу на елементарні компоненти. Різне співвідношення інтенсивностей елементарних компонент і визначає спектральне положення смуги 630 нм в різних зразках ZnSe.

Детальні дослідження люкс-люмінесцентних характеристик (залежності інтенсивності люмінесценції від інтенсивності збудження) при різних температурах [29] показали, що ці залежності майже лінійні та схожі для смуг 630 нм та 970 нм в спектрах РЛ та ФЛ. Також люкс-люмінесцентні характеристики цих смуг подібні за формою до люкс-амперних характеристик провідності [30]. Це означає, що при зміні інтенсивності УФ- та Х-збудження при фіксованій температурі (в температурному діапазоні від 8 до 420 К) не змінюються основні процеси, починаючи від генерації вільних носіїв заряду аж до їх рекомбінації з випромінюванням квантів світла.

В кристалах ZnSe фосфоресценція (J_{Ph}) в обох смугах свічення 630 і 970 нм та релаксація струму провідності (i_{RC}) спостерігається при температурі 85 К після УФ- і Х-збудження [10]. При цьому, при 85 К спектральний склад фосфоресценції практично співпадає зі спектром РЛ цієї смуги. Також фосфоресценція і релаксація струму провідності спостерігається і при 8 К. На рис. 3 наведені криві фосфоресценції (Φ) та релаксації струму (РС), які реєструються при 8 К в смугах 630 і 970 нм для двох видів збудження. Φ в різних смугах свічення реєстрували різними фотоелектронними помножувачами (ФЕП), при різних чутливостях реєструючої системи, щоб переконатись тільки в їх подібності. З рис. 3 видно, що криві затухання Φ при їх порівнянні з кривими релаксації струму провідності зумовлені електронним механізмом рекомбінації термічно делокалізованих електронів з пасток.

Таким чином, світлосума, яка накопичена в зразку при збудженні, проявляється у вигляді фосфоресценції і релаксації струму провідності. А при подальшому нагріванні зразка світлосума, яка накопичена на глибоких пастках, проявляється у вигляді термоактиваційних процесів, які реєструються в ТСЛ і ТСП. Криві ТСЛ в смугах 630 нм $J_{TSL}(630)$, 970 нм $J_{TSL}(970)$ і криві ТСП i_{TSC} реєстрували одночасно. В усіх випадках проявляються ті самі піки, хоча їх інтенсивності у різних зразках можуть відрізнятись в декілька разів. Також слід зазначити, що в кристалах ZnSe піки ТСЛ мають більшу півширину, ніж в багатьох

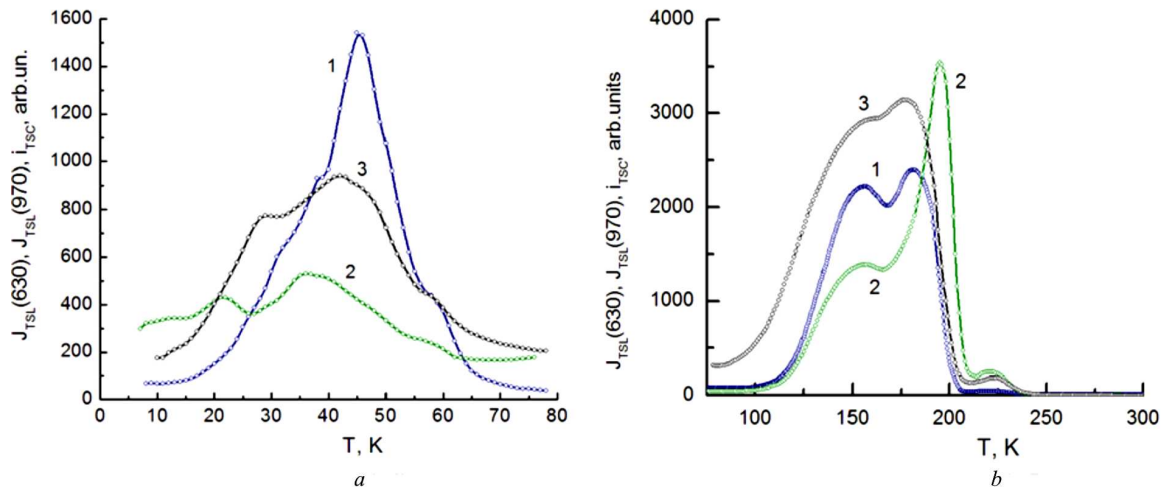


Рис. 4. Криві $J_{TSL}(630)$ (1), $J_{TSL}(970)$ (2), i_{TSC} (3), отримані після рентгенівського збудження (1 год) при температурі 8 K (a) та 85 K (b) зразка ZnSe

кристалах оксидів (наприклад, $\delta \sim 20$ K для піка $T_m = 183$ K), що призводить до перекривання сусідніх піків. На рис. 4 наведені криві ТСЛ і ТСП після X-збудження (1 год) при температурах 8 K та 85 K. Використання двох або трьох (ще 295 K) температур збудження дозволяє зареєструвати усі основні піки, оскільки перерізи локалізації вільних електронів залежать від глибини пасток і температури збудження.

Проведено порівняння між інтенсивностями піків ТСЛ та інтенсивностями смуг свічення в ФЛ і РЛ для різних зразків ZnSe. Кореляції між вказаними інтенсивностями не виявлено.

Таким чином, в монокристалах ZnSe спостерігається тривала фосфоресценція в смугах свічення 630 та 970 нм і релаксація струму провідності, а при нагріванні – ТСЛ і ТСП. Це свідчить про рекомбінаційний характер свічення на цих центрах рекомбінації при генерації вільних $e-h$ пар.

4. Схеми електронних переходів при збудженні на центрах свічення

Необхідна проста фізична модель центра рекомбінації, яка пояснює можливість альтернативного здійснення обох механізмів рекомбінації. Це, в свою чергу, означає, що такий центр в початковому стані може бути пасткою як для вільних електронів, так і пасткою для вільних дірок. В ролі такого центра запропонована модель Dipole-центра [11]. Dipole-центр не є точковим дефектом, а являє собою комплекс як мінімум з двох різних

дефектів, які мають протилежні за знаком локальні заряди і створюють стаціонарний комплексний дипольний центр. Такий центр за своїми характеристиками близький до донорно-акцепторної пари, в якій донор і акцептор знаходяться в сусідніх вузлах кристалічної ґратки. Такий центр повинен забезпечувати просторову і зарядову компенсацію, але одна його частина має додатковий позитивний заряд, а друга – додатковий від'ємний заряд. Це означає, що такий комплекс із зарядової точки зору є диполем. Не обов'язково щоб від'ємний та позитивний додаткові заряди були однакові. Характерною особливістю такого центра рекомбінації є можливість локалізувати в своєму оточенні вільний електрон поблизу позитивного заряду дипольного центра або локалізувати вільну дірку поблизу від'ємного заряду. Наступна локалізація носія протилежного знака призводить до їхньої рекомбінації із випромінюванням кванта світла.

Використання зонної схеми напівпровідників в кінетичній теорії ФЛ [31, 32] та ФП [33–35] дозволяє представити схеми електронних переходів та скласти системи кінетичних рівнянь. Відомо, що при поглинанні квантів з енергією, більшою за ширину забороненої зони ($h\nu > E_g$), генеруються вільні електрони в зоні провідності та вільні дірки у валентній зоні, а рекомбінація цих вільних $e-h$ пар на центрах свічення і створює рекомбінаційне свічення. Схема електронного механізму рекомбінації наведена на рис. 5, де схематично показані основний і збуджений енергетичні рівні центра сві-

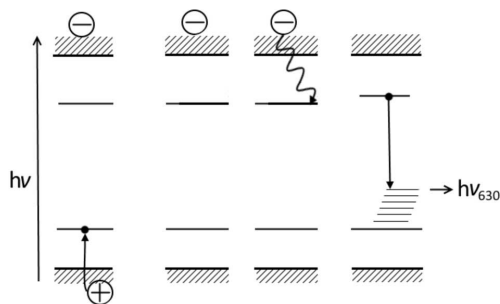


Рис. 5. Електронні переходи при електронному механізмі рекомбінації

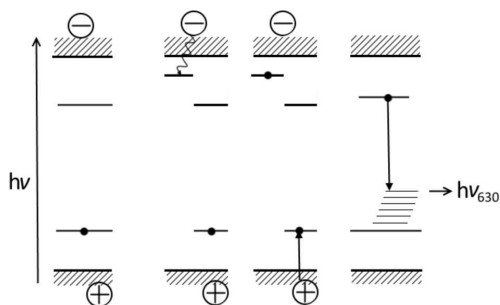


Рис. 6. Електронні переходи при дірковому механізмі рекомбінації

чення. Електронний механізм рекомбінації (рис. 5) відбувається за чотири етапи: спочатку відбувається локалізація дірки на центрі (тобто його перезарядка); потім локалізація електрона, яка супроводжується передачею енергії від електронно-діркової пари до центра; наступний його перехід в збуджений стан, який спонтанно переходить в основний стан з випромінюванням кванта світла.

Схема діркового механізму рекомбінації показана на рис. 6, де крім рівнів центра свічення схематично показано і рівень пастки для електронів. Дірковий механізм рекомбінації (рис. 6) також відбувається за чотири етапи: спочатку відбувається локалізація електрона на центрі (тобто його перезарядка); потім локалізація дірки, яка супроводжується передачею енергії від електронно-діркової пари до центра; наступний його перехід в збуджений стан, який спонтанно переходить в основний стан з випромінюванням кванта світла.

При наявності поблизу або в найближчому оточенні дипольного центра носія заряду повинно відбуватися просторове зміщення складових комплексного дефекту, при цьому воно буде різним для локалізації електрона або дірки. Якщо локалізу-

ється вільний носій протилежного знака, то отримаємо різні початкові просторові конфігурації збудженого центра свічення. Внаслідок цього матимемо невеликі відмінності в спектрах свічення при різних механізмах рекомбінації.

При розгляді кінетики люмінесценції також необхідно враховувати, що вільний електрон може локалізуватись на будь-якій пастці (мілкій, фосфоресцентній, глибокій). А вільна дірка з валентної зони може прорекомбінувати з локалізованим на пастці електроном, але, як правило, це безвипромінювальна рекомбінація.

5. Розрахунок співвідношення інтенсивностей D^- - і D^+ -смуг свічення

Необхідні теоретичні розрахунки будемо проводити для багатоцефрової моделі кристалофосфору [36], яка найбільш наближена до широкозонних кристалів ZnSe. На відміну від класичної моделі кристалофосфору [31, 32] така багатоцефрова модель кристала містить три типи пасток для електронів (мілку, фосфоресцентну і глибоку) та декілька центрів рекомбінації з електронним і дірковим механізмами рекомбінації. Причому, на центр рекомбінації з електронним механізмом рекомбінації в неперезарядженому стані, може локалізуватись дірка, тобто він є глибокою пасткою для дірок. А на центр рекомбінації з дірковим механізмом рекомбінації в неперезарядженому стані, може локалізуватись електрон, тобто такий центр є глибокою пасткою для електронів.

Для визначення природи смуги свічення 630 нм в ZnSe можна скористатися двома моделями: перша, існують два незалежних центри з протилежними механізмами рекомбінації і у яких близькі спектри свічення, а друга модель – лише один Dipole-центр (відповідно спектри свічення повинні бути близькими). Тому необхідно теоретично розглянути ці дві моделі та визначити експериментальний критерій для встановлення, яка модель є коректною для кристалів ZnSe.

5.1. Модель кристалофосфору з різними центрами рекомбінації

Перша модель кристалофосфору містить два незалежних типи центрів свічення з електронним і дірковим механізмами рекомбінації з концентраціями v_{n1} і v_{p1} , відповідно. Смуги свічення цих центрів

спектрально близькі, а їх максимуми знаходяться поблизу довжини хвилі 630 нм. В процесі збудження на цих центрах локалізуються електрони і дірки, концентрації яких n_1 і p_1 відповідно. При цьому утворюються перезаряджені центри рекомбінації. Будемо вважати, що вільні електрони можуть локалізуватися на глибоких пастках, концентрація яких v_d . Відповідна концентрація локалізованих на них електронів буде n_d . Також вважаємо, що в матеріалі присутні ще центри рекомбінації зі свіченням в ГЧ-області (970 нм), на яких реалізується електронний механізм рекомбінації. Концентрація ГЧ-центрів становить v_{p_2} , а концентрація локалізованих дірок – p_2 . Для такої моделі можна записати систему кінетичних диференціальних рівнянь, де кожне рівняння описує один з можливих станів для носіїв зарядів [36]. Відзначимо, що самі процеси локалізації вільних електронів на пастках і вільних дірок на центрах рекомбінації схожі між собою і описуються подібними доданками в диференціальних рівняннях. При тривалому постійному збудженні система переходить в стаціонарний квазірівноважний стан, коли усі похідні за часом стають рівними нулю. Система кінетичних рівнянь переходить в систему алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{cases} N^- = G\tau^-, \\ P^+ = G\tau^+, \\ 0 = N^- u^- \sigma_d^- (v_d - n_d) - P^+ u^+ \sigma_d^+ n_d, \\ 0 = N^- u^- \sigma_{n_1}^- (v_{n_1} - n_1) - P^+ u^+ \sigma_{n_1}^+ n_1, \\ 0 = P^+ u^+ \sigma_{p_1}^+ (v_{p_1} - p_1) - N^- u^- \sigma_{p_1}^- p_1, \\ 0 = P^+ u^+ \sigma_{p_2}^+ (v_{p_2} - p_2) - N^- u^- \sigma_{p_2}^- p_2, \\ N^- + n_d + n_1 = P^+ + p_1 + p_2, \end{cases} \quad (2)$$

де N^- і P^+ – концентрації вільних електронів і дірок; G – швидкість генерування пар вільних носіїв в одиниці об'єму за одиницю часу; τ^- та τ^+ – часи життя вільних електронів і дірок в зонах; u^- і u^+ – теплові швидкості вільних електронів і дірок; σ – перерізи локалізації та рекомбінації для вільних електронів і дірок (верхній індекс вказує заряд вільного носія, а нижній індекс позначає центр, на якому відбувається локалізація цього носія). Останнє рівняння системи (2) прийнято називати балансним рівнянням, виконання якого вимагає закон збереження заряду. Будемо використовувати прийняті в класичних теоріях фотолюмінесценції і фотопровідності [31–

35] припущення, які підтверджені багатьма експериментальними результатами. Це дозволяє значно полегшити отримання розв'язків системи (2). Так, концентрації вільних носіїв заряду набагато менші, ніж концентрації локалізованих носіїв ($(N^-, P^+) \ll (n_d, n_1, p_1, p_2)$), що спрощує балансне рівняння. І хоча усі перерізи між собою різні, але їх можна об'єднати в дві групи – перерізи локалізації σ_{loc} ($\sigma_d^- \approx \sigma_{n_1}^- \approx \sigma_{p_1}^+ \approx \sigma_{p_2}^+ \approx \sigma_{loc}$) і перерізи рекомбінації σ_{rec} ($\sigma_d^+ \approx \sigma_{n_1}^+ \approx \sigma_{p_1}^- \approx \sigma_{p_2}^- \approx \sigma_{rec}$). У першому випадку відбувається локалізація на центр з невеликим додатковим зарядом, а у другому випадку – на вже протилежно перезаряджений центр. Ці спрощення ґрунтуються на тому, що усі перерізи локалізації електронів на пастки в ZnSe відрізняються між собою в межах одного порядку [37]. А з досліджень розгоряння струму рентгенопровідності [38] в кристалах ZnSe було встановлено, що перерізи локалізації електронів на пастки та центри рекомбінації також відрізняються в межах одного порядку. Такі припущення значно спрощують розрахунки, не змінюючи фізичного результату. В усіх кінетичних рівняннях імовірність локалізації вільного електрона визначається добутком перерізу локалізації електрона на концентрацію цього центра $\sigma_i v_i$. Переріз локалізації є характеристикою центра, тобто постійною величиною, а концентрація центрів може змінюватись на порядки в різних зразках. Тому фактично ми робимо заміну $\sigma_i v_i = \sigma_{loc} v_i (\sigma_i / \sigma_{loc}) = \sigma_{loc} v_i^*$, де $v_i^* = v_i \sigma_i / \sigma_{loc}$ – ефективна концентрація центра, яка дещо відрізняється від реальної концентрації, і якою користуємося в подальших математичних розрахунках. Також зрозуміло, що $\sigma_{loc} < \sigma_{rec}$ і введемо безрозмірний параметр $\delta = \sigma_{rec} / \sigma_{loc}$, який будемо змінювати в межах величини одного порядку. В даній моделі нехтуємо мілкими пастками, оскільки на них локалізується мала кількість електронів, і вони не впливають на стаціонарні концентрації перезаряджених глибоких пасток і центрів рекомбінації, та на рекомбінаційні потоки в стаціонарному стані кристалософору. Інтенсивністю рекомбінаційного свічення (J) будемо називати кількість актів рекомбінації на центрі в одиниці об'єму за одиницю часу. Ці інтенсивності пропорційні інтенсивності свічення смуг, які експериментально реструються. Таким чином, для інтенсивності смуг свічення, згідно з (2), можна записати:

$J_{n_r}^+ = N^-u^- \sigma_{loc}(v_d - n_d) = P^+u^+ \sigma_{rec} n_d$ – зумовлена безвипромінювальною рекомбінацією вільних дірок з локалізованими на пастках електронами (свічення експериментально не зареєстроване при всіх температурах);

$J_{n_1}^+ = N^-u^- \sigma_{loc}(v_{n_1} - n_1) = P^+u^+ \sigma_{rec} n_1$ – зумовлена рекомбінацією вільних дірок на центрі 630 нм з дірковим механізмом рекомбінації;

$J_{p_1}^- = P^+u^+ \sigma_{loc}(v_{p_1} - p_1) = N^-u^- \sigma_{rec} p_1$ – зумовлена рекомбінацією вільних електронів на центрі 630 нм з електронним механізмом рекомбінації;

$J_{p_2}^- = P^+u^+ \sigma_{loc}(v_{p_2} - p_2) = N^-u^- \sigma_{rec} p_2$ – зумовлена рекомбінацією вільних електронів на центрі 970 нм з електронним механізмом рекомбінації.

Використаємо безрозмірний параметр $a_1 = N^-u^- / P^+u^+ = \tau^-u^- / \tau^+u^+$ для того, щоб виразити концентрації локалізованих носіїв заряду через концентрації центрів і параметри δ та a_1 :

$$n_d = v_d \frac{N^-u^- \sigma_{loc}}{N^-u^- \sigma_{loc} + P^+u^+ \sigma_{rec}} = \frac{v_d}{1 + \frac{\delta}{a_1}} = v_d r_e, \quad (3a)$$

$$n_1 = v_{n_1} \frac{N^-u^- \sigma_{loc}}{N^-u^- \sigma_{loc} + P^+u^+ \sigma_{rec}} = \frac{v_{n_1}}{1 + \frac{\delta}{a_1}} = v_{n_1} r_e, \quad (3b)$$

$$p_1 = v_{p_1} \frac{P^+u^+ \sigma_{loc}}{N^-u^- \sigma_{loc} + P^+u^+ \sigma_{rec}} = \frac{v_{p_1}}{1 + a_1 \delta} = v_{p_1} r_h, \quad (3c)$$

$$p_2 = v_{p_2} \frac{P^+u^+ \sigma_{loc}}{N^-u^- \sigma_{loc} + P^+u^+ \sigma_{rec}} = \frac{v_{p_2}}{1 + a_1 \delta} = v_{p_2} r_h, \quad (3d)$$

$$\frac{n_d}{v_d} = \frac{n_1}{v_{n_1}} = \frac{1}{1 + \frac{\delta}{a_1}} = r_e, \quad (3e)$$

$$\frac{p_1}{v_{p_1}} = \frac{p_2}{v_{p_2}} = \frac{1}{1 + a_1 \delta} = r_h. \quad (3f)$$

Рівні перезарядки електронних (r_e) і діркових центрів (r_h) між собою однакові. Для величини накопиченої світлосуми Σ_1 можна записати:

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= (p_1 + p_2) = \frac{(v_{p_1} + v_{p_2})}{1 + a_1 \delta} = (n_i + n_1) = \\ &= \frac{(v_i + v_{n_1}) a_1}{a_1 + \delta} \Rightarrow \left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_i + v_{n_1}} \right) = a_1 \left(\frac{1 + a_1 \delta}{a_1 + \delta} \right). \end{aligned}$$

Такий же висновок був отриманий раніше [36] для більш простої моделі кристалофосфору. Цей

висновок свідчить, що подальше додавання в модель будь-яких інших аналогічних центрів з фізичної точки зору не призведе до принципово інших результатів. Для цієї моделі рівні перезарядки електронних і діркових центрів будуть:

$$r_e = \frac{(v_{p_1} + v_{p_2})}{(v_{p_1} + v_{p_2}) + (v_d + v_{n_1})}$$

та

$$r_h = \frac{(v_d + v_{n_1})}{(v_{p_1} + v_{p_2}) + (v_d + v_{n_1})}.$$

Підставивши отримані співвідношення для концентрацій (3) в балансне рівняння, отримаємо квадратичне рівняння для безрозмірного параметра a_1 :

$$\begin{aligned} \frac{v_d}{1 + \frac{\delta}{a_1}} + \frac{v_{n_1}}{1 + \frac{\delta}{a_1}} &= \frac{v_{p_1}}{1 + a_1 \delta} + \frac{v_{p_2}}{1 + a_1 \delta} \rightarrow \\ \rightarrow \frac{v_d + v_{n_1}}{1 + \frac{\delta}{a_1}} &= \frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{1 + a_1 \delta}, \\ a_1^2 - \frac{a_1}{\delta} \left[\left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + v_{n_1}} \right) - 1 \right] - \left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + v_{n_1}} \right) &= 0. \quad (4) \end{aligned}$$

Параметр a_1 за своєю природою не може бути від'ємною величиною. Залежність a_1 від концентрацій центрів та відношення перерізів рекомбінації до локалізації має вигляд:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2\delta} \left[\left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + v_{n_1}} \right) - 1 \right] + \\ &+ \sqrt{\frac{1}{4\delta^2} \left[\left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + v_{n_1}} \right) - 1 \right]^2 + \left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + v_{n_1}} \right)}. \quad (5) \end{aligned}$$

На рис. 7 наведено залежності a_1 від відношення загальних концентрацій центрів $(v_{p_1} + v_{p_2}) / (v_{n_1} + v_d)$ при різних значеннях δ .

При $\delta = 1$ маємо пропорційну залежність a_1 від відношення загальних концентрацій центрів, а при $\delta > 1$ ці залежності не сильно відрізняються від лінійних. Зазначимо, що при рівності загальних концентрацій діркових та електронних центрів, параметр $a_1 = 1$ для всіх відношень перерізів рекомбінації до перерізів локалізації вільних носіїв зарядів.

Очевидно, що для квазірівноважного стаціонарного стану кількість актів рекомбінації за одиницю часу буде дорівнювати кількості електронно-

діркових пар. Визначимо відносний внесок R кожного з каналів рекомбінації в загальний рекомбінаційний потік через параметр a_1 і концентрації центрів. Використовуючи співвідношення $1 = R_{n_r}^+ + R_{n_1}^+ + R_{p_1}^- + R_{p_2}^-$ і балансне рівняння $p_1 + p_2 = n_i + n_d$, легко отримати:

$$R_{n_r}^+ = \frac{J_{n_r}^+}{G} = \tau^+ u^+ \sigma_{\text{rec}} n_d = \frac{1}{1 + a_1} \frac{n_d}{n_d + n_1} = \frac{\nu_d}{(1 + a_1)(\nu_d + \nu_{n_1})}, \quad (6a)$$

$$R_{n_1}^+ = \frac{J_{n_1}^+}{G} = \tau^+ u^+ \sigma_{\text{rec}} n_1 = \frac{1}{1 + a_1} \frac{n_1}{n_d + n_1} = \frac{\nu_{n_1}}{(1 + a_1)(\nu_d + \nu_{n_1})}, \quad (6b)$$

$$R_{p_1}^- = \frac{J_{p_1}^-}{G} = \tau^- u^- \sigma_{\text{rec}} p_1 = \frac{a_1}{1 + a_1} \frac{p_1}{p_1 + p_2} = \frac{a_1 \nu_{p_1}}{(1 + a_1)(\nu_{p_1} + \nu_{p_2})}, \quad (6c)$$

$$R_{p_2}^- = \frac{J_{p_2}^-}{G} = \tau^- u^- \sigma_{\text{rec}} p_2 = \frac{a_1}{1 + a_1} \frac{p_2}{p_1 + p_2} = \frac{a_1 \nu_{p_2}}{(1 + a_1)(\nu_{p_1} + \nu_{p_2})}. \quad (6d)$$

Як і очікувалося, для інтенсивності свічення будь-якого центра основним, але не єдиним, фактором є концентрація цього центра в матеріалі.

Таким чином, для першої моделі кристалофосфору можна отримати усі параметри стаціонарної люмінесценції (рівні перезарядки центрів, величину накопиченої світлосуми, інтенсивності смуг свічення), якщо відомі хоча б співвідношення концентрацій центрів і співвідношення перерізів δ для цього зразка. Однак, для реальних матеріалів співвідношення концентрацій різних локальних центрів можуть відрізнятися на порядки, що зумовлює велику кількість можливих варіантів. Тому, будемо шукати загальні закономірності і тенденції для всіх можливих варіантів концентрацій центрів. Так, наприклад, співвідношення загальних рекомбінаційних потоків з електронним ($R_{p_1}^- + R_{p_2}^-$) і дірковим ($R_{n_r}^+ + R_{n_1}^+$) механізмами рекомбінації визначається двома антибатними функціями (6): $a_1/(1+a_1)$ і $1/(1+a_1)$. Для центрів свічення з однаковими механізмами рекомбінації співвідношення рекомбінаційних потоків буде постійним, згідно з (3) та (6):

$$\frac{J_{p_1}^-}{J_{p_2}^-} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{R_{p_1}^-}{R_{p_2}^-} = \frac{\nu_{p_1}}{\nu_{p_2}} = \frac{J_{630}^-}{J_{970}^-}, \quad (7)$$

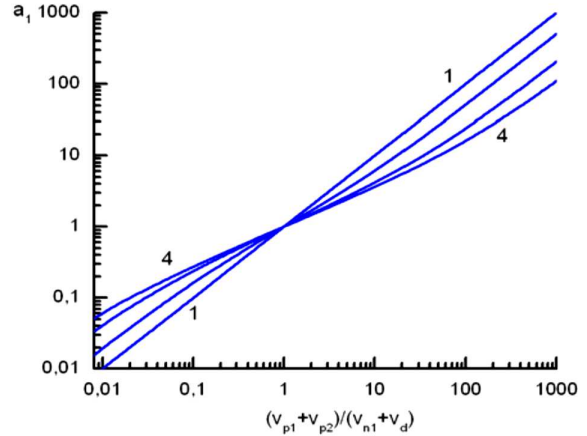


Рис. 7. Залежність параметра a_1 від співвідношення загальних концентрацій центрів $(\nu_{p_1} + \nu_{p_2})/(\nu_{n_1} + \nu_d)$ при $\delta = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4)

і визначається тільки співвідношенням концентрацій цих центрів в температурній області, де відсутнє температурне згасання таких центрів. Причому, це співвідношення не залежить від кількості центрів з іншим механізмом рекомбінації в зразку.

Для співвідношення рекомбінаційних потоків через центри з протилежними механізмами рекомбінації маємо:

$$\frac{J_{p_1}^-}{J_{n_1}^+} = \frac{R_{p_1}^-}{R_{n_1}^+} = a_1 \frac{\nu_{p_1}}{\nu_{n_1}} \left(\frac{\nu_d + \nu_{n_1}}{\nu_{p_1} + \nu_{p_2}} \right) = a_1 \frac{p_1}{n_1} = \frac{\nu_{p_1}}{\nu_{n_1}} \left(\frac{a_1 + \delta}{1 + a_1 \delta} \right) = \frac{\nu_{p_1}}{\nu_{n_1}} Y_1 = \frac{J_{630}^-}{J_{630}^+}. \quad (8)$$

Графіки функції $Y_1 = (a_1 + \delta)/(1 + a_1 \delta)$ наведені на рис. 8. Видно, що на співвідношення інтенсивностей смуг свічення з протилежними механізмами рекомбінації помітно впливає не тільки співвідношення концентрацій відповідних центрів, а й відношення перерізу рекомбінації до перерізу локалізації δ . Функція Y_1 змінюється від δ до $1/\delta$.

5.2. Модель кристалофосфору з Діроле-центрами рекомбінації

Така модель кристалофосфору відрізняється від попередньої моделі тим, що замість двох незалежних центрів свічення з електронним J_{D}^- (J_{630}^-) і дірковим J_{D}^+ (J_{630}^+) механізмами рекомбінації, маємо один Діроле-центр (D-центр) з концентрацією ν_{D} , на якому можуть реалізовуватись обидва альтернативні механізми рекомбінації.

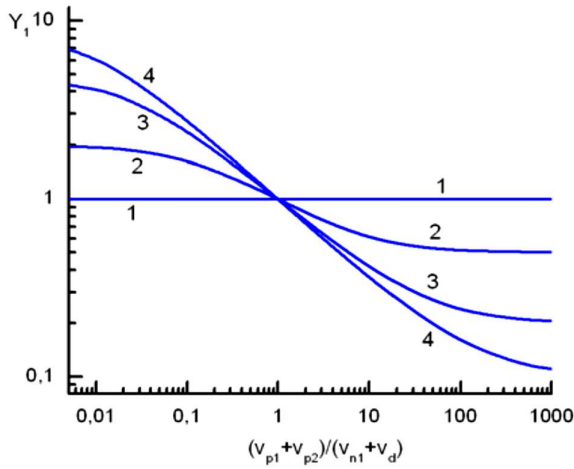


Рис. 8. Залежності Y_1 від відношення загальних концентрацій центрів $(v_{p1} + v_{p2})/(v_{n1} + v_d)$ при $\delta = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4)

Будемо використовувати ті самі позначення для концентрацій і параметрів $a_2 = N^-u^-/P^+u^+ = \tau^-u^-/\tau^+u^+$ та $\delta = \sigma_{\text{rec}}/\sigma_{\text{loc}}$, що і в попередній моделі. Додатково вводимо такі позначення: n_D та p_D – концентрації локалізованих електронів і дірок на D-центрі і $f_0 = (v_D - n_D - p_D)$ – концентрація неперезаряджених D-центрів, на які може відбуватися початкова локалізація вільних електронів або дірок.

Для такої моделі кристалофосфору для стаціонарного стану можна записати, систему рівнянь, аналогічну (2):

$$\begin{cases} N^- = G\tau^-, \\ P^+ = G\tau^+, \\ 0 = N^-u^-\sigma_{\text{loc}}(v_d - n_d) - P^+u^+\sigma_{\text{rec}}n_d, \\ 0 = N^-u^-\sigma_{\text{loc}}f_0 - P^+u^+\sigma_{\text{rec}}n_D, \\ 0 = P^+u^+\sigma_{\text{loc}}f_0 - N^-u^-\sigma_{\text{rec}}p_D, \\ f_0 + n_D + p_D = v_D, \\ 0 = P^+u^+\sigma_{\text{loc}}(v_{p2} - p_2) - N^-u^-\sigma_{\text{rec}}p_2, \\ n_d + n_D = p_D + p_2 = \Sigma_2. \end{cases} \quad (9)$$

Для інтенсивності смуг свічення можна записати:

$$J_{n_r}^+ = N^-u^-\sigma_{\text{loc}}(v_d - n_d) = P^+u^+\sigma_{\text{rec}}n_d$$

– зумовлена безвипромінювальною рекомбінацією вільних дірок з локалізованими на пастках електронами;

$$J_D^+ = N^-u^-\sigma_{\text{loc}}f_0 = P^+u^+\sigma_{\text{rec}}n_D$$

– зумовлена рекомбінацією вільних дірок з локалізованими на D-центрі електронами (дірковий механізм рекомбінації);

$$J_D^- = P^+u^+\sigma_{\text{loc}}f_0 = N^-u^-\sigma_{\text{rec}}p_D$$

– зумовлена рекомбінацією вільних електронів з локалізованими на D-центрі дірками (електронний механізм рекомбінації);

$$J_{p_2}^- = P^+u^+\sigma_{\text{loc}}(v_{p2} - p_2) = N^-u^-\sigma_{\text{rec}}p_2$$

– зумовлена рекомбінацією вільних електронів з локалізованими на центрі 970 нм дірками (електронний механізм рекомбінації).

Відповідно для концентрацій локалізованих носіїв заряду одержуємо:

$$\begin{aligned} n_d &= \frac{v_d}{1 + \frac{\delta}{a_2}}, \quad p_2 = \frac{v_{p2}}{1 + a_2\delta}, \\ n_D &= \frac{f_0 a_2}{\delta} = \frac{v_D a_2}{\delta \left(1 + \frac{a_2}{\delta} + \frac{1}{a_2\delta}\right)}, \\ p_D &= \frac{f_0}{a_2\delta} = \frac{v_D}{1 + a_2^2 + a_2\delta}, \\ \frac{n_D}{p_D} &= a_2^2, \quad f_0 = \frac{v_D}{1 + \frac{a_2}{\delta} + \frac{1}{a_2\delta}}. \end{aligned} \quad (10)$$

В цьому випадку $\frac{n_d}{v_d} \neq \frac{n_D}{v_D} \frac{p_2}{v_{p2}} \neq \frac{p_D}{v_D}$, тобто рівні заповнення центрів носіями зарядів будуть різними для носіїв одного знака. Але, виконується рівність:

$$\begin{aligned} \frac{n_d}{v_d} &= \frac{n_D}{n_D + f_0} = \frac{n_D}{v_D - p_D} = r_e, \\ \frac{p_2}{v_{p2}} &= \frac{p_D}{p_D + f_0} = \frac{p_D}{v_D - n_D} = r_h. \end{aligned} \quad (11)$$

Тобто, рівні заповнення центрів носіями зарядів будуть однаковими для носіїв одного знака, якщо вилучити з концентрації D-центра концентрацію заповнених центрів носіями протилежного знака. Для визначення параметра a_2 як функції від δ і концентрацій центрів, необхідно отримати залежності для локалізованих носіїв заряду (10) підставити в балансне рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{v_d}{1 + \frac{\delta}{a_2}} + \frac{v_D a_2}{\delta \left(1 + \frac{a_2}{\delta} + \frac{1}{a_2\delta}\right)} &= \\ = \frac{v_{p2}}{1 + a_2\delta} + \frac{v_D}{a_2\delta \left(1 + \frac{a_2}{\delta} + \frac{1}{a_2\delta}\right)}. \end{aligned} \quad (12)$$

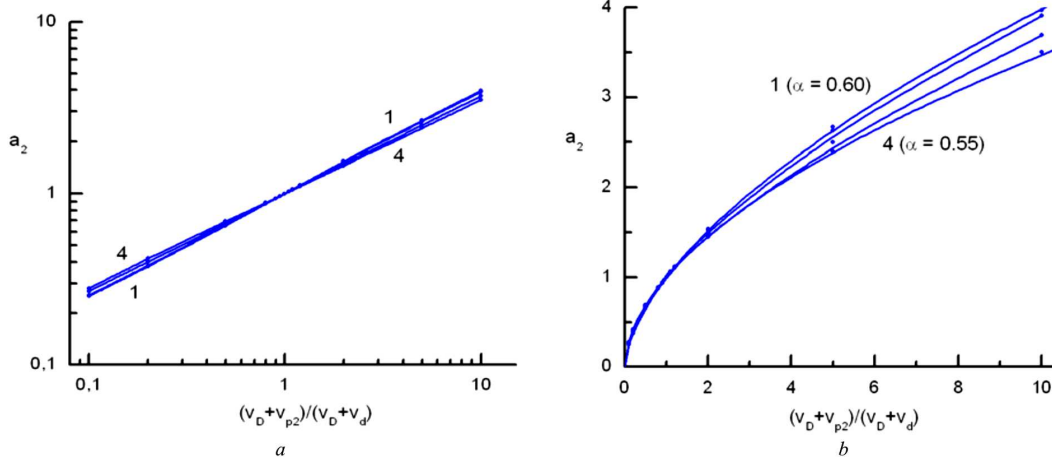


Рис. 9. Розраховані значення $a_2 = N^- u^- / P^+ u^+ = J_D^+ / J_D^-$ в залежності від співвідношення загальних концентрацій центрів $(v_D + v_{p2}) / (v_D + v_d)$ в подвійному логарифмічному (а) і лінійному (б) масштабах при $\delta = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4)

Після нескладних алгебраїчних перетворень і очевидних спрощень, отримуємо для a_2 рівняння четвертого степеня:

$$a_2^4 + a_2^3 \left(\delta + \frac{1}{\delta} \right) + 2a_2^2 \left[1 - \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d} \right) \right] - a_2 \left(\delta + \frac{1}{\delta} \right) \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d} \right) - \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d} \right) = 0. \quad (13)$$

Аналіз цього рівняння показує, що три кореня будуть від'ємними і тільки один – додатний. Саме цей корінь для a_2 і необхідний, оскільки $a_2 > 0$. Використовуючи числові методи розв'язку авторами були отримані залежності a_2 від співвідношення концентрацій центрів $(v_D + v_{p2}) / (v_D + v_d)$ для різних значень δ . Ці залежності наведені на рис. 9 (точки). Вони добре апроксимуються степеневими функціями (лінії на рис. 9):

$$a_2 = \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d} \right)^\alpha. \quad (14)$$

Показник степеня слабо змінюється від $\alpha = 0,60$ при $\delta = 1$ до $\alpha = 0,55$ при $\delta = 10$. Таким чином, для цієї моделі маємо помітно сублінійні залежності a_2 від співвідношення концентрацій центрів $(v_D + v_{p2}) / (v_D + v_d)$ для різних значень δ .

Це зумовлено, в першу чергу тим, що на D-центрі спочатку може відбуватися локалізація як електронів, так і дірок; а також – зменшенням динамічного діапазону співвідношень загальних концентрацій центрів $(v_D + v_{p2}) / (v_D + v_d)$, оскільки

концентрація D-центра входить і в чисельник, і в знаменник.

Для відносних внесків рекомбінаційних потоків центрів отримуємо:

$$R_{n_r}^+ = \frac{J_{n_r}^+}{G} = \tau^+ u^+ \sigma_{\text{rec}} n_d = \frac{1}{1 + a_2} \frac{n_d}{n_d + n_D} = \frac{1}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_D}{v_d} \left(\frac{a_2 + \delta}{a_2 + \delta + 1/a_2} \right)} = \frac{1}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_D}{v_d} Y_3}, \quad (15a)$$

$$R_{p_r}^+ = \frac{J_{p_r}^+}{G} = \tau^+ u^+ \sigma_{\text{rec}} n_D = \frac{1}{1 + a_2} \frac{n_D}{n_d + n_D} = \frac{1}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_d}{v_D} \left(\frac{a_2 + \delta + 1/a_2}{a_2 + \delta} \right)} = \frac{1}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_d}{v_D} / Y_3}, \quad (15b)$$

$$R_D^- = \frac{J_D^-}{G} = \tau^- u^- \sigma_{\text{rec}} p_D = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{p_D}{p_D + p_2} = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_{p2}}{v_D} \left(\frac{1 + a_2 \delta + a_2^2}{1 + a_2 \delta} \right)} = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_{p2}}{v_D} / Y_2}, \quad (15c)$$

$$R_{p_2}^- = \frac{J_{p_2}^-}{G} = \tau^- u^- \sigma_{\text{rec}} p_2 = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{p_2}{p_D + p_2} = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_D}{v_{p2}} \left(\frac{1 + a_2 \delta}{1 + a_2 \delta + a_2^2} \right)} = \frac{a_2}{1 + a_2} \frac{1}{1 + \frac{v_D}{v_{p2}} Y_2}. \quad (15d)$$

Введення функцій $Y_2 = (1 + a_2 \delta) / (1 + a_2 \delta + a_2^2)$ та $Y_3 = (a_2 + \delta) / (a_2 + \delta + 1/a_2)$ дозволяє спростити аналіз зміни інтенсивності смуг свічення при

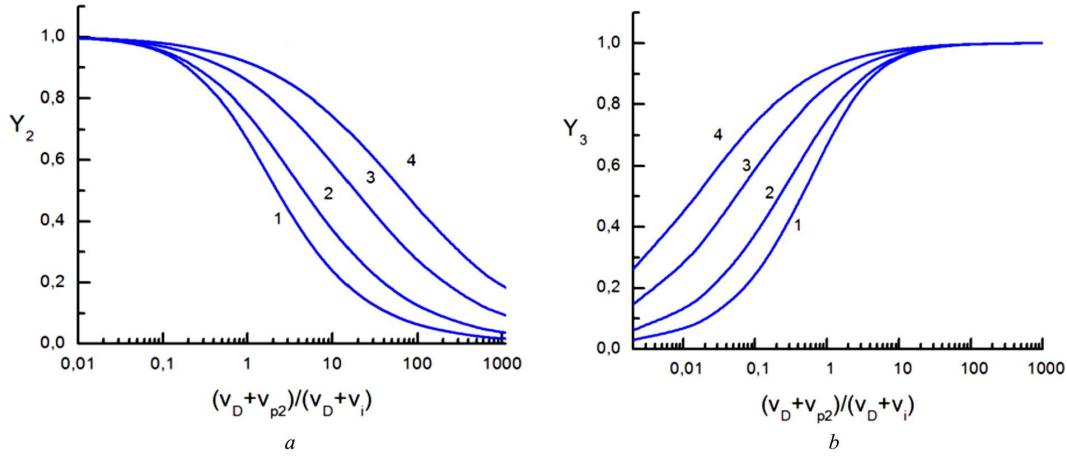


Рис. 10. Залежності функцій Y_2 (а) і Y_3 (б) від відношення загальних концентрацій центрів $(v_D + v_{p_2})/(v_D + v_d)$ при $\delta = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4)

зміні концентрацій центрів. Як у випадку попередньої моделі, такі самі дві антибатні залежності $a_2/(1 + a_2)$ та $1/(1 + a_2)$ визначають співвідношення загальних рекомбінаційних потоків за електронним та дірковим механізмами рекомбінації.

Залежності для відношень інтенсивностей смуг свічення D-центра з протилежними механізмами рекомбінації в цьому випадку визначаються з рівнянь (10):

$$\frac{J_D^+}{J_D^-} = \frac{1}{a_2} \frac{n_D}{p_D} = a_2 = \left(\frac{v_D + v_{p_2}}{v_D + v_d} \right)^{\alpha(\delta)}. \quad (16)$$

А для інтенсивностей смуг свічення з однаковим механізмом рекомбінації:

$$\begin{aligned} \frac{J_D^-}{J_{p_2}^-} &= \frac{p_D}{p_2} = \frac{v_D}{v_{p_2}} \frac{1}{\left(1 + \frac{a_2^2}{1 + a_2\delta}\right)} = \\ &= \frac{v_D}{v_{p_2}} \left(\frac{1 + a_2\delta}{1 + a_2\delta + a_2^2} \right) = \frac{v_D}{v_{p_2}} Y_2. \end{aligned} \quad (17)$$

На рис. 10 наведено розраховані залежності Y_2 (а) і Y_3 (б) від відношення загальних концентрацій центрів $(v_D + v_{p_2})/(v_D + v_d)$ при різних значеннях співвідношень перерізів δ .

На співвідношення інтенсивностей суттєво впливають концентрації усіх центрів. В результаті для моделі з D-центром отримані співвідношення інтенсивностей смуг свічення з протилежними і з однаковими механізмами рекомбінації.

Розглянемо випадок, коли в кристалі присутні лише D-центри і відсутні інші центри рекомбіна-

ції та пастки. Тоді система рівнянь (9) спрощується до:

$$\begin{cases} G = N^- u^- \sigma_{loc} f_0 + N^- u^- \sigma_{rec} p, \\ G = P^+ u^+ \sigma_{loc} f_0 + P^+ u^+ \sigma_{rec} n, \\ 0 = N^- u^- \sigma_{loc} f_0 - P^+ u^+ \sigma_{rec} n, \\ 0 = P^+ u^+ \sigma_{loc} f_0 - N^- u^- \sigma_{rec} p, \\ n = p, \\ f_0 + n + p = v_D. \end{cases} \quad (18)$$

І отримуємо прості розв'язки для цієї системи:

$$\begin{aligned} \frac{N^-}{P^+} &= \frac{u^+}{u^-} = \sqrt{\frac{m_e^*}{m_h^*}}, \quad n = p = \frac{v_D}{2} + \frac{\sigma_{rec}}{\sigma_{loc}}, \\ f_0 &= v_D \left(1 - \frac{2}{2 + \sigma_{rec}/\sigma_{loc}} \right) = v_D \frac{\sigma_{rec}/\sigma_{loc}}{2 + \sigma_{rec}/\sigma_{loc}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Для такого кристала співвідношення смуг свічення з протилежними механізмами рекомбінації завжди буде постійне (якщо не враховувати внутрішнє і зовнішнє згасання люмінесценції):

$$\frac{J^+}{J^-} = \frac{P^+ u^+ \sigma_{rec} n}{N^- u^- \sigma_{rec} p} = 1. \quad (20)$$

Таким чином, для кристалофосфору, який має тільки D-центри рекомбінації, маємо постійне співвідношення електронного і діркового рекомбінаційних потоків.

5.3. Критерій для встановлення адекватної моделі

Різні за своєю природою центри рекомбінації в обох моделях за кінетикою люмінесценції відрізняються не дуже сильно. Основна відмінність цих

двох моделей проявляється в різних рівнях заповнення локальних центрів (пасток і центрів рекомбінації) від концентрації центрів. Якщо переріз рекомбінації значно більший перерізу локалізації ($\delta > 10$), відмінності у відповідних рівнях заповнення як пасток, так і центрів рекомбінації практично зникають.

Для визначення фізичних критеріїв того, яка з моделей краще описує експериментальні дані, найпростіше було б контролювати змінювати концентрації центрів. Дійсно, в різних кристалах концентрації центрів різні, але визначити їх концентрації з необхідною точністю практично досить важко, оскільки достовірно невідома навіть їх природа. Тому, лише порівняння інтенсивностей смуг свічення для різних кристалів не дасть бажаного результату. Зміна інтенсивності збудження, а практично це можна здійснити тільки в межах одного-двох порядків, теж не принесе успіху. При збільшенні інтенсивності збудження пропорційно збільшуються концентрації вільних носіїв (N^- і P^+), але їх співвідношення не буде змінюватися. Тобто параметри a_1 або a_2 залишаться незмінними, а отже, не зміняться співвідношення інтенсивності смуг.

Тому, на нашу думку, залишається єдиний спосіб – змінювати температуру зразка. При зміні температури збудження зразка від T_1 до T_2 ($T_1 - T_2 = \Delta T > 20$ K) змінюється кількість глибоких пасток за рахунок експоненціальної зміни імовірності термічної делокалізації носіїв заряду. Так, при охолодженні частина мілких пасток переходить в розряд глибоких (Δv_d), що призводить до зміни концентрації v_d : $v_d(T_2) = v_d(T_1) + \Delta v_d$. Відповідно, відбудуться зміни параметра a_1 чи a_2 . Використовуючи класичні співвідношення для часів життя вільних носіїв заряду, для першої моделі маємо:

$$a_1 = \frac{N^- u^-}{P^+ u^+} = \frac{G \tau^- u^-}{G \tau^+ u^+} = \frac{u^- u^+}{u^+ u^-} \times \left[\frac{\sigma_{\text{loc}}(v_{p_1} - p_1) + \sigma_{\text{loc}}(v_{p_2} - p_2) + \sigma_{\text{rec}} n_1 + \sigma_{\text{rec}} n_d}{\sigma_{\text{loc}}(v_d - n_d) + \sigma_{\text{loc}}(v_{n_1} - n_1) + \sigma_{\text{rec}} p_1 + \sigma_{\text{rec}} p_2} \right].$$

Параметр a_1 залежить від температури, оскільки визначається концентраціями центрів та накопиченою світлосумою. Таким чином, при збільшенні загальної концентрації пасток (v_d) параметр a_1 буде зменшуватися, відповідно до (5). Але при цьо-

му буде збільшуватися і величина накопиченої світлосуми. Зменшення параметра a_1 призводить до зміни рівнів заповнення локальних центрів (див. рис. 10, а) і, відповідно, до зміни величин відносних рекомбінаційних потоків. Інтенсивності J_{630}^- і J_{970}^- для першої моделі будуть зменшуватися однаково так, що їх співвідношення буде залишатися постійним:

$$\frac{J_{p_1}^-}{J_{p_2}^-} \Big|_{T_1} = \frac{J_{p_1}^-}{J_{p_2}^-} \Big|_{T_2} = \frac{v_{p_1}}{v_{p_2}} = \frac{J_{630}^-}{J_{970}^-}. \quad (21)$$

При цьому необхідно враховувати температурні зміни смуг свічення та їх спектральну напівширину. Таким чином, при охолодженні від T_1 до T_2 , тобто, при збільшенні концентрації глибоких пасток для електронів, інтенсивності смуг свічення з електронним механізмом рекомбінації будуть зменшуватися однаково.

Відношення інтенсивності смуг свічення з протилежними механізмами рекомбінації J_D^-/J_D^+ також не зміняться:

$$\begin{aligned} \frac{J_{p_1}^-}{J_{n_1}^+} \Big|_{T_1} &= a_1(T_1) \frac{v_{p_1}}{v_{n_1}} \frac{v_d + v_{n_1}}{v_{p_1} + v_{p_2}} = \\ &= \frac{N^- u^-}{P^+ u^+} \frac{v_{p_1}}{v_{n_1}} \frac{v_d + v_{n_1}}{v_{p_1} + v_{p_2}} = \\ &= \frac{G \tau^- u^-}{G \tau^+ u^+} \frac{v_{p_1}}{v_{n_1}} \frac{v_d + v_{n_1}}{v_{p_1} + v_{p_2}} \end{aligned}$$

та, відповідно,

$$\begin{aligned} \frac{J_{p_1}^-}{J_{n_1}^+} \Big|_{T_2} &= \left(\frac{v_{p_1} + v_{p_2}}{v_d + \Delta v_d + v_{n_1}} \right) \frac{v_{p_1}}{v_{n_1}} \left(\frac{v_d + \Delta v_d + v_{n_1}}{v_{p_1} + v_{p_2}} \right) = \\ &= \frac{v_{p_1}}{v_{n_1}} = \frac{J_{630}^-}{J_{630}^+}. \end{aligned} \quad (22)$$

Це означає, що інтенсивності смуг $J_{p_1}^-$ (J_{630}^-) та $J_{n_1}^+$ (J_{630}^+) при охолодженні від T_1 до T_2 будуть зменшуватися однаково. Збільшення v_d у порівнянні з v_{n_1} призводить до зменшення частки рекомбінаційного потоку, згідно з (6), за рахунок конкуренції з $J_{n_r}^+$.

З фізичної точки зору цей результат цілком зрозумілий. При збільшенні концентрації глибоких пасток для електронів буде: 1) зменшуватиметься час життя вільних електронів в $(1 + \Delta v_d / (v_{n_1} + v_d))$ разів, а час життя вільних дірок не зміниться; в результаті 2) зменшиться концентрація вільних електронів в таку ж кількість разів, а концентрація

вільних дірок не зміниться; 3) рівень заповнення глибоких пасток для електронів майже не зменшиться (доки їх концентрація залишається значно меншою за концентрацію $(v_{p1} + v_{p2})$), але збільшиться загальна концентрація локалізованих електронів; 4) також збільшиться рівень заповнення локалізованих дірок на центрах свічення майже в $(1 + \Delta v_d / (v_{n1} + v_d))$ разів; в результаті 5) збільшиться інтенсивність безвипромінювальної рекомбінації і трохи зменшаться інтенсивності усіх смуг свічення; але 6) співвідношення інтенсивності смуг не зміняться.

Для другої моделі також проведемо порівняння зміни інтенсивності смуг свічення при охолодженні матеріалу від T_1 до T_2 . В цьому випадку частина мілких пасток переходить в розряд глибоких, що призводить до зміни концентрації v_d на $(v_d + \Delta v_d)$ і, відповідно, до зменшення параметра a_2 :

$$a_2 = \frac{N^- u^-}{P^+ u^+} = \frac{G \tau^- u^-}{G \tau^+ u^+} = \frac{\sigma_{loc}(v_{p2} - p_2) + \sigma_{loc} f_0 + \sigma_{rec} n_D + \sigma_{rec} n_d}{\sigma_{loc}(v_d - n_d) + \sigma_{loc} f_0 + \sigma_{rec} p_D + \sigma_{rec} p_2}.$$

Зазначимо, що відношення теплових швидкостей електронів і дірок не залежить від температури та визначається ефективними масами електронів і дірок: $\frac{u^-}{u^+} = \sqrt{\frac{m_h^*}{m_e^*}}$.

Для співвідношення інтенсивності смуг свічення з однаковим механізмом рекомбінації і при відсутності процесу гасіння люмінесценції в температурному інтервалі від T_1 до T_2 , згідно з (17), і враховуючи, що $Y_2(T_1) < Y_2(T_2)$ буде:

$$\frac{J_D^-}{J_{p2}^-} \Big|_{T_1} = \frac{v_D}{v_{p2}} \frac{1 + a_2(T_1) \delta}{1 + a_2(T_1) \delta + a_2^2(T_1)} < \frac{J_D^-}{J_{p2}^-} \Big|_{T_2} = \frac{v_D}{v_{p2}} \frac{1 + a_2(T_2) \delta}{1 + a_2(T_2) \delta + a_2^2(T_2)}. \quad (23)$$

Таким чином, на відміну від першої моделі, в другій моделі співвідношення інтенсивності смуг свічення з однаковим механізмом рекомбінації буде змінюватися за рахунок більшого зменшення інтенсивності J_{970}^- .

Для смуг з протилежними механізмами рекомбінації, згідно (16), буде

$$\frac{J_D^+}{J_D^-} \Big|_{T_1} = a_2(T_1) = \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d} \right)^\alpha >$$

$$> \frac{J_D^+}{J_D^-} \Big|_{T_2} = a_2(T_2) = \left(\frac{v_D + v_{p2}}{v_D + v_d + \Delta v_d} \right)^\alpha. \quad (24)$$

Зрозуміло, що при збільшенні концентрації глибоких пасток для електронів, як і для першої моделі, буде зменшуватись час життя вільних електронів, а час життя вільних дірок не зміниться. Але, в цій моделі визначальним для інтенсивності смуг свічення є співвідношення локалізованих носіїв заряду протилежного знака на D-центрі n_D/p_D , а не рівні заповнення центрів. Тому, співвідношення інтенсивності смуг свічення будуть змінюватись.

В результаті маємо, що у випадку двох незалежних між собою центрів з електронним і дірковим механізмами рекомбінації з постійними концентраціями при збільшенні концентрацій глибоких пасток для електронів співвідношення інтенсивностей свічення цих центрів **не буде змінюватись**. А для випадку Dipole-центра при збільшенні концентрацій глибоких пасток відношення інтенсивностей смуг свічення (J_D^+/J_D^-) **буде зменшуватись**.

6. Експериментальні значення співвідношення інтенсивностей смуг свічення

Співвідношення інтенсивностей центрів свічення з різними механізмами рекомбінації (J^+/J^-) можна експериментально визначити, використовуючи одержаний критерій та запропонований в [10] метод. Необхідно порівнювати між собою інтенсивності фосфоресценції і ТСЛ з інтенсивністю стаціонарного свічення при досягненні стаціонарного стану для різних смуг свічення. В кристалах ZnSe це смуги при 630 нм і 970 нм. Також ці дані необхідно доповнити даними стаціонарної провідності, релаксацією струму провідності після припинення збудження та даними про ТСЛ. Усі результати про провідність повинні бути одержані при однаковій прикладеній до зразка різниці потенціалів і мають відповідати лінійним ділянкам вольт-амперних характеристик. Також важливо, щоб і люмінесценція в різних смугах свічення і провідність вимірювались одночасно, що забезпечує правильність інтерпретації експериментальних результатів. Одержані результати необхідно порівняти при двох температурах: $T_1 = 85$ К та $T_2 = 8$ К.

Спочатку було перевірено, що для обох смуг свічення в області 8–85 К відсутнє температур-

не згасання люмінесценції. При обох температурах при УФ- і X-збудженні одночасно визначалися: стаціонарні інтенсивності смуг свічення 630 і 970 нм та струму провідності; після припинення збудження в моменти часу $t_{Ph} = 50, 150, 300$ с ($m = 1, 2, 3$) визначалися інтенсивності фосфоресценції J_{Ph} і величини релаксації струму провідності i_{RC} ; а при подальшому нагріванні – інтенсивності ТСЛ та ТСП при температурах 110, 130, 150, 170 К ($k = 1, 2, 3, 4$) ($T_1 = 85$ К) чи 25, 30, 40, 50 К ($k = 1, 2, 3, 4$) ($T_2 = 8$ К). Потім для смуги 970 нм та провідності вираховувались відношення усіх цих значень до відповідних стаціонарних величин. Зазначимо, що відповідні відношення між фосфоресценцією та релаксацією струму провідності майже не відрізняються. Оскільки фосфоресценція $J_{Ph}(630)$ і ТСЛ $J_{TSL}(630)$ в смузі свічення 630 нм зумовлені електронним механізмом рекомбінації, то маючи ці відношення можна визначити інтенсивність стаціонарного свічення з електронним механізмом рекомбінації (J_{630}^-):

$$J_{630}^- = \frac{1}{3} \sum_{m=1}^3 J_{Ph-m}(630) \frac{J_{970}^-}{J_{Ph-m}(970)}, \quad (25a)$$

$$J_{630}^- = \frac{1}{3} \sum_{m=1}^3 J_{Ph-m}(630) \frac{i_{XRC}}{i_{RC-m}(970)}, \quad (25b)$$

$$J_{630}^- = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 J_{TSL-k}(630) \frac{J_{970}^-}{J_{TSL-k}(970)}, \quad (25c)$$

$$J_{630}^- = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 J_{TSL-k}(630) \frac{i_{XRC}}{i_{TSC-k}}. \quad (25d)$$

Одержані значення стаціонарних інтенсивностей смуги 630 нм з електронним механізмом рекомбінації дозволяють визначити інтенсивність смуги 630 нм з дірковим механізмом рекомбінації ($J_{630}^+ = J_{630} - J_{630}^-$) та їх відношення. Відповідні дані наведені в таблиці для різних зразків при X- та УФ-збудженні при температурах 85 та 8 К. В останній колонці таблиці наведені усереднені співвідношення інтенсивностей (J_{630}^+/J_{630}^-), які одержані з фосфоресценції та ТСЛ.

Як і очікувалось, співвідношення інтенсивностей J_{630}^+/J_{630}^- різне в різних зразках ZnSe. Це зумовлено різними концентраціями в зразках центрів рекомбінації і пасток. Але основне те, що при

зменшенні температури від 85 до 8 К, коли збільшується концентрація глибоких пасток для електронів, спостерігається зменшення J_{630}^+/J_{630}^- , як це передбачалося для Dipole-центра. Таким чином, можна стверджувати що центр свічення, який зумовлює широку смугу свічення з максимумом при 630 нм, зумовлений Dipole-центром.

Звертає увагу той експериментальний факт, що співвідношення інтенсивностей смуг J_{630}^+/J_{630}^- не сильно, але все-таки залежить від інтенсивності збудження та напруженості зовнішнього електричного поля. Це можна пояснити тим, що в теоретичному розгляді ми вважали що співвідношення концентрацій вільних носіїв:

$$\frac{N^-}{P^+} = \frac{G\tau^-}{G\tau^+} = \frac{\tau^-}{\tau^+} = \text{const} \neq f(G)$$

не залежить від інтенсивності збудження та величини прикладеного поля. Але експериментально одержані люкс-люмінесцентні характеристики (залежності інтенсивності люмінесценції від інтенсивності збудження) [29] та люкс-амперні характеристики [30] в кристалах ZnSe при 85 К дають невелику нелінійну залежність. Це означає, що інтенсивність збудження дещо впливає на відношення концентрацій вільних носіїв заряду. Аналогічно, експериментальні вольт-амперні характеристики [39] цих кристалів також нелінійні і підвищення величини поля призводить до збільшення концентрації вільних електронів. Природа цих усіх не-

Експериментальні значення співвідношення інтенсивностей в зразках ZnSe

Зразок ZnSe	Збудження	U_0 , В	T_0 , К	J^+/J^-
№ 2	$I_X(\text{max})$	15	85	60–71
	$I_X(\text{max})$	15	85	65–74
	$I_X(\text{max})/5$	15	85	41–48
	$I_X(\text{max})$	6,4	8	22–18
№ 8	$I_X(\text{max})$	40	85	79–91
	$I_X(\text{max})$	3,2	8	8,7–6,7
	$I_{UV}(\text{max})$	15	85	8,4–16
	$I_{UV}(\text{max})$	3,2	8	25–6
№ 9	$I_X(\text{max})$	40	85	16–23
	$I_X(\text{max})$	15	85	27–27
	$I_X(\text{max})/2,5$	40	85	25–23
	$I_X(\text{max})/2,5$	15	85	44–29

лінійностей ще невідома, а тому неможна її врахувати в теоретичному аналізі. Вплив концентрацій вільних носіїв проявляється і при порівнянні УФ-та рентгенівського збудження. При УФ-збудженні концентрації вільних носіїв більші в області збудження, і, відповідно, отримуємо менші співвідношення інтенсивностей J_{630}^+/J_{630}^- .

7. Висновки

Запропонована модель Dipole-центра дозволяє пояснити можливість реалізації електронного і діркового механізмів рекомбінації на одному центрі. Проведений теоретичний аналіз рекомбінаційних потоків та встановлений критерій для визначення адекватної моделі, надають авторам підстави стверджувати, що центр свічення, який зумовлює широку смугу свічення з максимумом при 630 нм в кристалах ZnSe, можна вважати Dipole-центром. Крім того, були визначені параметри смуг свічення з різними механізмами рекомбінації (D^- – електронна і D^+ – діркова) при кімнатній температурі. Отримані авторами результати можуть мати практичне застосування, оскільки з'являються підстави для технологічного отримання нового типу матеріалу високоефективного скінтіляційного детектора з Dipole-центром у ролі центра свічення.

1. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Наукова думка, 1987).
2. Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков. *Селенид цинка. Получение и оптические свойства* (Наука, 1992).
3. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Наукова думка, 1981).
4. Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. *Кристаллы скінтілляторов и детекторы ионизирующей излучений на их основе* (Наукова думка, 1998).
5. I. Dafinei, M. Fasoli, F. Ferroni *et al.* Low temperature scintillation in ZnSe crystals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **57**, 1470 (2010).
6. N. Starzhinskiy B. Grinyov, I. Zenya, V. Ryzhikov, L. Gal'chinetskii, V. Silin. New trends in the development of $A^{IV}B^{VI}$ -based scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **55**, 1542 (2008).
7. V.D. Ryzhikov *et al.* Properties of semiconductor scintillators ZnSe(Te,O) and integrated scintielectronic radiation detectors based thereon. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 356 (2001).

8. M.S. Brodyn, V.Ya. Degoda, B.V. Kozhushko, A.O. Sofienko, V.T. Vesna. Monocrystalline ZnSe as an ionising radiation detector operated over a wide temperature range. *Radiat. Meas.* **65**, 36 (2014).
9. V.Ya. Degoda A.O. Sofienko. Effect of traps on current impulse from X-ray induced conductivity in wide-gap semiconductors. *Physica B* **426**, 24 (2013).
10. V.Ya. Degoda, N.Yu. Pavlova, G.P. Podust, A.O. Sofienko. Spectral structure of the X-ray stimulated phosphorescence of monocrystalline ZnSe. *Physica B* **465**, 1 (2015).
11. M. Alizadeh, V.Ya. Degoda, B.V. Kozhushko, N.Y. Pavlova. Luminescence of Dipole-centers in ZnSe crystals. *Funct. Mater.* **24**, 206 (2017).
12. U. Kuhn, F. Lüty. Paraelectric behavior of OH^- -dipole centers in KCl crystals. *Solid State Commun.* **2**, 281 (1964).
13. U. Kuhn, F. Lüty. Paraelectric behavior of OH^- -dipole centers in KCl crystals. *Solid State Commun.* **88**, 897 (1993).
14. A.K. Kadashchuk, N.I. Ostapenko, Yu.A. Skryshchenskii, V.I. Sugakov, T.O. Susokolova. Clusters of dipole charge-carrier capture centers in organic crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **201**, 167, (1991).
15. B.S. H. Royce, S. Mascarenhas. Dipole Centers and Optical Absorption in $CaF_2: Ce^{3+}$. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 970 (1971).
16. R.A. Maier, T.A. Pomorski, P.M. Lenahan, C.A. Randall. Acceptor-oxygen vacancy defect dipoles and fully coordinated defect centers in a ferroelectric perovskite lattice: Electron paramagnetic resonance analysis of Mn^{2+} in single crystal $BaTiO_3$. *J. Appl. Phys.* **118**, 164102 (2015).
17. R. Baltramiejunas, V.D. Ryzhikov, V. Gavryushin, A. Kazlauskas, G. Raciukaitis, V.I. Silin, D. Juodzbalius, V. Stepankevicius. Luminescent and nonlinear spectroscopy of recombination centers in isovalent doped ZnSe: Te crystals. *J. Luminesc.* **52**, 71 (1992).
18. U. Philipose, S. Yang, T. Xu, Harry E. Ruda. Origin of the red luminescence band in photoluminescence spectra of ZnSe nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063103 (2007).
19. V. Ryzhikov, B. Grinyov, S. Galkin, N. Starzhinskiy, I. Rybalka. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals. *J. Cryst. Growth* **364**, 111 (2013).
20. K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavrylyuk, S. Naydenov, O. Lysetska, V. Litichevskiy. Optimum design calculations for detectors based on ZnSe(Te, O) scintillators, *Nucl. Instrum. Methods A* **712**, 126 (2013).
21. V.M. Koshkin, A.Ya. Dulfan, V.D. Ryzhikov, L.P. Gal'chinetskii, N.G. Starzhinskiy. Thermodynamics of isovalent tellurium substitution for selenium in ZnSe semiconductors, *Funct. Mater.* **8**, 708 (2001).
22. L.V. Atroschenko, L.P. Gal'chinetskii, S.N. Galkin *et al.* Structure defects and phase transition in telluriumdoped ZnSe crystals. *J. Cryst. Grows* **197**, 475 (1999).
23. W.G. Lee, Y.K. Kim, J.K. Kim, N. Starzhinskiy, V. Ryzhikov and B. Grinyov. Properties of ZnSe:Te,O Crystals Grown by Bridgman-Stockbarger Method. *J. Nucl. Sci. Technol.* **45**, 579 (2008).

24. J. Mickevicius, G. Tamulaitis, P. Vitta, A. Zukauskas, N. Starzhinskiy, V. Ryzhikov. Characterization of ZnSe(Te) scintillators by frequency domain luminescence lifetime measurements. *Nucl. Instrum. Methods A* **610**, 321 (2009).
25. M. Alizadeh, V.Ya. Degoda. The spectra of X-ray and photoluminescence of high-resistance crystals of ZnSe. *Ukr. J. Phys* **63**, 557, (2018).
26. М.В. Фок. *Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Алленцева* (Труды ФИАН СССР, 1972).
27. M.S. Brodyn, V.Ya. Degoda, N.Yu. Pavlova, G.P. Podust, Ya.P. Kogut, M. Alizadeh, B.V. Kozhushko. The components of 630-nm band in ZnSe and their recombination mechanisms. *Optik* **208**, 164139 (2020).
28. А.Ф. Лубченко. *Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел* (Наукова думка, 1978).
29. V.Ya. Degoda, M. Alizadeh, N.O. Kovalenko, N.Yu. Pavlova. The dependencies of X-ray conductivity and X-ray luminescence of ZnSe crystals on the excitation intensity. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2018**, 1515978 (2018).
30. V.Ya. Degoda, M. Alizadeh, Ya.P. Kogut, N.Yu. Pavlova, S.V. Sulima. The influence of UV excitation intensity on photoconductivity and photoluminescence in ZnSe monocrystals. *J. Luminesc.* **205**, 540 (2019).
31. М.В. Фок. *Введение в кинетику кристаллофосфоров* (Наука, 1964).
32. В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (Наука, 1966).
33. R.H. Bube. *Photoconductivity of Solids* (John Wiley & Sons, 1960).
34. A. Rose. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (Interscience publishers, 1963).
35. S.M. Ryvkin. *Photoelectric Phenomena in Semiconductors* (GIFML, 1963).
36. В.Я. Дегода, А.Ф. Гуменюк, Ю.А. Маразуев. *Кинетика рекомбінаційної люмінесценції і провідності кристаллофосфорів* (ВПЦ "Київський університет", 2016).
37. V.Ya. Degoda, M. Alizadeh. Parameters of charge carrier traps in ZnSe. *Ukr. J. Phys.* **64**, 300 (2019).
38. M. Alizadeh, V.Y. Degoda, G.P. Podust, N.Y. Pavlova. Observation of the kinetic buildup of x-ray conduction current in ZnSe crystals. *Journal of Applied Physics* **128**, 015702 (2020).
39. V.Ya. Degoda, M. Alizadeh, N.O. Kovalenko, N.Yu. Pavlova. V-I characteristics of X-ray conductivity and UV photoconductivity of ZnSe crystals. *J. of Appl. Phys* **123**, 075702 (2018).

Одержано 03.02.21

V.Ya. Degoda, M.S. Brodyn, M. Alizadeh,
G.P. Podust, N.Yu. Pavlova, B.V. Kozhushko

DIPOLE-CENTER IN ZnSe CRYSTALS

It has been found that the well-known luminescence band with a maximum near 630 nm in undoped ZnSe crystals is associated with the recombination of free electrons at localized holes and free holes at localized electrons. The result was achieved by comparing experimental values for the stationary luminescence intensity with the phosphorescence and thermally stimulated luminescence intensities, as well as values obtained for the conductivity under stationary conditions with curves registered for the relaxation current and the thermally stimulated conductivity. For the explanation of uncharacteristic spectral features of the luminescence band at about 630 nm, the existence of a complex (nonlocalized) center has been proposed, with a possibility for both recombination mechanisms to be realized at it. We propose to call it "dipole-center". A theoretical analysis is performed for the multicenter model of crystal phosphor with a recombination dipole-center. It is shown that just the presence of the dipole-center gives rise to the appearance of a wide luminescence band with a general maximum at 630 nm. This fact allows a scintillation material of the new type to be proposed, where the dipole-center plays the role of a luminescence center that does not demand traps for a high luminescence yield.

Keywords: ZnSe, luminescence centers in crystal phosphors, luminescence, dipole-center.