

В.Я. Дегода<sup>1</sup>, Г.П. Подуст<sup>1</sup>, В.Р. Савчук<sup>1</sup>, Б.В. Кожушко<sup>2</sup>, М.В. Бондар<sup>2</sup>,  
О.В. Твердохлібова<sup>2</sup>

## Дозові залежності фосфоресценції та релаксації струму провідності в кристалах ZnSe

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна  
<sup>2</sup>Інститут фізики Національної академії наук України, Київ, [bkozhush@ukr.net](mailto:bkozhush@ukr.net)

При температурі збудження в процесах фосфоресценції та релаксації струму провідності приймають участь як мінімум три типи пасток (мілка, фосфоресцентна та глибока). Тому необхідно використовувати багатоцентрову модель кристалофосфору, для якої одержані теоретичні залежності інтенсивності фосфоресценції і релаксації струму провідності. Ці залежності враховують процеси повторної локалізації носіїв заряду на усі пастки. Рівень заповнення різних пасток залежить від інтенсивності збудження, а не тільки від загальної дози опромінення. Усі експериментальні залежності інтенсивності фосфоресценції і релаксації струму провідності для кристалів ZnSe (доза рентгенівського опромінення змінювались в межах чотирьох порядків) добре описуються одержаними теоретичними залежностями. Одержані одночасно дозові залежності фосфоресценції і релаксації струму провідності в різних зразках підтверджують, що час спустошення кожного типу пасток визначається не тільки імовірністю термічної делокалізації, а й співвідношенням концентрації цієї пастки до загальної концентрації більш глибоких пасток.

**Ключові слова:** люмінесценція, провідність, фосфоресценція, релаксація струму провідності, рентгенівське збудження, кристали ZnSe.

Подано до редакції 04.08.2024; прийнято до друку 03.12.2024.

### Вступ

Явище фосфоресценції відомо вже давно і використовується феноменологічна формула Беккереля, яка запропонована більше 100 років тому. Відсутні теоретичні залежності для інтенсивності фосфоресценції (Ph) і релаксації струму провідності (RC), які між собою функціонально близькі, але не подібні в широкому динамічному діапазоні збуджень. І це при тому, що ці процеси спостерігаються в усіх широкозонних напівпровідниках та діелектриках. Для багатоцентрової моделі кристалофосфору в рамках кінетичної теорії люмінесценції і провідності одержані теоретичні залежності [1, 2], які адекватно описують процеси релаксації після припинення збудження.

Зручно використовувати монокристали ZnSe в якості модельних кристалофосфорів для побудови і експериментальної перевірки загальної кінетичної

теорії люмінесценції і провідності. Високоомні кристали ZnSe мають достатньо інтенсивну стаціонарну люмінесценцію, Ph, термолюмінесценцію та ще стаціонарний струм провідності, RC, термостимульовану провідність при рентгенівському збудженні, що дозволяє одночасно вимірювати люмінесценцію і провідність. Селенід цинку (ZnSe) належить до широкозонних матеріалів типу A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> [3-9] і застосовується в створенні приладів напівпровідникової електроніки та систем відображення інформації. За останнє десятиріччя розвинувся ще один перспективний напрямок застосування ZnSe: в якості детекторів іонізуючого випромінювання непрямого [4-7] і прямого перетворення енергії високоенергетичного випромінювання в електричний струм [8, 9]. Використання спеціально нелегованого ZnSe в якості напівпровідникового детектора стало можливим лише після розвитку технологій вирошування достатньо якісних

монокристалів з малими концентраціями неконтрольованих домішок і великим питомим опором матеріалу на рівні  $\sim 10^{10} \div 10^{14}$  Ом·см.

З однієї кривої фосфоресценції чи релаксації струму провідності видно тільки те, що в матеріалі відбувається накопичення світлосуми, але практично неможливо одержати достовірні параметри матеріалу. Щоб одержати достовірні параметри бажано одночасно реєструвати серії кривих Ph і RC при різних дозах опромінення та мати для них теоретичні залежності. Тому метою роботи було визначити з дозових залежностей Ph і RC, одержаних при різних інтенсивностях рентгенівського збудження, параметри центрів, які обумовлюють тривалу фосфоресценцію і релаксацію струму провідності.

## I. Методика експерименту

Кристали селеніду цинку ZnSe вирощувались з попередньо очищеної шихти та в процесі росту спеціально не легувались. На монокристалічні зразки резистивним методом напильовали індієві електричні контакти у вигляді двох паралельних смужок ( $1 \times 5$  мм<sup>2</sup>, тобто  $L = 5$  мм), до яких підпаювали мідні провідники.

Для накопичення світлосуми використовували рентгенівське випромінювання. Поверхню зразка між електричними контактами опромінювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ-7 (Re, 20 кВ, 25 мА ( $I_{X1} = 0.64$  мВт/см<sup>2</sup>) або 5 мА ( $I_{X2} = 0.13$  мВт/см<sup>2</sup>),  $L = 130$  мм) через берилієве вікно в криостаті. Дозові залежності Ph і RC вимірювали одночасно після рентгенівського опромінення фіксований час  $t_X$  при температурі 85 К. Для реєстрації свічення зразка використовували два канали: інтегральний і спектральний. Оптичні осі двох систем реєстрації проходили точно посередині між електричними контактами і під кутом 45° до нормалі поверхні зразка, яка рівномірно опромінювалась. Точність визначення інтенсивності свічення була не гіршою за 5% і обмежувалась наявністю темнових

струмів фотоелектронного помножувача та шумами реєструючої системи.

## II. Теоретичні залежності фосфоресценції та струму релаксації

Давно відомо, що Ph і RC, які спостерігаються в кристалах після УФ- чи рентгенівського збудження, обумовлені делокалізацією носіїв заряду в зону з пасток та рекомбінацією з перезарядженими центрами свічення. Відомо, що в ZnSe спектральний склад фосфоресценції і термостимульованої люмінесценції (TSL) співпадає зі спектрами фото- та рентгенолюмінесценції [10]. В спектрі домінують дві рекомбінаційні смуги свічення з максимумами при 630 нм (1.92 еВ) та 970 нм (1.28 еВ) [10]. Смуга 630 нм, згідно [11, 12], обумовлена комплексним центром, до якого входить вакансія цинку, а смуга з максимумом при 970 нм обумовлена комплексним центром з вакансією селену [13, 14]. Обидві смуги свічення зумовлені рекомбінаційним механізмом свічення, оскільки вони спостерігаються в Ph та TSL [15].

Для двох зразків ZnSe, при двох інтенсивностях рентгенівського збудження, були виміряні криві Ph і RC після різних доз опромінення (по 10 доз). Для одного зразка на рис.1 приведені дві такі серії з дванадцяти.

Характерною особливістю для усіх серій вимірювань є: 1) збільшення інтенсивності; 2) наявність насичення кривих; 3) зменшення темпу затухання при збільшенні дози опромінення і для затухання Ph і RC.

Теоретичні залежності інтенсивностей Ph та RC для багатоцентрової моделі кристалофосфору [1] розраховано в [2], де отримана формула у вигляді суми трьох експонент. При цьому враховували, що усі акти делокалізації електронів з пасток та їх подальша локалізація чи рекомбінація є незалежними процесами. Кожна експонента обумовлена делокалізацією носіїв заряду з мілкої,

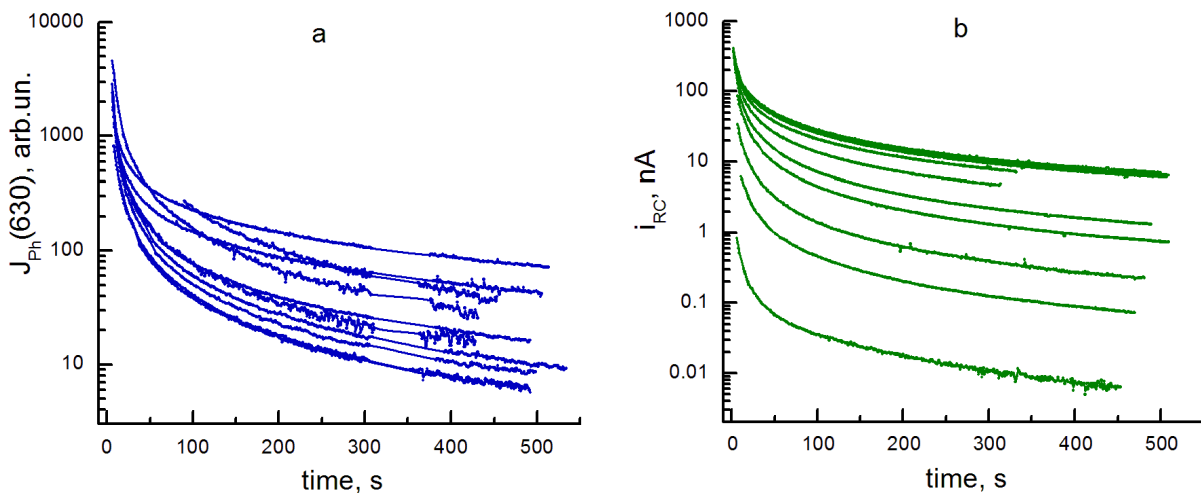


Рис. 1. Затухання фосфоресценції в смугі 630 нм (а) та релаксація струму провідності (б) в зразку ZnSe № 1, при  $T = 85$  К, і після різного часу рентгенівського опромінення ( $I_{X2}$ ): 5 с; 12 с; 24 с; 1 min; 2 min; 5 min; 10 min; 25 min; 1 h; 2 h.

фосфоресцентної та глибокої пастки. Постійні часу експонент визначаються не тільки часом життя носіїв на пастці, а залежать ще й від співвідношення концентрацій цієї пастки до концентрації більш глибокої пастки. Потім в [1] було враховано зміну концентрації перезаряджених центрів свічення, на яких відбувається рекомбінація делокалізованих з пасток носіїв заряду і в кожній з експонент з'являється додатковий множник. В багатьох кристалах концентрації мілких пасток ( $v_s$ ) більші за концентрації фосфоресцентної ( $v_{ph}$ ) та глибоких пасток ( $v_{d1}+v_{d2}$ ), що спостерігається в TSL і TSC кривих після різних температур збудження. Тому, і при збудженні, і після збудження вільний електрон може десятки разів

локалізуватися на мілких пастках до моменту його рекомбінації чи локалізації на глибоку пастку, або потрапляння на електричний контакт. Статистика проміжних локалізацій електрона на мілких пастках буде описуватись розподілом Пуассона:

$$P_k = \frac{m_s^k}{k!} \exp(-m_s), \text{ де } k - \text{кількість актів проміжних}$$

локалізацій електрона на мілких пастках, а  $m_s$  – середня кількість актів проміжних локалізацій. Врахування процесів повторної локалізації на пастках [16] дає відповідні теоретичні залежності для величини RC і Ph:

$$i_{RC}(t) = i_{0s} \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{m_s^k \exp(-m_s)}{k!} \exp(-t/(k+1)\tau_s) + \frac{i_{0ph}}{(1/\tau_{ph}^* - 1/(m_s+1)\tau_s)} \left( \frac{\exp(-t/\tau_{ph}^*) - \exp(-t/(m_s+1)\tau_s)}{1+r_{ph}m_{ph}[1-\exp(-t/\tau_{ph}^*)]} \right) + \frac{i_{0d}}{(1/\tau_{d1}^* - 1/\tau_{ph}^*)} \left( \frac{\exp(-t/\tau_{d1}^*) - \exp(-t/\tau_{ph}^*)}{1+r_{d1}m_{d1}[1-\exp(-t/\tau_{d1}^*)]} \right) \quad (1)$$

$$J_{ph} = J_{0s} \cdot \sum_{k=0}^{k_{max}} \frac{m_s^k \exp(-m_s)}{k!} \exp(-t/(k+1)\tau_s) + \frac{J_{0ph}}{(1/\tau_{ph}^* - 1/(m_s+1)\tau_s)} \frac{\exp(-t/\tau_{ph}^*) - \exp(-t/(m_s+1)\tau_s)}{\{1+r_{ph}m_{ph}[1-\exp(-t/\tau_{ph}^*)]\} \left(1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_{ph}}\right)} + \frac{J_{0d1}}{(1/\tau_{d1}^* - 1/\tau_{ph}^*)} \frac{\exp(-t/\tau_{d1}^*) - \exp(-t/\tau_{ph}^*)}{\{1+r_{d1}m_{d1}[1-\exp(-t/\tau_{d1}^*)]\} \left(1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_{d1}}\right)} \quad (2)$$

де:  $i_{0s}$ ,  $i_{0ph}$ ,  $i_{0d}$  – початкова величина струму релаксації при спустошенні носіїв з мілкої, фосфоресцентної і глибокої пасток;  $J_{0s}$ ,  $J_{0ph}$ ,  $J_{0d}$  – початкові інтенсивності Ph при делокалізації носіїв з мілкої, фосфоресцентної і глибокої пасток;  $\tau_s$ ,  $\tau_{ph}$ ,  $\tau_{d1}$  – час життя вільних носіїв заряду на мілких, фосфоресцентній і глибоких пастках;  $\tau_{ph}^*$ ,  $\tau_{d1}^*$  – час спустошення фосфоресцентної та глибокої пастки ( $\tau_{ph}^* = \tau_{ph} \times (1+m_{ph})$ ,  $\tau_{d1}^* = \tau_{d1} \times (1+m_{d1})$ );  $m_{ph}$ ,  $m_{d1}$  – середня кількість актів проміжних локалізацій на фосфоресцентній та глибокій пастках;  $r_{ph}$ ,  $r_{d1}$  – рівень заповнення фосфоресцентної і глибокої пасток;  $\sigma_p/\sigma_{ph}$  – відношення перерізів локалізації вільних носіїв на центри свічення та пастки.

Саме ці теоретичні залежності порівнювалися з експериментальними даними і параметри теоретичних залежностей підбиралися так, щоб відхилення було мінімальним. Для двох монокристалічних зразків ZnSe і двох інтенсивностей рентгенівського збудження були підібрані теоретичні залежності, щоб середньоквадратичне відхилення теоретичних кривих від експериментальних було мінімальним. Для усіх кривих релаксації струму провідності ( $U_0 = 15$  V) та фосфоресценції (для смуг 630 і 970 нм) спостерігається хороша апроксимація експериментальних кривих теоретичними. Зазначимо, що криві Ph ( $J_{630}$ ,  $J_{970}$ ) та RC ( $i_{RC}$ ) реєстрували одночасно. Порівняння параметрів показує, що для усіх кривих Ph і RC спостерігаються практично однакові значення  $\tau_s = 0.35$  с,  $\tau_{ph} = 7$  с,  $\tau_{d1} = 150$  с. Параметри  $m$  залишаються однаковими для одного зразка, але інші для другого; відповідно, для №1:  $m_s = 14$ ,  $m_{ph} = 7$ ,  $m_{d1} = 1.5$ ; для другого зразка №2:  $m_s = 16$ ,  $m_{ph} = 12$ ,  $m_{d1} = 10$ . Зрозуміло, що заповнення

кожної пастки зростає зі збільшенням дози рентгенівського опромінення.

Маючи усі параметри усіх теоретичних залежностей можна визначити або оцінити основні параметри локальних центрів, які обумовлюють Ph і RC.

## Висновки

Дослідження фосфоресценції та релаксації струму провідності, які реєструвалися одночасно, для спеціально нелегованих високоомних кристалів ZnSe високої оптичної якості показали, що ці два процеси обумовлені делокалізацією носіїв заряду практично з усіх пасток. Причому, в процесі релаксації спостерігається проміжна локалізація носіїв заряду на пастках. Одержані теоретичні залежності для Ph і RC в аналітичному вигляді, які враховують проміжні акти локалізації носіїв заряду на більш мілких пастках. Встановлено, що при температурі збудження у Ph і RC приймають участь як мінімум три типи пасток (мілка, фосфоресцентна та глибока). Усі експериментально одержані криві добре описуються теоретичними залежностями.

**Дегода В.Я.** – д.ф.-м.н, проф., провідний науковий співробітник, Київський національний університет імені Тараса Шевченка;

**Подуст Г.П.** – к.ф.-м.н., науковий співробітник, Київський національний університет імені Тараса Шевченка;

**Савчук В.Р.** – аспірант, Київський національний університет імені Тараса Шевченка;

**Кожушко Б.В.** – головний конструктор, Інститут фізики НАН України; співробітник, Інститут фізики НАН України;  
**Бондар М.В.** – д.ф.-м.н., головний науковий **Твердохлібова О.В.** – головний інженер, Інститут фізики НАН України.

- [1] V. Ya. Degoda, *Kinetics of recombination luminescence and conductivity crystal phosphorus during photo- and X-ray excitation*. Phoenix Publishing House, Kyiv, 437 (2021); [in Ukrainian], <http://exp.phys.univ.kiev.ua/ua/Science/Degoda-book-U-2021.pdf>.
- [2] V. Ya. Degoda, Y. P. Kogut, I. M. Moroz, F. A. Danevich, *Long time phosphorescence in ZnMoO<sub>4</sub> crystals*, Journal of Luminescence. 181(1), 269 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.09.003>.
- [3] V. Ryzhikov, B. Grinyov, S. Galkin, N. Starzhinskiy, and I. Rybalka, *Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals*, Journal of Crystal Growth, 364, 111 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.11.034>.
- [4] N. Starzhinskiy B. Grinyov, I. Zenya, V. Ryzhikov, L. Gal'chinetskii and V. Silin, *New trends in the development of AIBVI-based scintillators*. IEEE Trans. Nucl. Sci., 55, 1542 (2008); <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.921929>.
- [5] K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavrilyuk, S. Naydenov, O. Lysetska, V. Litichevskiy, *Optimum design calculations for detectors based on ZnSe(Te,O) scintillators*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A), 712(1), 126 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.01.065>.
- [6] L.V. Atroshchenko, S.F. Burachas, L.P. Galchinetski, B.V. Grinev, V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, *Scintillation Crystals and Ionization Radiation Detectors on Their Base*, (Naukova dumka, Kiev, 1998).
- [7] I. Dafnei, M. Fasoli, F. Ferroni et al., *Low temperature scintillation in ZnSe crystals*, IEEE Transactions on Nuclear Science, 57(3), 1470 (2010); <https://doi.org/10.1109/TNS.2009.2035914>.
- [8] K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavrilyuk, S. Naydenov, O. Lysetska, V. Litichevskiy, *Optimum design calculations for detectors based on ZnSe(Te,O) scintillators*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (A), 712(1), 126 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.01.065>.
- [9] V. Ya. Degoda, N. Yu. Pavlova, G. P. Podust, A. O. Sofiienko, *Spectral structure of the X-ray stimulated phosphorescence of monocrystalline ZnSe*, Physica B: Condensed Matter. 465, 1 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.021>.
- [10] A. A. Focsha, P. A. Gashin, V. D. Ryzhikov, N. G. Starzhinskiy, L. P. Gal'chinetskii, V. I. Silin, *Properties of semiconductor scintillators and combined detectors of ionizing radiation based on ZnSe(Te,O)/pZnTe-nCdSe structures*, Optical Materials, 19(1), 213 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00221-X).
- [11] T. V. Blank, Y. A. Gol'dberg, *Mechanisms of current flow in metal-semiconductor ohmic contacts*. Semiconductors, 41, 1263 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063782607110012>.
- [12] 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*, J. Functional materials. 8 (4), 708 (2001).
- [13] L. V. Atroshchenko, L. P. Gal'chinetskii, S. N. Galkin, V. D. Ryzhikov, V. I. Silin, *Structure defects and phase transition in telluriumdoped ZnSe crystals*, J. Cryst. Grows. 197, 475 (1999).
- [14] M. Alizadeh, V. Ya. Degoda, *The spectra of X-ray and photoluminescence of high-resistance crystals of ZnSe*, Ukr. J. Phys, 63(6), 557 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.6.557>.
- [15] V. Y. Degoda, G. P. Podust, I. Y. Doroshenko, N. Y. Pavlova, *Phosphorescence and conduction current relaxation in ZnSe crystals*. Optical Materials, 129, 112460 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112460>.
- [16] M. V. Bondar, V. Ya. Degoda, G. P. Podust, V. R. Savchuk, B. V. Kozhushko, XIX International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems Materials (Ed. by L. I. Nykyruy, R. O. Dzumedzey. Ivano-Frankivsk: Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2023), p. 125

V.Ya. Degoda<sup>1</sup>, G.P. Podust<sup>1</sup>, V.R. Savchuk<sup>1</sup>, B.V. Kozhushko<sup>2</sup>, M.V. Bondar<sup>2</sup>,  
O.V. Tverdokhlibova<sup>2</sup>

## **Dose Dependences of Phosphorescence and Conduction Current Relaxation in Single Crystals of Zinc Selenide**

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physics Department, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, [bkozhus@ukr.net](mailto:bkozhus@ukr.net)*

At the excitation temperature, at least three types of traps (shallow, phosphorescent and deep) are involved in the processes of phosphorescence and relaxation of the conduction current. This necessitates the use of a crystal phosphorus multicenter model for which a theoretical dependence for between the intensity of phosphorescence and relaxation of the conduction current has been obtained. These dependences take into account the re-trapping of free charge carriers on shallower traps. The traps filling level depend not only on the total radiation dose but also on the intensity of excitation. For the doses of X-ray irradiation varying within four orders of magnitude, all experimental dependences of the intensity of phosphorescence and relaxation of the conduction current for ZnSe crystals are well described by the obtained theoretical dependences. The dose dependences of phosphorescence and conduction current relaxation which were obtained concurrently from different samples confirm that the trap release time for each type of the trap is determined not only by the probability of the thermal release of charge carriers from the traps, but also by the ratio of the concentration of an individual trap to the total concentration of the deeper traps.

**Keywords:** luminescence, conductivity, phosphorescence, conduction current relaxation, X-ray excitation, ZnSe crystals.