

В.Я. ДЕГОДА, М. АЛІЗАДЕХ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601)

УДК 538.9

ПАРАМЕТРИ ПАСТОК ДЛЯ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ZnSe

На прикладі кристалів селеніду цинку (ZnSe) запропонована система визначення основних параметрів пасток. Спочатку за допомогою фотоелектричних досліджень, або досліджень термемісійного струму, або термо- і фототермо-ерс, визначають характер провідності (електронний чи дірковий) в кристалофосфорі при збудженні. Далі визначаються енергії термічної делокалізації електронів, наприклад, методом послідовного фракційного нагрівання термостимульованої люмінесценції. При цьому також визначаються частотні фактори для відповідних пасток. Знаючи ефективну масу електрона легко вираховується ефективна густина станів електронів у зоні провідності. І в результаті з простого рівняння можна визначити перерізи локалізації вільних електронів на усі пастки та їх температурні залежності.

Ключові слова: пастки для носіїв заряду, центри рекомбінації, центри локалізації, центри делокалізації, селенід цинку.

1. Вступ

Дефекти кристалічної структури, які зумовлюють появу локальних рівнів у забороненій зоні напівпровідників і діелектриків, визначають кінетику люмінесценції та провідності цих матеріалів. Такі кінетичні дослідження впродовж 70 років дозволили встановити усі фізичні процеси, які протікають в матеріалах при їх збудженні та розробити кінетичні теорії люмінесценції [1, 2] та провідності [3, 4]. Точкові дефекти поділяють на центри рекомбінації (випромінювальні та безвипромінювальні) та пастки для вільних носіїв заряду. Такий поділ є досить умовним, оскільки центри свічення також спочатку виступають як пастки для першого вільного носія заряду і створюються перезаряджені центри рекомбінації, і тільки після цього локалізація на такому центрі носія заряду протилежного знака призводить до рекомбінації і випромінювання кванта світла. На перезаряджених пастках також може відбуватися рекомбінація, але в багатьох випадках це відбувається безвипромінювальна ре-

комбінація навіть при низьких температурах. Слід відзначити, що і пастки, і центри свічення є центрами рекомбінації для вільних екситонів. Центри випромінювальної рекомбінації (центри свічення) визначають, в першу чергу, спектри люмінесценції, а пастки – накопичену при збудженні світлосуму та кінетику люмінесценції та провідності. Тому, одним з головних завдань є визначення параметрів пасток у матеріалах. Перші методи визначення кінетичних параметрів локальних центрів з'явилися разом з кінетичними методами експериментальних досліджень і відносяться переважно до визначення параметрів центрів рекомбінації [2–8] в широкзонних напівпровідниках. Останнім часом для визначення параметрів пасток у вузькозонних напівпровідниках застосовується емнісний метод дослідження бар'єра Шоткі [9]. Таким чином, якщо для визначення параметрів центрів свічення вже існують експериментальні методи, то для визначення параметрів пасток (крім їх глибини) надійні та однозначні методи відсутні. Наприклад, в GaAs [9] спостерігають пастки з енергіями 0,56 і 0,44 еВ (енергій відрізняються на 27%), а їх перерізи ло-

калізації – на порядок, причому для більш мілкої пастки переріз менший.

Добре відомі кристали ZnSe є гарним модельним матеріалом, в якому спостерігається інтенсивна люмінесценція і провідність при збудженні рентгенівськими і УФ-квантами. Це дозволяє одночасно проводити комплексні кінетичні дослідження і визначати параметри пасток. В загальному випадку пастки для вільних носіїв заряду в кристалофосфорах визначаються:

1) глибиною пастки (E_i) – глибина залягання локального рівня в забороненій зоні;

2) частотним фактором (ω_{0i}), який визначає разом з температурою (T) імовірність термічної делокалізації носія заряду (ω_i) з цієї пастки: $\omega_i = \omega_{0i} \exp(-E_i/kT)$;

3) перерізом локалізації (σ_i^\pm), нижній індекс вказує на який центр відбувається локалізація, а верхній індекс – знак заряду вільного носія. Метою роботи є спроба пов'язати між собою основні параметри пасток у спеціально нелегованих кристалах ZnSe та визначити їх залежності від температури.

2. Глибина пастки (E_i)

Наявність пасток у матеріалі визначається по кривих термостимульованих люмінесценції (ТСЛ) та провідності (ТСП), які реєструють при нагріванні зразка після збудження. Практично в усіх кристалофосфорах спостерігають десятки піків ТСЛ, що свідчить про широкий спектр пасток у кожному зразку. Причому, як правило, у різних зразках одного матеріалу спостерігається різне співвідношення інтенсивностей піків як в ТСЛ, так і в ТСП. Це означає, що незначні відхилення в технології вирощування кристалів призводять до значних змін концентрацій різних пасток. Для надійного визначення усього спектра пасток необхідно використовувати декілька температур збудження, особливо для широкозонних матеріалів. Найбільш зручно використовувати температуру рідкого гелію (4,2 К), рідкого азоту (77 К) та кімнатну температуру (295 К). Для визначення термічної глибини пастки найбільш надійним є метод фракційного нагрівання ТСЛ [10], оскільки він базується на фундаментальному факторі: початкова інтенсивність піка ТСЛ пропорційна імовірності делокалізації носія з пастки. Проведені детальні дослідження енергетичного спектра пасток показали,

що в різних кристалах $Ba_2NaNb_5O_{15}$ [11], $CdWO_4$ [12], $ZnWO_4$ [13], Al_2O_3 [14], $CsCdCl_3$ [15], $Y_3Al_5O_{12}$ [16], $NaCl$ [17], LiF [18], KCl і NaI [19], $ZnS:Cu$ [20], $AlN:O$ [21], $PbSO_4$ [22], CaS [23] та $ZnSe$ [24] енергетичні положення локальних рівнів пасток є еквідистантними і підпорядковуються формулі гармонічного осцилятора:

$$E_i = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

де $i = 0, 1, 2, 3, \dots$ – порядковий номер типу пастки; а параметр еквідистантності $\hbar\omega$ збігається з енергією повносиметричного коливання кристалічної ґратки. Для кристалів ZnSe було одержано $\hbar\omega = 0,02567$ еВ (206 см^{-1}). Таку залежність для енергетичного спектра пасток можна пояснити в рамках поляронної моделі пастки [10]. Відповідно маємо, що параметр i визначає кількість коливань рівнів пастки. З другого боку, давно відомо, що при постійній швидкості нагрівання β , спостерігається лінійна залежність між глибиною пастки та відповідним температурним положенням піка ТСЛ (T_i) [25–27]:

$$E_i = A k T_i. \quad (2)$$

При цьому, безрозмірна константа A для усіх відомих кристалофосфорів лежить в межах від 20 до 25. Таким чином, методом фракційного висвічування [10] можна експериментально визначити глибини пасток для найбільш інтенсивних піків ТСЛ і переконатись у справедливості співвідношень (1) і (2). В результаті маємо усі значення E_i та T_i для пасток в такому кристалофосфорі. Значення глибин пасток для кристалів ZnSe наведені в таблиці, де в третій колонці наведені експериментально одержані значення глибин пасток, які відповідають найбільш інтенсивним пікам ТСЛ, та відмічені “+” пастки, які спостерігаються на кривих ТСЛ, що дозволяє оцінити їх T_i , але мають малу інтенсивність для визначення E_i .

3. Частотний фактор пастки (ω_{0i})

З термічної глибини пастки (E_i) та її температурного положення піка ТСЛ (T_i) можна визначити частотний фактор ω_{0i} для кожної пастки [2, 10, 25, 28]:

$$\omega_{0i} = \frac{E_i}{kT_i} = \frac{A\beta}{T_i} \exp(A) = \frac{A^2 k \beta}{E_i} \exp(A). \quad (3)$$

**Основні параметри пасток
для електронів в кристалах ZnSe**

i	T_m , К	E_i (теор.), еВ	E_i (експ.), еВ	ω_{0i} , с^{-1}	$\sigma_i(8 \text{ K})$, см^{-2}
1	20,4	0,0385		1,0E+09	2,50E-16
2	34,0	0,0642		6,3E+08	1,50E-16
3	47,6	0,0898	0,09	4,5E+08	1,10E-16
4	61,2	0,1155	+	3,5E+08	8,40E-17
5	74,8	0,1412		2,8E+08	6,90E-17
6	88,4	0,1669		2,4E+08	5,80E-17
7	102,0	0,1925		2,1E+08	5,00E-17
8	115,6	0,2182		1,8E+08	4,50E-17
9	129,2	0,2439	0,24	1,6E+08	4,00E-17
10	142,8	0,2695	0,27	1,5E+08	3,60E-17
11	156,4	0,2952		1,4E+08	3,30E-17
12	170,0	0,3209	0,32	1,3E+08	3,00E-17
13	183,6	0,3465	0,35	1,2E+08	2,80E-17
14	197,2	0,3722	+	1,1E+08	2,60E-17
15	210,8	0,3979		1,0E+08	2,40E-17
16	224,4	0,4236	+	9,5E+07	2,30E-17
17	238,0	0,4492		9,0E+07	2,20E-17
18	251,6	0,4749	0,47	8,5E+07	2,00E-17
19	265,2	0,5006	+	8,0E+07	1,90E-17
20	278,8	0,5262		7,6E+07	1,80E-17
21	292,4	0,5519	+	7,3E+07	1,80E-17
22	306,0	0,5776		7,0E+07	1,70E-17
23	319,6	0,6032	0,60	6,7E+07	1,60E-17
24	333,2	0,6289		6,4E+07	1,50E-17
25	346,8	0,6546	+	6,1E+07	1,50E-17
26	360,4	0,6803		5,9E+07	1,40E-17
27	374,0	0,7059		5,7E+07	1,40E-17
28	387,6	0,7316		5,5E+07	1,30E-17
29	401,2	0,7573		5,3E+07	1,30E-17
30	414,8	0,7829		5,1E+07	1,20E-17
31	428,4	0,8086		5,0E+07	1,20E-17
32	442,0	0,8343		4,8E+07	1,20E-17
33	455,6	0,8599		4,7E+07	1,10E-17
34	469,2	0,8856		4,5E+07	1,10E-17
35	482,8	0,9113		4,4E+07	1,10E-17
36	496,4	0,9370		4,3E+07	1,00E-17
37	510,0	0,9626		4,2E+07	1,00E-17
38	523,6	0,9883		4,1E+07	9,80E-18
39	537,2	1,0140		4,0E+07	9,60E-18
40	550,8	1,0396		3,9E+07	9,30E-18

Це співвідношення показує, що частотний фактор обернено пропорційний глибині пастки. В результаті маємо частотні фактори для усіх можливих пасток в цьому кристаллофосфорі. Таким чином можна одержати параметри пасток, які спостерігаються в ТСЛ, навіть не знаючи природу самих

пасток і які вільні носії заряду на них локалізуються. Для прикладу будемо вважати, що пастки, які спостерігаються в ТСЛ і ТСП, є пастками для електронів, бо це справедливо для багатьох широкозонних напівпровідників [4, 5]. Оскільки енергії пасток описуються формулою гармонічного осцилятора (1), то це дозволяє розглядати процеси локалізації та делокалізації в рамках поляронної моделі [10]. Для ансамблю заповнених пасток одного типу статистичний розподіл по коливних рівнях повинен описуватись розподілом Больцмана:

$$\frac{N_m}{N_k} = \frac{g_m}{g_k} \exp\left(\frac{E_k - E_m}{kT}\right) = \exp\left(\frac{E_m - E_k}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\hbar\omega_c(k - m)}{kT}\right), \quad (4)$$

де $0 \leq m, k \leq (i - 1)$ – номери коливних рівнів заповненої пастки. Для гармонічного осцилятора статистичні ваги (g_m і g_k) коливних рівнів однакові. При $T \neq 0$ повинні бути заселені з імовірністю, відмінною від нуля, усі коливні рівні, у тому числі й ті, що лежать вище за E_i . Визначимо частку переходів з іонізацією пасток (делокалізація електрона в зону провідності) за рахунок заселення коливних рівнів з енергією, більшою за E_i . З умови нормування больцманівського розподілу маємо квазірівноважну концентрацію заповнених пасток (n_i) та, відповідно, розподіл концентрацій по коливних рівнях у вигляді:

$$N_m = n \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_c}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{m\hbar\omega_c}{kT}\right), \quad (5)$$

де $n = \sum_m N_m$. Тоді загальна концентрація заповнених пасток з енергією $E > E_i$ буде:

$$\sum_{m>i} N_m = n \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right). \quad (6)$$

За час встановлення термодинамічної рівноваги τ_{iT} буде відбуватися заповнення високих коливних рівнів $m \geq i$ заповнених пасток, які втрачають електрон (тобто, відбувається перехід електрона в зону провідності). Таким чином, за час встановлення термодинамічної рівноваги між пасткою та кристалічною ґраткою (τ_{iT}) відбудеться термічна делокалізація наступної частини заповнених пасток:

$$\frac{\sum_{m>i} N_m}{\sum_m N_m} = \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right). \quad (7)$$

Одержуємо інтегральну імовірність делокалізації електронів з пасток за рахунок заселеності коливних станів, вищих дна зони провідності:

$$\omega_T = \frac{1}{\tau_T} \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right). \quad (8)$$

Одержане співвідношення збігається точно з імовірністю термічної делокалізації електронів з пасток, якщо частотний фактор дорівнює оберненій величині часу встановлення термодинамічної рівноваги цього типу пасток з кристалічною ґраткою. Таким чином, розгляд заселення по коливних рівнях ансамблю заповнених пасток одного типу дозволяє визначити фізичну природу параметра, який прийнято називати **частотним фактором**. Дійсно, при розгляді будь-яких термоактиваційних процесів (делокалізація носіїв заряду з пасток, внутрішнє та зовнішнє згасання люмінесценції, стрибкова провідність, дифузія, адсорбція, тощо) завжди мають справу з великою кількістю центрів. Імовірність термоактиваційного процесу є усередненим параметром статистичного ансамблю однакових центрів, які знаходяться в термодинамічній рівновазі з навколишнім середовищем. Обернена величина частотного фактора і є час релаксації в рівноважний стан центрів з їх оточенням. Одержане співвідношення для частотного фактора (3) пояснює залежність його від глибини пастки у кристалі фосфорі. Дійсно, для більш глибоких пасток перехід по коливних рівнях з моменту локалізації електрона до нижніх коливних рівнів у процесі термалізації потребує більше часу, оскільки переходи відбуваються послідовно по кожному коливному рівню і це потребує більше часу. Тобто, для глибоких пасток час встановлення термодинамічної рівноваги більший, ніж для мілких пасток. Тому і частотний фактор зменшується з глибиною пастки. Цей розгляд можна узагальнити на усі термоактиваційні процеси, оскільки в їх основі лежать однакові процеси – переходи по коливних станах великого ансамблю однакових центрів (або молекул) в процесі встановлення термодинамічної рівноваги.

4. Рівень заповнення пасток різної глибини

Експериментальні дослідження ТСЛ показують, що в кожному кристалі спостерігається значна

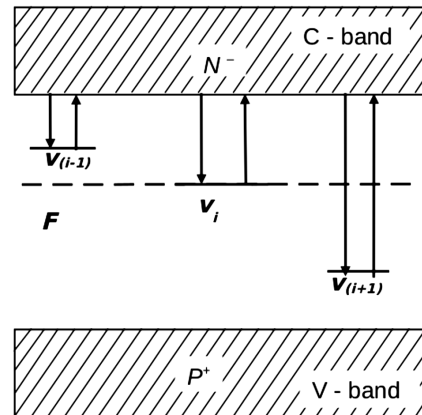


Рис. 1. Схема електронних переходів електронів на пастки

кількість пасток. Тому логічно усі типи пасток розділити на мілкі, фосфоресцентну та глибокі для кожної температури збудження (T_0). Для такого розподілу можна скористатися трьома критеріями: середньостатистичний час життя носія заряду на пастці (τ_i); максимальний рівень заповнення пастки при тривалому збудженні (n_i/v_i), тобто при досягненні квазірівноважного стану; розташування рівня пастки по відношенню до електронного рівня Фермі в забороненій зоні. Але, ці критерії дають однаковий результат. При температурі T_0 мілкими пастками будемо вважати пастки, для яких $\tau_{i-1} \ll 1$ с, $n_{(i-1)}/v_{(i-1)} \ll 1$, і рівень яких знаходиться вище за рівень Фермі (як мінімум на декілька kT). Фосфоресцентною пасткою (буде тільки один тип пасток), для якої $\tau_{i-1} \sim 1-10$ с, $n_i/v_i \sim 1/2$ і її рівень знаходиться біля рівня Фермі. Саме ця пастка зумовлює основну інтенсивність фосфоресценції. Глибокими будемо вважати пастки, для яких $\tau_{i+1} \gg 10$ с, $1/2 < n_{(i-1)}/v_{(i-1)} < 1$, і їх рівні знаходяться нижче рівня Фермі в забороненій зоні. На рис. 1 наведені енергетичні положення рівнів пасток у забороненій зоні та відповідні переходи електронів при локалізації та делокалізації.

В [10] для такої моделі кристалічного фосфору одержано рівняння для рівня заповнення i -пастки:

$$\frac{n_{i\infty}}{v_i} = \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{G}{\omega_i v_i} \frac{\nu_i + \nu_p}{\nu_p}\right)^2 + \frac{4G}{\omega_i v_i} - \frac{G}{\omega_i v_i} \left(\frac{\nu_i + \nu_p}{\nu_p}\right)},$$

де G – інтенсивність генерації електронно-діркових пар в одиниці об'єму за одиницю часу

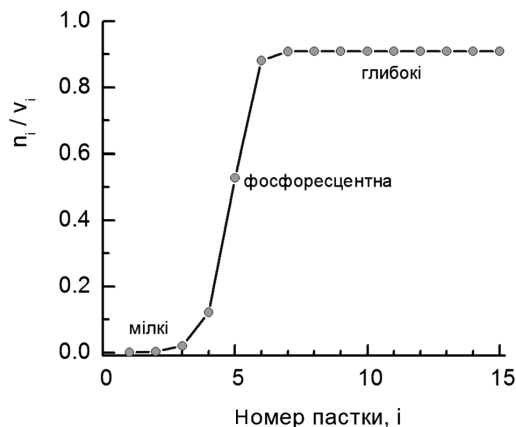


Рис. 2. Рівень заповнення пасток в ZnSe при $T_0 = 85$ К, $G = 10^{17}$ см⁻³с⁻¹, $\nu_i = 10^{17}$ см⁻³, $\nu_p = 10^{18}$ см⁻³

(см⁻³с⁻¹); а ν_p – концентрація центрів рекомбінації, на які локалізуються вільні дірки. Використовуючи це рівняння на рис. 2 наведена залежність для рівня заповнення пасток у ZnSe при $T_0 = 85$ К (значення ω_{i0} взяті з таблиці).

Для таких співвідношень концентрацій пасток та центрів рекомбінації маємо, що при тривалому збудженні рівень перезарядки глибоких пасток буде досягати 91%, якщо відсутня оптична делокалізація електронів з глибоких пасток під час збудження; а центрів свічення – 9%. Таким чином, при різних температурах збудження T_0 змінюється співвідношення концентрацій мілких і глибоких пасток, що суттєво впливає на кінетику люмінесценції та провідності.

5. Перерізи локалізації електронів на пастки (σ_i)

Вважаємо, що усі пастки обмінюються електронами тільки із зоною провідності. Хоча іноді (наприклад, у лужно-галогідних кристалах [18, 19]) зустрічаються випадки тунельних переходів з пастки на центри рекомбінації. Усі акти локалізації та делокалізації є незалежними подіями, що дозволяє встановити рівень заповнення кожної пастки та її параметри, розглядаючи тільки одне кінетичне рівняння із загальної системи кінетичних рівнянь.

5.1. Перерізи локалізації для вільних електронів на мілкі пастки

Для знаходження перерізів локалізації для вільних електронів на мілких пастках розглянемо кі-

нетичне рівняння для однієї мілкої пастки. Для мілкої пастки рівень Фермі в стаціонарному стані буде знаходитись нижче локального рівня пастки (рис. 1). Для концентрації локалізованих електронів $n_{(i-1)}$ на пастці $(i-1)$ -типу з концентрацією $\nu_{(i-1)}$ при температурі T_0 маємо кінетичне рівняння:

$$\frac{dn_{(i-1)}}{dt} = N^- u^- \sigma_{(i-1)}^- (\nu_{(i-1)} - n_{(i-1)}) - \omega_{(i-1)} n_{(i-1)} = 0, \tag{9}$$

де N^- – концентрація вільних електронів в зоні провідності; $u^- = \sqrt{\frac{2kT}{3m_e^*}}$ – їх теплова швидкість; $\sigma_{(i-1)}^-$ – переріз локалізації; $\omega_{(i-1)}$ – імовірність термічної делокалізації. Рівень заповнення усіх мілких пасток дуже малий і виконується нерівність: $n_{(i-1)} \ll \nu_{(i-1)}$, що дозволяє спростити (9):

$$\frac{N^-}{n_{(i-1)}} = \frac{\omega_{0(i-1)} \exp(-E_{(i-1)}/kT)}{u^- \sigma_{(i-1)}^-}.$$

І маємо пропорційну залежність між концентраціями вільних і локалізованими на мілких пастках електронами. Але для стаціонарного стану це співвідношення концентрацій повинно підпорядковуватись розподілу Больцмана, оскільки рівень Фермі знаходиться нижче локального рівня пастки, а E_{i-1} є відстань між зоною провідності і рівнем пастки:

$$\frac{N^-}{n_{(i-1)}} = \frac{N_C}{\nu_{(i-1)}} \exp\left(-E_{(i-1)}/kT\right), \tag{10}$$

де $N_C = 2 \frac{(2\pi m_e^* kT)^{3/2}}{h^3}$ – ефективна густина станів для електронів у зоні провідності; m_e^* – ефективна маса електрона, h – стала Планка. Порівнюючи (9) і (10), одержуємо формулу для перерізу локалізації:

$$\sigma_{(i-1)}^- = \frac{\omega_{0(i-1)}}{u^- N_C}. \tag{11}$$

Цей вираз, але одержаний з дещо інших міркувань, був наведений в роботі [3] для перерізу локалізації вільних електронів на мілку пастку.

5.2. Перерізи локалізації для електронів на фосфоресцентну пастку

Фосфоресцентною пасткою називається пастка, яка при температурі збудження T_0 забезпечує

основну частину фосфоресценції і релаксацію струму провідності (i -тип пастки). Це означає, що для стаціонарного стану рівень Фермі буде знаходитись біля рівня цієї пастки. Для спрощення розрахунків будемо вважати, що рівень Фермі точно співпадає з цим рівнем пастки і кінетичне рівняння для локалізованих електронів набуває вигляду

$$\frac{dn_{(i)}}{dt} = N^- u^- \sigma_{(i)}^-(\nu_{(i)} - n_{(i)}) - \omega_{(i)} n_{(i)} = 0. \quad (12)$$

Причому, в стаціонарному стані ця пастка буде наполовину заповнена і буде виконуватися умова: $E_i \gg kT$, тобто:

$$n_i = \frac{1}{2} \nu_i, \quad N^- = N_C \frac{1}{\exp(E_i/kT) + 1} = N_C \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right). \quad (13)$$

В результаті одержуємо

$$N_C \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) u^- \sigma_{(i)}^- \frac{\nu_{(i)}}{2} = w_{0i} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right),$$

з якого маємо:

$$\sigma_{(i)}^- = \frac{w_{0i}}{u^- N_C} \quad (14)$$

рівняння для перерізу локалізації вільних електронів на фосфоресцентну пастку. Це рівняння збігається з (11).

5.3. Перерізи локалізації для електронів на глибокі пастки

Для визначення перерізу локалізації вільного електрона на глибоку пастку розглянемо модель кристаллофосфору з одним глибоким донорним рівнем (рис. 1). З фізичної точки зору такий донор не відрізняється від глибокої пастки збудженого кристаллофосфору в стаціонарному стані і будемо позначати цю пастку індексом $(i+1)$. Для такої моделі рівень Фермі для електронів буде знаходитись посередині між локальним рівнем і нижнім краєм зони провідності. Відповідне кінетичне рівняння для стаціонарного стану при температурі T_0 буде:

$$\frac{dn_{(i+1)}}{dt} = N^- u^- \sigma_{(i+1)}^-(\nu_{(i+1)} - n_{(i+1)}) - \omega_{(i+1)} n_{(i+1)} = 0. \quad (15)$$

Враховуючи те, що $(\nu_{(i+1)} - n_{(i+1)}) = N^- \ll \nu_{(i+1)}$, можна дещо спростити це рівняння:

$$(N^-)^2 u^- \sigma_{(i+1)}^- = w_{0(i+1)} \nu_{(i+1)} \exp\left(-\frac{E_{(i+1)}}{kT}\right).$$

Концентрація вільних електронів у цьому випадку підпорядковується статистиці Фермі і їх концентрацію можна записати:

$$N^- = \sqrt{N_C \nu_{(i+1)}} \exp\left(-\frac{E_{(i+1)}}{kT}\right),$$

як власну провідність напівпровідника [29], у якому роль валентної зони виконує глибокий рівень, оскільки термічна іонізація локальних рівнів визначає концентрацію вільних електронів. В результаті одержуємо

$$N_C \nu_{(i+1)} \exp\left(-\frac{2E_{(i+1)}}{kT}\right) u^- \sigma_{(i+1)}^- = w_{0(i+1)} \nu_{(i+1)} \exp\left(-\frac{E_{(i+1)}}{kT}\right).$$

З якого маємо формулу для перерізу локалізації:

$$\sigma_{(i+1)}^i = \frac{w_{0(i+1)}}{u^- N_C} \quad (16)$$

вільних електронів на глибокі пастки.

Таким чином, одержані формули для перерізів локалізації вільних електронів на мілкі пастки (11), на фосфоресцентну пастку (14) і на глибокі пастки (16) однакові, то можна стверджувати, що ця формула справедлива для усіх пасток у напівпровідниках та діелектриках. Оскільки u^- і N_C є параметрами кристалічної ґратки, а частотний фактор визначається (3), то для перерізу локалізації вільного електрона на j -пастку при температурі T_0 можна записати:

$$\begin{aligned} \sigma_j^- &= \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{\omega_{0j} h^3}{8\pi m_e^* (kT)^2} = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{A \beta h^3 \exp(A)}{8\pi m_e^* k^2 T_0^2 T_j} = \\ &= \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{A^2 \beta h^3 \exp(A)}{8\pi m_e^* k T_0^2 E_j}. \end{aligned} \quad (17)$$

Той факт, що переріз локалізації зменшується для глибоких пасток експериментально було встановлено ще давно в кристалах YAG [30]. Також це підтверджується кривими ТСЛ в ZnSe після різних

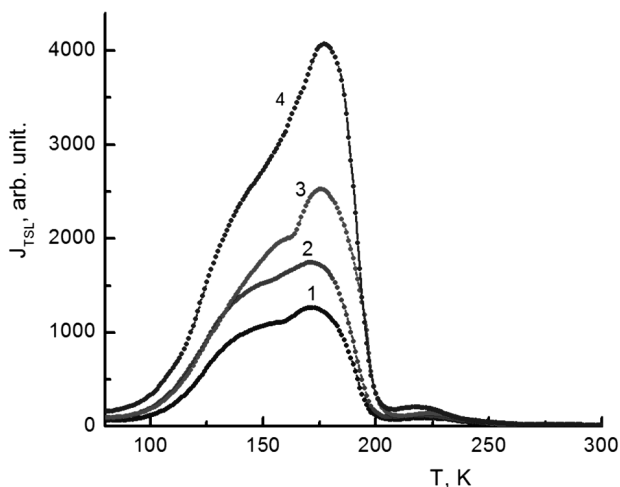


Рис. 3. Криві ТСЛ в кристали ZnSe після рентгенівського збудження ($I_X = 0,63 \text{ мВт/см}^2$): 1 хв. (1), 5 хв. (2), 10 хв. (3) та 25 хв. (4)

доз опромінення: менш глибокі пастки накопичують світлосуму швидше за більш глибокі. Форма кривої ТСЛ в ZnSe помітно змінюється при збільшенні дози рентгенівського опромінення (рис. 3). Це підтверджує, що переріз локалізації для глибоких пасток, згідно з (17), зменшується пропорційно до глибини пасток. Також перерізи локалізації зменшуються при підвищенні температури збудження ($\sigma_j \sim T_0^{-2}$). Це означає, що при кімнатній температурі перерізи локалізації електронів на пастки зменшуються в $(295/8)^2 = 1360$ разів у порівнянні з наведеними в таблиці. Якщо ще врахувати, що при кімнатній температурі практично усі пастки стають мілкими, то стає привабливим застосування кристалів ZnSe в ролі напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання. Розраховані перерізи локалізації для пасток в ZnSe наведені в таблиці. Для локалізації вільних дірок на пастки все буде аналогічно, тільки в (11), (14) і (16) необхідно замінити N_C на N_V .

6. Висновки

Якщо для кристалофосфору визначений енергетичний спектр пасток та температури максимумів піків ТСЛ, то можна розрахувати відповідні частотні фактори та перерізи локалізації для вільних носіїв заряду на ці пастки. Розгляд кінетичних рівнянь для пасток різної глибини дозволив одержати рівняння для перерізів локалізації електро-

нів на пастки через їх частотний фактор, теплову швидкість та ефективну густину станів для електронів у зоні провідності. Встановлено, що залежність перерізу локалізації від температури збудження пропорційна $\sim T_0^{-2}$, що підтверджується експериментально. Також встановлено, що фізичний зміст частотного фактора полягає в тому, що він є оберненою величиною до середньостатистичного часу встановлення термодинамічної рівноваги локального центра з кристалічною ґраткою. Знання основних параметрів пасток дозволяє проводити аналіз експериментальних кінетичних залежностей для люмінесценції та провідності таких, як: розгоряння люмінесценції і провідності, дозових залежностей фосфоресценції і релаксації струму провідності, дозових залежностей інтенсивності піків ТСЛ і струму ТСП, та інші.

1. М.В. Фок. *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров* (Наука, 1964).
2. В.В. Антонов-Романовский. *Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров* (Наука, 1966).
3. Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (Мир, 1962).
4. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках* (Наукова думка, 1981).
5. И.Я. Городецкий, К.К. Дубенский, В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Определение параметров рекомбинационных центров в монокристаллах ZnSe. *ФТП* **1** (11), 1666 (1967).
6. А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. Определение параметров центров прилипания в полупроводниках по температурной зависимости фототока. *УФЖ* **18** (1), 133 (1973).
7. Д.М. Фрейк, О.М. Возняк, Т.О. Парашук, В.М. Чобанюк, І.В. Горічок. Локалізовані стани електронів у напівпровідниках. II. Експериментальні методи досліджень. *Фіз. і хім. твердого тіла* **12** (12), 445 (2011).
8. A. Chruscinska, H.L. Oczkowski, K.R. Przegietka. The parameters of traps in K-feldspars and the TL bleaching efficiency. *Geochronometria* **20**, 15 (2001).
9. П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, В.В. Чалдышев, Н.Н. Берг, С.Г. Конников, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. Ловушки для электронов в тонких слоях низькотемпературного арсенида галлія с наноразмерными кластерами As-Sb. *ФТП* **39** (9), 1049 (2005).
10. В.Я. Дегода, А.Ф. Гуменюк, Ю.А. Маразуєв. *Кінетика рекомбінаційної люмінесценції і провідності кристаллофосфорів* (Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2016).
11. I.S. Gorban, A.F. Gumenyuk, V.A. Omel'yanenko. Thermoluminescence and polaron states in barium-sodium niobate crystals. *Ukr. Fiz. Zh.* **33**, 530 (1988) (in Russian).

12. А.Ф. Гуменюк, С.Ю. Кутувий, О.Б. Охріменко. Осциляторні залежності в енергіях центрів прилипання в кристалах CdWO₄. *УФЖ* **42**, 870 (1997).
13. І.С. Горбань, А.Ф. Гуменюк, С.Ю. Кутувий. Осциляторні залежності в енергіях пасток в кристалах ZnWO₄. *УФЖ* **40**, 73 (1995).
14. A.F. Gumenyuk, S.Yu. Kutovyi, M.O. Grebenovich. Oscillatory regularity in the trap activation energies in α-Al₂O₃ crystals. *Funct. Mater.* **9**, 314 (2002).
15. Г.П. Блишников, В.Н. Голоджка, А.Ф. Гуменюк. Энергетический спектр ловушек в кристаллах CsCdCl₃. *Опт. и спектр.* **69**, 1054 (1990).
16. І.С. Горбань, А.Ф. Гуменюк, С.Ю. Кутувий. Закономерности в энергиях делокализации носителей заряда из ловушек в ИАГ. *Опт. и спектр.* **75**, 47 (1993).
17. A.F. Gumenyuk, S.Yu. Kutovyi. Oscillator rule of the trap activation energies in NaCl crystals. *Centr. Eur. J. Phys.* **1**, 307 (2003).
18. А.Ф. Гуменюк, С.Ю. Кутувий. Дослідження термолюмінесценції нелегованих кристалів LiF. 2. Осциляторна закономірність в енергіях пасток. *УФЖ* **50**, 1125 (2005).
19. A. Gumenyuk, S. Kutovyi, V. Pachshenko, O Stanovyi. Oscillator rule in the energy spectrum of traps in KCl and NaI crystals. *Ukr. Fiz. Zh.* **54**, 999 (2009) (in Ukrainian).
20. D. Curie. *Luminescence in Crystals* (Wiley, 1963).
21. I. Tale, J. Rosa. Fractional glow technique spectroscopy of traps in heavily doped AlN:O. *Phys. Status Solidi A* **86**, 319 (1984).
22. H.J. Beaven. A model for thermoluminescence and related phenomena in PbSO₄:Sm. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 181 (1988).
23. I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, A.V. Kruzhalov, V.Yu. Yakovlev. Recombination kinetics in nonlinear defective LiB₃O₅ crystals. *Fiz. Tverd. Tela* **40**, 1817 (1998) (in Russian).
24. V. Degoda, A. Gumenyuk, N. Pavlova, A. Sofienko, S. Sulima. Oscillatory regularity of charge carrier trap energy spectra in ZnSe single crystals. *Acta Phys. Pol.* **129** (3), 304 (2016).
25. А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров* (Высшая школа, 1982).
26. А.М. Гурвич. *Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны* (Атомиздат, 1976).
27. Н.А. Анисимов, С.А. Барышев, А.Ф. Гоменюк, І.С. Горбань, В.Я. Дегода. Энергетический спектр ловушек в Y₃Al₅O₁₂. *ЖПС* **25** (4), 732 (1976).
28. К.К. Шварц, З.А. Грант, Т.К. Межс, М.М. Грубе. *Термолюминесцентная дозиметрия* (Зинатне, 1968).
29. К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (Энергия, 1971).
30. І.С. Горбань, А.Ф. Гуменюк, В.Я. Дегода, Т.А. Кучакова. Термолюминесценция при неоднородном запасании светосуммы в кристаллах ИАГ:Nd³⁺. *УФЖ* **31** (3), 370 (1986).

Одержано 20.12.17

V. Ya. Degoda, M. Alizadeh

PARAMETERS OF CHARGE CARRIER TRAPS IN ZnSe

S u m m a r y

Taking zinc selenide (ZnSe) crystals as an example, a procedure of determination of the main parameters of traps is proposed. At first, the conductivity type (electron or hole one) in a crystal of phosphor at its excitation is determined with the help of photoelectric studies or studies of the thermionic emission or thermal or photo-thermal emf. Then the energy of the thermal electron delocalization is determined, e.g., by using the method of thermally stimulated luminescence with sequential fractional heating. As a result, the frequency factors of corresponding traps are found as well. Knowing the effective electron mass, it is easy to calculate the effective density of electron states in the conduction band. Finally, the cross sections of the free-electron localization and their temperature dependences can be determined for all traps from a simple equation.