

Matviichuk O. Analysis of conditions and ways of realization of succession in the educational process of students in teaching physics

The article analyzes the psychological and pedagogical aspects of solving the question of the principle of succession in training transition from secondary to higher technical school in scientific and technical literature.

It is shown that each of the psychological theories of learning emphasizes the idea that all psychological mechanisms during its operation or are already implementing or creating continuity for students the conditions for its implementation. And from an educational point of view, to implement succession, you must create an organization of educational process, in which the support for new teaching material previously learned, and the new training material, interacting with existing knowledge, better interpreted and fixed, and old under the influence of new knowledge educational material, in turn, deepened and improved.

Keywords: *succession, succession teaching of physics, secondary school, higher technical school*

УДК 537

Павлова Н. Ю.
Національний педагогічний університет
імені М. П. Драгоманова (м. Київ, Україна);
Дегода В. Я.
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка (м. Київ, Україна);
Гуменюк А. Ф.
Інститут фізики НАН України (м. Київ, Україна)

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР ПАСТОК В МОНОКРИСТАЛАХ ZNSE

В роботі експериментально досліджено енергетичний спектр пасток спеціально нелегованих високоомних кристалів ZnSe. В області температур від 8 до 450 К загалом зареєстровано чотирнадцять піків термостимульованої люмінесценції. Визначено енергії термічної делокалізації для найбільш інтенсивних піків термолюмінесценції. Встановлено, що енергетичний спектр пасток підпорядковується осциляторній закономірності, причому енергія коливального кванта ($\hbar\omega = 207 \text{ cm}^{-1}$) співпадає з відповідною коливальною модою у спектрі комбінаційного розсіяння світла. Також спостерігається лінійна залежність між енергіями активації та температурними положеннями максимумів піків термостимульованої люмінесценції.

Ключові слова: *пастки для носіїв заряду, термостимульована люмінесценція, рентгенолюмінесценція, селенід цинку.*

Інтенсивність і спектр люмінесценції суттєво залежить від концентрацій і типів точкових дефектів в кристалофосфорі. Саме точкові дефекти і є центрами локалізації вільних носіїв заряду і, відповідно, є центрами рекомбінації (як випромінювальної так і безвипромінювальної) та пастками. Наявність різних концентрацій пасток обумовлює різну інтенсивність люмінесценції у різних зразках одного матеріалу. Як правило, пастки для вільних носіїв заряду в оптичних матеріалах, зокрема в лазерних кристалах та сцинтиляторах, не завжди мають поганий вплив на їх фізичні властивості. Так мілкі пастки в сцинтиляційних кристалах, які працюють при кімнатній температурі, практично не

впливають на амплітуду та форму сцинтиляційного імпульсу. А глибокі пастки в кристалах, які використовуються для дозиметрії [1], навіть підвищують їх чутливість. В даний час, селенід цинку (ZnSe) є одним з найперспективніших широкозонних напівпровідників [2], який використовується в якості детектора іонізуючого випромінювання [3, 4] і працює при високих температурах принаймні до 1300С [3, 5] завдяки високому питомому опору і порівняно низькій концентрації домішок. ZnSe має заборонену зону 2,8 еВ при 300 К [2] і високу ефективність поглинання рентгенівських і гамма-фотонів [6]. Фізичні особливості кристалічної структури ZnSe дозволяють виростити монокристали великого об'єму ($\Delta V > 50 \text{ cm}^3$ [7, 8]), що є суттєвою перевагою в порівнянні з широкозонними напівпровідниками такими як SiC, GaN, InGaN або алмаз [9, 10]. Незважаючи на можливість вирощування монокристалів нелегованого ZnSe великих розмірів, як правило, цей матеріал містить неконтрольовані домішки, які обумовлюють існування дрібних і глибоких пасток носіїв заряду, що значно впливає на кінетику переносу заряду при гамма або рентгенівському збудженні [11]. Головним чином, пастки носіїв заряду досліджуються з термостимульованої люмінесценції (TSL) спектрів. Хоча, дослідження TSL в ZnSe було зроблено раніше [12-15], але тільки для легованих кристалів або кристалів з високою концентрацією неконтрольованих домішок але в літературі відсутня докладна інформація, про TSL нелегованого монокристалічного ZnSe, а також про енергетичний спектр носіїв заряду пасток, в цьому напівпровіднику.

Мета роботи полягала у дослідженні термостимульованої люмінесценції монокристалів ZnSe високої оптичної якості для встановлення енергетичного спектру усіх пасток для носіїв заряду від самих мілких до самих глибоких та подальшому пошуку закономірностей в цьому спектрі та пошуку кореляцій між інтенсивностями піків TSL (концентраціями пасток) та інтенсивностями смуг свічення (концентраціями центрів рекомбінації) в спектрах рентгенолюмінесценції (XRL).

Методика експерименту

Для експериментальних досліджень були використані десять спеціально нелегованих монокристалів ZnSe розмірами $15 \cdot 10 \cdot 2 \text{ mm}^3$, вирізаних з різних буль. Кристалічні були вирощувались з розплаву методом Бриджмена [16] під тиском аргону до 15 атм і мали коефіцієнт поглинання на довжині хвилі 10,6 мкм не більше ніж $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Основними критеріями для відбору зразків були їх висока оптична якість, однорідність та високий опір при кімнатній температурі ($\rho > 10^{12} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$). Грані зразків піддавали механічному шліфуванню та поліруванню.

Проводилися комплексні експериментальні дослідження спектрів рентгенолюмінесценції (XRL) при різних температурах (8, 85, 295 К), термостимульованої люмінесценції (TSL), фосфоресценції (Ph) та температурних залежностей смуг рентгенолюмінесценції.

Для дослідження спектрів XRL, температурних залежностей інтенсивності XRL, а також TSL зразки поміщали в кріостат та опромінювали інтегральним випромінюванням рентгенівської трубки БХВ-7 (Re антикатод, 20 кВ, 25 мА, $L = 130 \text{ mm}$, відповідно, $P_X = 0.64 \text{ мВт/см}^2$) через берилієве вікно в кріостаті. Для реєстрації свічення зразка використовували одночасно два оптичні канали: інтегральний і спектральний. При використанні інтегрального каналу все люмінесцентне випромінювання фокусувалось за допомогою кварцової лінзи на фотокатод фотоелектричного помножувача ФЕП-106 з високою спектральною чутливістю в області 350 – 820 нм. Для спектральної реєстрації використовувався світлосильний монохроматор МДР-2 (дифракційна ґратка 600 штрихів/мм)

та два приймачі: ФЕП-106 або охолоджуваний ФЕП-83 (в спектральній області 600 – 1200 нм). Усі спектри виправляли на спектральну чутливість реєструючої системи.

Дослідження Ph зразка ZnSe проводили після X-опромінування ($t_x = 20$ хв) при температурах 8, 85 та 295 К одночасно на двох каналах реєстрації. Після реєстрації Ph (5 хв) зразок нагрівали зі швидкістю $\beta = 0.30$ К/с і реєстрували криві TSL на обох каналах реєстрації в інтервалах 8 – 220, 85 – 420 та 295 – 450 К. Збудження при підвищених температурах дозволяє більш чітко спостерігати високотемпературні піки ТСЛ за рахунок більшої накопиченої світлосуми на них. Нагрівання зразка здійснювали за допомогою вбудованого в криостат електричного нагрівника. Охолодження зразка здійснювалося за допомогою рідкого азоту або гелію.

Термолюмінесценція – це, по суті, рекомбінаційна релаксація свічення зразка, попередньо опроміненого при низькій температурі, у режимі зростання температури, як правило, зі сталою швидкістю. Інтенсивність термолюмінесценції (JTSL) на початковій ділянці піка TSL пропорційна швидкості зменшення концентрації заповнених пасток, яка, у свою чергу, пропорційна концентрації цих пасток (n), а також пропорційна множнику Больцмана, як це характерно для квазістаціонарного процесу:

$$J_{TSL} \sim \frac{dn(t)}{dt} = -\frac{dn}{dT} \frac{dT}{dt} = -\beta \frac{dn(T)}{dT} = n(T) w_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1)$$

Коефіцієнт пропорційності w_0 називається частотним фактором, а E_t – енергія термічної делокалізації носія заряду з цієї пастки. З підвищенням температури концентрація пасток лише зменшується, тоді як множник Больцмана зростає. Тому добуток цих двох співмножників дає в результаті криву з максимумом – пік TSL. Дослідивши формулу (1) на екстремум, отримуємо вираз для обчислення частотного фактору

$$w_0 = \frac{E_t \beta}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad (2)$$

де $\beta = dT/dt$ – швидкість нагрівання зразка і T_m – температура в максимумі піка.

Енергетичний спектр пасток досліджувався методом фракційної термостимульованої люмінесценції (FTSL). Експериментально проводяться цикли часткового нагрівання і охолодження. Нагрівають зразок поки інтенсивність TSL не досягне $\sim 1/10$ інтенсивності піка TSL і різко охолоджують зразок. В результаті одержуємо одну криву FTSL. Потім знову нагрівають і швидко охолоджують – одержуємо наступну криву FTSL. І так далі, доки висвічується цей пік TSL. Подальший цикл нагрівання - охолодження дає криву FTSL для наступного більш високотемпературного піка TSL. Фактично, для кожної кривої FTSL під номером N виконується умова:

$$J_{TSL}(N) = J_{0N} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3)$$

де $J_{0N} = w_0 n \approx const$. Графіки кожної кривої FTSL будуються в координатах $\ln(JTSL)$ від $1/T$ і за нахилом прямої визначається енергія термічної делокалізації ($E_t = k \Delta \ln(JTSL) / \Delta(1/T)$). Результируюча енергія E_t визначається як середнє від усіх значень E_t одержаних з кривих FTSL для цього піка ТСЛ. Детальна техніка математичної обробки експериментальних результатів FTSL наведена в [17]. Метод FTSL має дві суттєві переваги: 1) енергія E_t піка ТСЛ визначається зі значної кількості кривих FTSL (десятки); 2) встановлюється кількість типів пасток, які обумовлюють цей пік ТСЛ, оскільки з кривої ТСЛ не завжди видно чи є цей пік елементарним чи складається з двох елементарних піків ТСЛ.

Спектри рентгенолюмінесценції ZnSe

Загалом у спектрах XRL спостерігаються: крайове екситонне свічення, свічення донорно-акцепторних пар (DAP) та широкі рекомбінаційні смуги з максимумами при 635, 820 та 970 нм. Спектри XRL чотирьох зразків ZnSe при 85 К, з найбільш відмінними інтенсивностями смуг між собою, наведено на рис. 1. Спектри XRL при гелієвій температурі практично не відрізняються. При кімнатній температурі форма спектрів зазнає змін внаслідок температурного згасання. В решті зразків ZnSe спостерігаються ті самі смуги, лише з іншими співвідношеннями між їхніми інтенсивностями. В усіх зразках спостерігається характерне для кристалів ZnSe при низьких температурах крайове свічення [3, 18, 19], яке при 85 К дає загальний максимум біля 465 нм. Це свічення обумовлено випромінюванням вільних і локалізованих на мілких донорах екситонів [20, 21]. Екситонне свічення інтенсивне при гелієвих температурах і швидко згасає при нагріванні з енергією ~ 50 меВ, яка є енергією дисоціації екситона в ZnSe [22]. В тих кристалах, де рекомбінаційні смуги свічення при 635 та 820 нм є слабкими, як правило спостерігається інтенсивне свічення донорно-акцепторних пар (DAP) [18, 23, 24] в області 470–550 нм. Донорні рівні обумовлюються дефектами Zn_i , а акцепторними центрами можуть бути OSe або (OSe-D). Особливості люмінесценції DAP в різних кристалах ZnSe розглянуто в [23-26]. Іноді в нелегованих кристалах ZnSe спостерігають широку смугу свічення з максимумом при 490 нм, яка обумовлена ізольованими центрами кисню (OSe) [27].

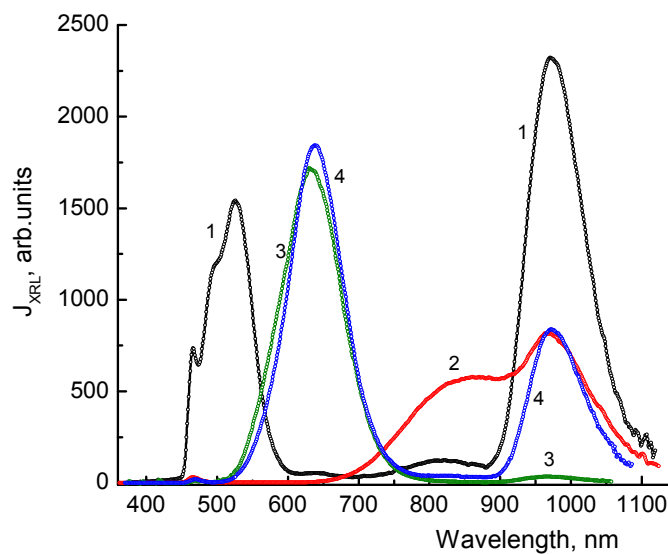


Рис. 1. Спектри XRL чотирьох зразків ZnSe при 85 К

Широкі рекомбінаційні смуги свічення з максимумами при 635, 820 та 970 нм відомі давно [13, 14, 27-31]. Смугу 635 нм, згідно [27, 29] можна пов'язати з комплексним центром, що містить кисень у вузлі ґратки, вакансію цинку V_{Zn} та Zn_i^\bullet . За даними [28] вакансії селену визначають інфрачервоне свічення 820–970 нм. Згідно ж [30, 31] смуга з максимумом при 970 нм обумовлена комплексним центром, до якого входить вакансія селену або домішка міді. Слід зазначити, що спектральне положення загального максимуму біля 635 нм в різних монокристалічних зразках ZnSe дещо відрізняється, що свідчить про неелементарність цієї смуги і підтверджує дані роботи [14]. Ця смуга складається як мінімум з двох смуг,

спектральні максимуми яких відрізняються на величину, меншу за півширини елементарних смуг.

Криві термостимульованої люмінесценції кристалів ZnSe

Криві TSL реєстрували як інтегрально, так і в спектрально на максимумах смуг свічення 635, 820 та 970 нм. В усіх випадках проявляються ті ж самі піки TSL, хоча інтенсивності піків у різних зразках можуть відрізнятися у декілька разів. Також слід зазначити, що в кристалах ZnSe піки TSL мають більшу півширину ніж в багатьох кристалах оксидів (наприклад, $\delta \sim 20$ K для піку $T_m = 183$ K), що призводить до перекривання сусідніх піків. На рис. 2 наведено криві TSL для зразків з найбільш відмінними спектрами XRL. В усіх зразках ZnSe температурне згасання основних смуг свічення спостерігається при температурах, вищих за 220 K. Тому для основних піків TSL їхня інтенсивність та температурне положення не спотворюються внаслідок зміни квантового виходу люмінесценції з температурою.

TSL спостерігається також при температурах, нижчих за азотну (< 85 K). На рис. 3 наведені криві TSL двох зразків ZnSe. Виявилось, що низькотемпературна TSL ($8 \div 85$ K) досить інтенсивна, що свідчить про значну концентрацію мілких пасток. За початковою ділянкою найбільш інтенсивного піку TSL (крива 3 на рис. 3) була оцінена енергія делокалізації носія заряду з цієї пастки.

Зауважимо, що однозначна кореляція між інтенсивностями піків TSL та інтенсивностями смуг свічення в XRL відсутня. Можна лише відмітити, що у зразках з інтенсивною в XRL смугою 635 нм спостерігається інтенсивний пік TSL при $T_m = 170$ K. Також у зразках з інтенсивною смугою 820 нм спостерігається інтенсивний пік TSL при $T_m = 279$ K. Для смуги свічення 970 нм в XRL не спостерігається жодних кореляцій з інтенсивностями піків TSL.

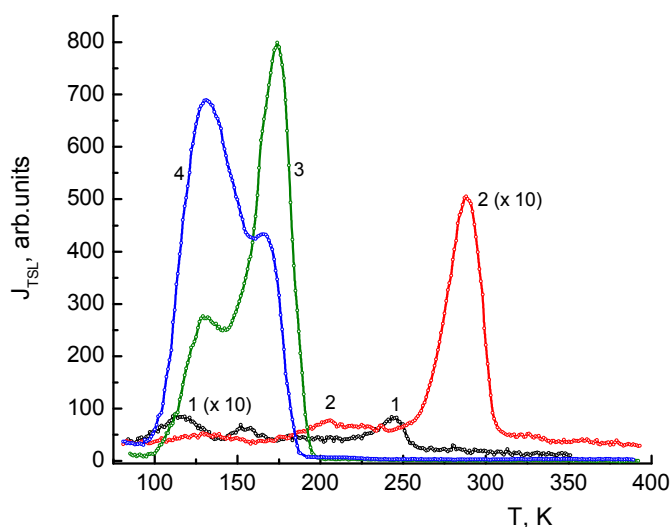


Рис. 2. Криві TSL чотирьох зразків ZnSe після X-опромінення 20 хв. при 85 K (цифри біля кривих відповідають тим же зразкам, що на рис. 1)

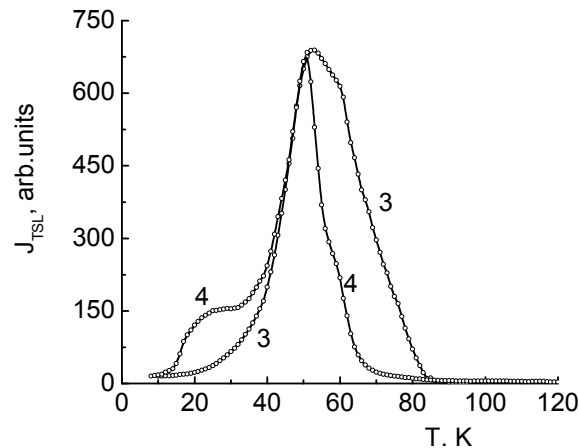


Рис. 3. Криві TSL двох зразків ZnSe після X-опромінення 20 хв. при 8 K (цифри біля кривих відповідають тим же зразкам, що на рис. 1)

Аналіз результатів

Раніше проведені експериментальні дослідження методом TSL енергетичного спектру пасток у багатьох кристалах з іонно-ковалентним типом зв'язку, в основному окислів та лужних галоїдів, показали, що енергії пасток у них підпорядковуються осциляторній закономірності [17, 32-39]:

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

де $n = 1, 2, \dots$ – коливальне квантове число, а $\hbar\omega$ – енергія коливального кванта. У складних кристалічних структурах спостерігалися декілька таких осциляторних серій з різними значеннями $\hbar\omega$. Так, якщо у сапфірі була знайдена одна осциляторна серія [32], то у трихлориду цезію-кадмію – дві [33], у вольфраматах цинку та кадмію – три [34,35], а в алюмо-ітрієвому гранаті навіть п'ять серій [36]. Важливим виявився той факт, що всі енергетичні кванти, які породжують осциляторні серії у вказаних матеріалах, співпадають з енергіями повносиметричних коливальних мод (A_g), активних у раманівському спектрі. У лужно-галоїдних кристалах NaCl [17], LiF [37], KBr [38], KCl та NaI [39] існують лише односеріальні послідовності. У цих кристалах з простою кубічною ґраткою відсутні коливальні моди, активні у раманівському спектрі, а частоти, які породжують осциляторні серії, відповідають локальним коливанням Н-центрів. Пояснення існування осциляторної закономірності в енергетичному спектрі пасток ґрунтується на припущенні про поляронну природу пасток.

Енергії термічної активації пасток методом фракційної TSL (FTSL) було досліджено для семи найбільш інтенсивних піків TSL. На рис. 4 наведено приклад визначення енергій пасток із графічної залежності енергій фракцій від порядкового номера цих фракцій. Дві полички на цій залежності свідчать про існування пасток з енергіями $0.244 \pm 0,002$ та $0.270 \pm 0,002$ еВ.

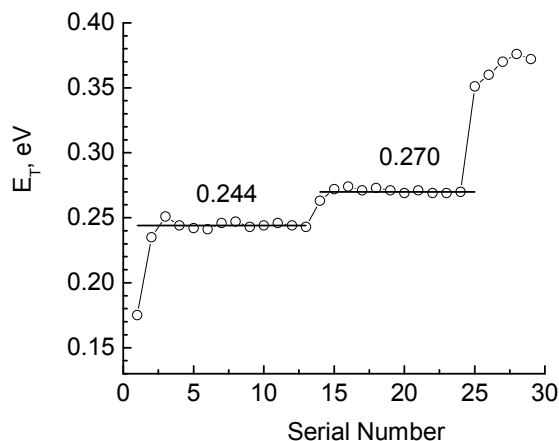


Рис. 4. Залежність енергії фракцій від їх порядкового номера

Аналіз отриманих результатів показав, що знайдені енергії термічної делокалізації носіїв заряду з пасток описуються осциляторною закономірністю (4) з енергією коливального кванта $\hbar\omega = 0.02567$ eV (206 см⁻¹). Результати зображено на рис. 5 як функцію від n , де n – коливальне квантове число. Виявилось, що ця частота співпадає з частотою 207 см⁻¹ [40-42], яка приписується поперечній оптичній коливальній моді в кристалах ZnSe.

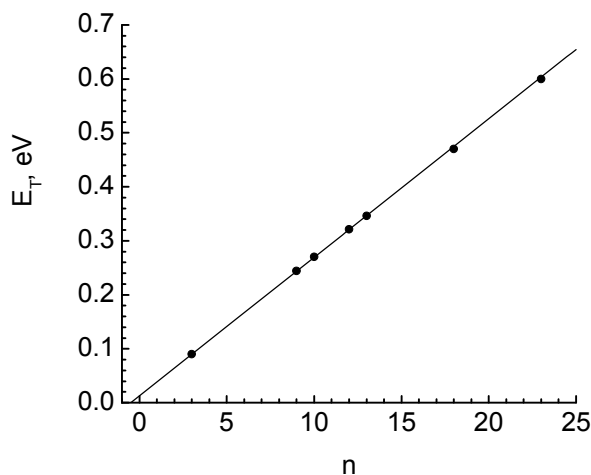


Рис. 5. Осциляторна залежність енергій пасток в кристалах ZnSe

Крім того, температурні значення максимумів усіх знайдених піків TSL також підпорядковується осциляторній залежності

$$T_m = \left(n + \frac{1}{2} \right) \cdot \Delta T \text{ (K)} \quad (5)$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ – ціле число, а $\Delta T = 13,55$ К і визначається з нахилу прямої. Похибка визначення T_m становить ± 1 К. Залежність (5) наведена на рис. 6 суцільною лінією, а точки – експериментальні температурні значення положення максимумів піків TSL.

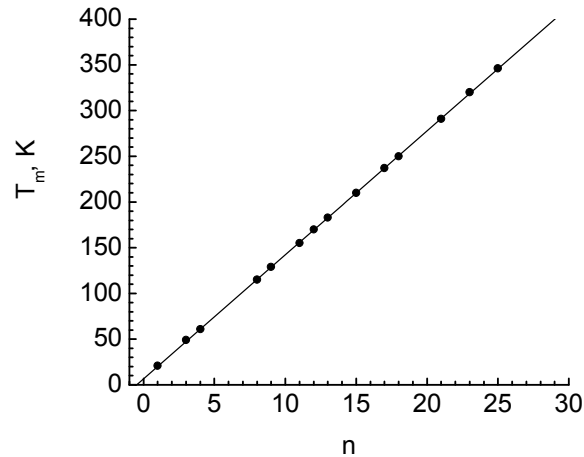


Рис. 6. Еквідистантне температурне положення максимумів піків TSL в кристалах ZnSe

Пропорційна залежність між енергією активації пастки і положенням максимуму відповідної кривої TSL впливає з рівнянь (1) та (5):

$$E_T = \frac{\hbar\omega}{k\Delta T} kT_m = A \cdot kT_m \quad (6)$$

де $A = 21,9$ для $\beta = 0.3K/c$. Як видно з (3), значення T_m залежить від швидкості нагрівання зразка β . Пропорційність між E_T та T_m для кристалофосфорів була виявлена вже досить давно [43, 44], вона характеризується безрозмірною константою $A = 20 \div 25$. Для ZnSe значення $A = 21,9$ попадає у цей інтервал. Формула (6) часто використовується для наближеної оцінки енергії активації пасток за температурним положенням максимумів піків на кривих TSL. Для цього необхідно спочатку незалежно визначити енергію активації хоча би одного піку, наприклад методом FTSL початкової ділянки кривої TSL, для визначення параметра A .

Існування осциляторної залежності для максимумів усіх піків TSL свідчить, що енергії решти піків, інтенсивність яких надто мала для отримання серії FTSL, також підпорядковується осциляторній залежності (4).

Співвідношення (6) значно спрощує визначення частотного фактора для усіх пасток:

$$w_0 = A \frac{\beta}{T_m} \exp(A) \quad (7)$$

Оскільки A і β є константами, то для усіх пасток (і) повинна виконуватись умова: $w_{0i} = T_{mi}^{-1}$. Тобто, для глибоких пасток частотний фактор монотонно зменшується. Фактично це означає, що роль точкового дефекту в кристалі зводиться лише до стабілізації полярона в кристалічній ґратці на відповідній глибині.

Важливим фактом, який підтверджує реальність існування осциляторної залежності в енергетичному спектрі пасток ZnSe, є співпадання енергії $\hbar\omega = 0,0256$ eV (206 см⁻¹) з енергією лінії у спектрі комбінаційного розсіювання світла (КРС) $\nu = 207$ см⁻¹, яка належить до повносиметричної моди коливань кристалічної ґратки ZnSe [40-42].

У кристалах з іонно-ковалентним типом зв'язку вільний носій заряду поляризує найближче іонне оточення, тобто перебуває у поляронному стані. Отже, заповнена пастка являє собою полярон, стабілізований електричним полем деякого дефекту. Тому для звільнення заряду з потенціальної ями, утвореної поляризацією ґратки, центросиметричної за

своєю природою, необхідна взаємодія полярона з фононними модами тієї ж симетрії, тобто A_g . Дійсно, поляризаційна дисторсія полягає у статичному зміщенні оточуючих зарядів уздовж прямих, проведених до надлишкового заряду. У випадку повносиметричної коливальної моди, тобто моди, коливання якої зберігають операцію інверсії, заряди теж коливаються вздовж прямих, проведених до єдиної точки. Тому для деякої фази коливань при достатній амплітуді коливань (тобто при достатньому числі поглинутих фононів) настає ситуація, коли положення іонів в середньому співпадає з вузлами непорушеної кристалічної ґратки, тобто потенціальна яма зникає. У наступний проміжок часу аж до точок повороту, у цьому місці взагалі виникає потенціальна “гірка”, скочуючись з якої, заряд отримує змогу покинути пастку.

Виявилось, що існування енергій пасток, кратних цілому чи напівцілому значенню енергії коливального кванта $\hbar\omega$, визначається особливостями взаємодії полярону з ґраткою. Нормована ймовірність того, що полярон знаходиться в коливальному стані з енергією $E = \hbar\omega(n + 1/2)$, де n – коливальне квантове число, починаючи з якого стає можливим звільнення заряду, визначається співвідношенням:

$$w_n = g_n \frac{\exp\left[-\frac{\hbar\omega(n + 1/2)}{kT}\right]}{S} \quad (8)$$

Тут S – статистична сума, яка визначається нормуванням ймовірності на одиницю, і g_n – статистична вага. Якщо реалізується чисто осциляторний механізм переходу звільненого носія до центру рекомбінації, то, враховуючи, що для одномірного осцилятора $g_n = 1$, одержуємо:

$$S = \exp(-\hbar\omega/kT) \frac{1 - \exp[-(n+1)\hbar\omega/kT]}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \quad (9)$$

Для значення $\hbar\omega = 0,0256$ еВ і температур $T > 10$ К отримуємо: $\exp(-\hbar\omega/kT) \ll 1$, тому

$$w_n \sim \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{kT}\right), \quad (10)$$

тобто енергія пастки є величиною, кратною цілому числу коливальних квантів. Якщо до осциляторного стану підмішуються зонні стани, то обидва типи станів дають внесок до статистичної суми, тобто $S = S_{OSC} + S_{BAND}$. Як показує оцінка, колективна (зонна) компонента на декілька порядків перевищує осциляторну внаслідок своєї значної статистичної ваги. В результаті осциляторною компонентою можна знехтувати і енергія пастки описується напівцілим значенням $\hbar\omega$, оскільки

$$w_n \sim \exp\left[-\frac{(n + 1/2)\hbar\omega}{kT}\right] \quad (11)$$

Таким чином, напівціле значення енергії пастки означає, що міграція носія заряду до центра рекомбінації відбувається за участю колективного стану кристалічної ґратки, тобто через зону. А ціле значення енергії делокалізації означає пряме тунелювання носія заряду в збуджений стан центра рекомбінації, розміщеного поблизу. Рух носія заряду з пастки до центра рекомбінації в ZnSe через зону (тобто, напівціле значення енергії пастки) експериментально підтверджується наявністю термостимульованої провідності одночасно з TSL.

Висновки

На кривих термолюмінесценції високоякісних спеціально нелегованих кристалів ZnSe експериментально спостерігається більше десяти піків. Причому, співвідношення інтенсивностей піків різне в різних зразках. Визначено енергії термічної делокалізації для найбільш інтенсивних піків термолюмінесценції і встановлено, що енергетичний спектр пасток підпорядковується осциляторній закономірності, причому енергія коливального кванта $\hbar\omega$ співпадає з відповідною повносиметричною коливальною модою у спектрі комбінаційного розсіяння світла. Також спостерігається чітка лінійна залежність між енергією термалізації і температурним положенням максимуму піка термолюмінесценції.

Використана література:

1. V. Kortov, Rad. Meas. 42 (4-5) (2007) 576-581.
2. Levinstein M. Handbook Series on Semiconductor Parameters. – Vol. 2 / M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur. – World Scientific, London, 1996.
3. Sofiienko A. O. X-ray induced conductivity of ZnSe sensors at high temperatures / A. O. Sofiienko, V. Ya. Degoda // Radiation Measurements. – 2012. – v. 47, № 1. – P. 27-29.
4. K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavriilyuk et.al., Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sec. A 712 (2013) 126-129.
5. Brodin M. S. Monocrystalline ZnSe as an ionising radiation detector operated over a wide temperature range / M. S. Brodin, V. Ya. Degoda, B. V. Kozhushko, A. O. Sofiienko, V. T. Vesna // Radiation Measurements. – 2014. – v. 65. – P. 36-44.
6. J.H. Hubbell, and S.M. Seltzer, NIST Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20MeV for Elements Z =1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1996.
7. S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, et.al., J. of Crystal Growth, 186 (1998) 60-66.
8. Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, J. of Crystal Growth, 197 (1999) 449-454.
9. A. Owens, A. Barnes, R. A. Farley et.al., NIM Section A. 695 (2012) 303-305.
10. S. W. Rainer, NIM Section A. 582 (2007) 824-828.
11. Degoda V. Ya. Effect of traps on current impulse from X-ray induced conductivity in wide-gap semiconductors / V. Ya. Degoda, A. O. Sofiienko // Physica B. – 2013. – v. 426. – P. 24-30.
12. Недеогло Д. Д. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка / Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. – Кишинёв, 1984. G. Hitier, D. Curie, R. Visocekas Emission de bandes larges dans ZnSe : cathodoluminescence, thermoluminescence, transitions dues auxcentres profonds. J. Phys. France. 1981, v. 42. – P. 479-491.
13. Ioan Dafinei, Mauro Fasoli, Fernando Ferroni, Eva Mihokova, Filippo Orio, Stefano Pirro, Anna Vedda Low temperature scintillation in ZnSe crystals. IEEE Trans. on Nucl. Scien. 2010, v. 57, N. 3. – P. 1470-1474.
14. H.L. Oczkowski, Acta Phys. Pol. A 82 (3) (1992) 367-375.
15. V.K. Komar, D.P. Nalivaiko, S.V.Sulima et.al., ZnSe:Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method, Functional Materials, 16 (2) (2009) 192-196.
16. Gumenjuk A. F. Oscillator rule of the trap activation energies in NaCl crystals / A. F. Gumenjuk, S. J. Kutovyi // Central European Journal of Physics. – 2003. – v. 1. – N 2. – P. 307.
17. K. Karpinska, A. Suchocki, M. Godlewski, D. Hommel, Acta Phys. Pol. A 84 (3) (1993) 551-554.
18. E. Tournie, C. Morhain, Appl. Phys. Lett. 68 (10) (1996) 1356-1358.
19. J.C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, J. Appl. Phys., 46 (8) (1975) 3549- 3555.
20. Ваксман Ю. Ф. Собственные и примесные дефекты в монокристаллах ZnSe : In, полученных методом свободного роста / Ю. Ф. Ваксман, Ю. А. Ницук, Ю. Н. Пуртов, В. П. Шапкин . ФТП. 35, No. 8 (2001) 920-926.
21. Artamonova A. A. ZnSe quality analysis by X-ray luminescence / A. A. Artamonova, V. Ya. Degoda, V. E. Rodionov // SPIE. – 1993. – v. 2113. – P. 98-103.
22. M.A.J. Klik, T. Gregorkiewicz, I. N. Yassievich, V. Yu. Ivanov, M. Godlewski Terahertz modulation of the blue photoluminescence in ZnSe Phys. Rev. B. 2005, v. 72, 125205.
23. V. Ryzhikov, P. Gashin, N. Starzhinskiy, L. Gal'chinetskiy, K.Katrunov, A. Avdonin, G. Ivanova, D. Nedeoglo, N. Nedeoglo, V.Sirkeli Luminescence properties of isovalently doped ZnSe crystals. Functional Materials 10, No. 2 (2003) 207-211.

24. P. Bäume, S. Strauf, J. Gutowski, M. Behringer, D. Hommel Analysis of time-resolved donor-acceptor-pair spectra of ZnSe:Li and ZnSe:N. *J. of Crystal Growth* v.184/185 (1998) 531-535.
25. P. Bäume, J. Gutowski, D. Wiesmann, R. Heitz, A. Hoffmann, E. Kurtz, D. Hommel, G. Landwehr Intensity-dependent energy and line shape variation of donor-acceptor-pair bands in ZnSe:N at different compensation levels. *Appl. Phys. Lett.* 67 (13), (1995) 1914-1916.
26. Морозова Н. К. О роли кислорода в формировании центров люминесценции ZnSe / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, Е. М. Гавришук // Неорг. матер 35 (8) (1999) 917-922.
27. F.J. Bryant, P.S. Manning, Selenium displacement and the infrared cathodoluminescence of zinc selenide. *J. Phys. C*, 5, No. 14 (1972) 1914-1920.
28. Морозова Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. – М. : Наука, (1992). – 96 с.
29. Морозова Н. К. Исследование спектра инфракрасной люминесценции ZnSe, содержащего медь и кислорода / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гавришук // ФТП, 35, No. 5, (2001) 534-536.
30. Морозова Н. К. Исследование центров люминесценции которые определены присутствием меди и кислорода в ZnSe / Н. К. Морозова, И. А. Каретников, В. В. Блинов, Е. М. Гавришук // ФТП, 35 (1), (2001) 25-33.
31. Gumenjuk A. F., Grebenovych M., Kutovyi S. J Oscillator regularity of the trap activation energies in α -Al₂O₃ crystals *Functional Materials*, 2002, v.9, N2, 314-319.
32. Blinnikov G. P., Holonchka V. M., Gumenjuk A. A. *Optic and Spectroscopy*. 1990, 69 № 4, 1054–1058.
33. Горбань І. С. Осциляторні залежності в енергіях пасток в кристалах ZnWO₄. / І. С. Горбань, А. Ф. Гуменюк, С. Ю. Кутовий // Укр. фіз. ж. – 1995. – т. 40. – № 1-2. – С. 73.
34. Гуменюк А. Ф. Осциляторні залежності в енергіях центрів прилипання в кристалах CdWO₄, / А. Ф. Гуменюк, О. Б. Охріменко, С. Ю. Кутовий // Укр. фіз. ж. – 1997. – т. 42. – № 7. – Р. 870.
35. Горбань І. С. Закономерности в энергиях делокализации носителей заряда из ловушек в YAG / И. С. Горбань, А. Ф. Гуменюк, В. Я. Дегода, С. Ю. Кутовой // Опт. и спектр. – 1993. – т. 75. – № 1. – С. 47-50.
36. Gumenjuk A. F. Thermoluminescence studies of undoped LiF crystals. II. The oscillator-like regularity in trap activation energies / Gumenjuk A. F., Kutovyi S. J. // Укр. фіз. ж. – 2005. – v. 50. – N 10. – P. 1125.
37. Gumenjuk A. F. Закономірності в спектрі енергій активації центрів прилипання в кристалі KBr / А. F. Gumenjuk, S. Kutovyi, O. Stanovyy // Вісник Київ. Універс. сер. Фіз.-мат. науки, 2010. – вип. 10-11. – С. 32-36.
38. Gumenjuk A. Oscillator rule in the energy spectrum of traps in KCl and NaI crystals / A. Gumenjuk, S. Kutovyi, V. Pachshenko, O. Stanovyy // Укр. фіз. ж. – 2009. – v. 54. – N 10. – P. 999.
39. Виноградова У. А. Комбинационное рассеяние света и оптические нормальные колебания кристаллической решетки Zn_{1-x}Cd_xSe / У. А. Виноградова, Б. Н. Маврин, Л. К. Воопьянов // ЖЭТФ. – 2004. – 126, 4(10). – С. 866-873.
40. Suruchi Anand, Prabhat Verma, K.P. Jain, S.C. Abbi Temperature dependence of optical phonon lifetimes in ZnSe. *Physica B*, 1996, 331-337.
41. Nakano K. Raman studies of phosphorus-doped ZnSe / K. Nakano, P. J. Boyce, J. J. Davies, D. Wolverson // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – v. 117. – P. 331-335.
42. Гурвич А. М. Рентгенолюминофоры и рентгеновские экраны / А. М. Гурвич. – М. : Атомиздат, 1976. – 153 с.
43. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич. – М. : “Высшая школа”, 1982. – 376 с.

References:

1. V. Kortov, *Rad. Meas.* 42 (4-5) (2007) 576-581.
2. Levinstein M. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. – Vol. 2 / M. Levinstein, S. Rumyantsev, M. Shur. – World Scientific, London, 1996.
3. Sofiienko A. O. X-ray induced conductivity of ZnSe sensors at high temperatures / A. O. Sofiienko, V. Ya. Degoda // *Radiation Measurements*. – 2012. – v. 47, № 1. – P. 27-29.
4. K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavriyuk et.al., *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. Sec. A* 712 (2013) 126-129.
5. Brodin M. S. Monocrystalline ZnSe as an ionising radiation detector operated over a wide temperature range / M. S. Brodin, V. Ya. Degoda, B. V. Kozhushko, A. O. Sofiienko, V. T. Vesna // *Radiation Measurements*. – 2014. – v. 65. – P. 36-44.

6. J.H. Hubbell, and S.M. Seltzer, NIST Tables of X-ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20MeV for Elements Z =1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1996.
7. S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, et.al., J. of Crystal Growth, 186 (1998) 60-66.
8. Yu. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky, A. S. Nasibov, P. V. Shapkin, J. of Crystal Growth, 197 (1999) 449-454.
9. A. Owens, A. Barnes, R. A. Farley et.al., NIM Section A. 695 (2012) 303-305.
10. S. W. Rainer, NIM Section A. 582 (2007) 824-828.
11. Degoda V. Ya. Effect of traps on current impulse from X-ray induced conductivity in wide-gap semiconductors / V. Ya. Degoda, A. O. Sofiienko // Physica B. – 2013. – v. 426. – P. 24-30.
12. Nedeohlo D. D. Электрычэские y лiумнестсентные свойства селенyда тsynка / D. D. Nedeohlo, A. V. Symashkevych. – Kyshynëv, 1984. G. Hitier, D. Curie, R. Visocekas Emission de bandes larges dans ZnSe : cathodoluminescence, thermoluminescence, transitions dues auxcentres profonds. J. Phys. France. 1981, v. 42. – R. 479-491.
13. Ioan Dafinei, Mauro Fasoli, Fernando Ferroni, Eva Mihokova, Filippo Orio, Stefano Pirro, Anna Vedda Low temperature scintillation in ZnSe crystals. IEEE Trans. on Nucl. Sci. 2010, v. 57, N. 3. – R. 1470-1474.
14. H.L. Oczkowski, Acta Phys. Pol. A 82 (3) (1992) 367-375.
15. V.K. Komar, D.P. Nalivaiko, S.V.Sulima et.al., ZnSe:Cr²⁺ laser crystals grown by Bridgman method, Functional Materials, 16 (2) (2009) 192-196.
16. Gumenjuk A. F. Oscillator rule of the trap activation energies in NaCl crystals / A. F. Gumenjuk, S. J. Kutovyi // Central European Journal of Physics. – 2003. – v. 1. – N 2. – R. 307.
17. K. Karpinska, A. Suchocki, M. Godlewski, D. Hommel, Acta Phys. Pol. A 84 (3) (1993) 551-554.
18. E. Tournie, C. Morhain, Appl. Phys. Lett. 68 (10) (1996) 1356-1358.
19. J.C. Bouley, P. Blanconnier, A. Herman, J. Appl. Phys., 46 (8) (1975) 3549- 3555.
20. Vaksman Yu. F. Собственные y примеcные дефекты в монокристаллах ZnSe : In, полученных методом свободного роста / Yu. F. Vaksman, Yu. A. Nytsuk, Yu. N. Purtov, V. P. Shapkin . FTP. 35, No. 8 (2001) 920-926.
21. Artamonova A. A. ZnSe quality analysis by X-ray luminescence / A. A. Artamonova, V. Ya. Degoda, V. E. Rodionov // SPIE. – 1993. – v. 2113. – P. 98-103.
22. M.A.J. Klik, T. Gregorkiewicz, I. N. Yassievich, V. Yu. Ivanov, M. Godlewski Terahertz modulation of the blue photoluminescence in ZnSe Phys. Rev. B. 2005, v. 72, 125205.
23. V. Ryzhikov, P. Gashin, N. Starzhinskiy, L. Galchinetskiy, K.Katrunov, A. Avdonin, G. Ivanova, D. Nedeoglo, N. Nedeoglo, V.Sirkeli Luminescence properties of isovalently doped ZnSe crystals. Functional Materials 10, No. 2 (2003) 207-211.
24. P. Bäüme, S. Strauf, J. Gutowski, M. Behringer, D. Hommel Analysis of time-resolved donor-acceptor-pair spectra of ZnSe:Li and ZnSe:N. J. of Crystal Growth v.184/185 (1998) 531-535.
25. P. Bäüme, J. Gutowski, D. Wiesmann, R. Heitz, A. Hoffmann, E. Kurtz, D. Hommel, G. Landwehr Intensity-dependent energy and line shape variation of donor–acceptor-pair bands in ZnSe:N at different compensation levels. Appl. Phys. Lett. 67 (13), (1995) 1914-1916.
26. Morozova N. K. O roly kysloroda v formirovaniy tsentrov liumynestsentsyy ZnSe / N. K. Morozova, Y. A. Karetnykov, E. M. Havryshchuk // Neorh. mater 35 (8) (1999) 917-922.
27. F.J. Bryant, P.S. Manning, Selenium displacement and the infrared cathodoluminescence of zinc selenide. J. Phys. C, 5, No. 14 (1972) 1914-1920.
28. Morozova N. K. Сульфид тsynка. Полученые y оптычэские свойства / N. K. Morozova, V. A. Kuznetsov. – M. : Nauka, (1992). – 96 s.
29. Morozova N. K. Yssledovanye spektra ynfракрасной liumynestsentsyy ZnSe, soderzhashcheho med y kyslorod / N. K. Morozova, Y. A. Karetnykov, V. V. Blynov, E. M. Havryshchuk // FTP, 35, No. 5, (2001) 534-536.
30. Morozova N. K. Yssledovanye tsentrov liumynestsentsyy kotorye opredeleny prysutstviem medy y kysloroda v ZnSe / N. K. Morozova, Y. A. Karetnykov, V. V. Blynov, E. M. Havryshchuk // FTP, 35 (1), (2001) 25-33.
31. Gumenjuk A. F., Grebenovych M., Kutovyi S. J. Oscillator regularity of the trap activation energies in □-Al₂O₃ crystals Functional Materials, 2002, v.9, N2, 314-319.
32. Blinnikov G. P., Holonchka V. M., Gumenjuk A. A. Optic and Spectroscopy. 1990, 69 № 4, 1054–1058.
33. Horban I. S. Ostsylatori zalezhnosti v enerhiyakh pastok v krystalakh ZnWO₄. / I. S. Horban, A. F. Humeniuk, S. Yu. Kutovyi // Ukr. fiz. zh. – 1995. – t. 40. – № 1-2. – S. 73.
34. Humeniuk A. F. Ostsylatori zalezhnosti v enerhiyakh tsentriv prylypannia v krystalakh CdWO₄, / A. F. Humeniuk, O. B. Okhrimenko, S. Yu. Kutovyi // Ukr. fiz. zh. – 1997. – t. 42. – № 7. – R. 870.

35. Horban Y. S. Zakonomernosty v enerhyiakh delokalyzatsyy nosytelei zariada yz lovushek v YAG / Y. S. Horban, A. F. Humeniuk, V. Ya. Dehoda, S. Yu. Kutovoi // Opt. y spektr. – 1993. – t. 75. – № 1. – С. 47-50.
36. Gumenjuk A. F. Thermoluminescence studies of undoped LiF crystals. II. The oscillator-like regularity in trap activation energies / Gumenjuk A. F., Kutovyi S. J. // Ukr. fiz. zh. – 2005. – v. 50. – N 10. – R. 1125.
37. Gumenjuk A. F. Zakonomirnosti v spektri enerhii aktyvatsii tsestriv prylypania v krystali KBr / A. F. Gumenjuk, S. Kutovyi, O. Stanovyy // Visnyk Kyiv. Univers. ser. Fiz.-mat. nauky, 2010. – vyp. 10-11. – S. 32-36.
38. Gumenjuk A. Oscillator rule in the energy spectrum of traps in KCl and NaI crystals / A. Gumenjuk, S. Kutovyi, V. Pachshenko, O. Stanovyy // Ukr. fiz. zh. – 2009. – v. 54. – N 10. – R. 999.
39. Vynohradova U. A. Kombynatsyonnoe rasseianye sveta y optycheskye normalnye kolebanyia krystallycheskoi reshetky Zn_{1-x}CdxSe / U. A. Vynohradova, B. N. Mavryn, L. K. Voopianov // ZhЭТФ. – 2004. – 126, 4(10). – S. 866-873.
40. Suruchi Anand, Prabhat Verma, K.P. Jain, S.C. Abbi Temperature dependence of optical phonon lifetimes in ZnSe. Physica B, 1996, 331-337.
41. Nakano K. Raman studies of phosphorus-doped ZnSe / K. Nakano, P. J. Boyce, J. J. Davies, D. Wolverson // Journal of Crystal Growth. – 1992. – v. 117. – R. 331-335.
42. Hurvyeh A. M. Renthenoliumynofogy y renthenovskyye эkrаны / A. M. Hurvyeh. – M. : Atomyzdat, 1976. – 153 s.
43. Hurvyeh A. M. Vvedeniye v fyzicheskuu khymiyu krystallofosforov / A. M. Hurvyeh. – M. : “Vysshiaia shkola”, 1982. – 376 s.

Павлова Н. Ю., Дегода В. Я., Гуменюк А. Ф. Энергетический спектр ловушек в монокристаллах ZnSe

Селенид цинка является одним из наиболее перспективных широкозонных полупроводников который может быть использован в качестве детектора ионизирующего излучения при высоких температурах (до 1300С). В работе экспериментально исследованно энергетический спектр ловушек специально нелегированных высокоомных кристаллов ZnSe. Были проведены комплексные экспериментальные исследования спектров рентгенолюминесценции при температурах 8, 85, 295 К, термостимулированной люминесценции, фосфоресценции и температурных зависимостей полос рентгенолюминесценции. В интервале температур от 8 до 450 К в целом зарегистрировано четырнадцать пиков термостимулированной люминесценции. При этом, соотношения интенсивностей пиков разное в разных образцах. Определены энергии термической делокализации для наиболее интенсивных пиков термолюминесценции. Выяснено, что энергетический спектр ловушек подчиняется осциляторной закономерности, причем энергия колебательного кванта ($\hbar\omega = 207 \text{ cm}^{-1}$) совпадает с соответствующей колебательной модой в спектре комбинационного рассеяния света. Также наблюдается линейная зависимость между энергиями активации и температурными положениями максимумов пиков термостимулированной люминесценции.

Ключевые слова: ловушки для носителей заряда, термостимулированная люминесценция, рентгенолюминесценция, селенид цинка.

Pavlova N. Y., Degoda V. Y., Gumenjuk A. F. The energy spectrum of traps in ZnSe single crystals

This article presents the results of an experimental investigation of the energy spectrum of charge carrier traps in undoped high-resistive ZnSe single crystals. Fourteen peaks were found in the thermostimulated luminescence spectrum of ZnSe samples in the temperature range from 8 K to 450 K and the thermal activation energies of charge carrier traps were estimated for the most intensive peaks. It was found, that the energy spectrum of charge carrier traps in ZnSe follows the oscillatory regularity and the energy of a vibrational quantum was estimated to be $\hbar\omega = 206 \text{ cm}^{-1}$ that is in good agreement with vibrational mode in the Raman spectrum. Also, the linear relationship is observed between the thermal activation energies of charge carrier traps and the temperature positions of maxima in the thermostimulated luminescence spectrum of ZnSe.

Keywords: traps; thermostimulated luminescence; X-ray; ZnSe; spectrum; oscillatory regularity.