

06;07

## Оптическое поглощение и фотопроводимость гамма-облученных кристаллов селенида цинка

© Д.Б. Эльмуротова, Э.М. Ибрагимова

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,  
Ташкент, пос. Улугбек  
E-mail: ibragimova@inp.uz, elmurotova\_d@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 декабря 2009 г.

Исследована возможность радиационного усиления фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  кристаллического ZnSe. По оптической плотности кристалла ZnSe:O на уровне  $E_g = 2.58$  eV определена концентрация электронов  $N_{E_g} = 1.26 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Облучение  $^{60}\text{Co}$  гамма-квантами  $10^6$  Gy в ZnSe:O привело к созданию пяти резонансных уровней:  $\Gamma_{6v} - 5.76$  eV,  $L_{1,3v} - 4.85$  eV,  $Zn_i - 3.34$  eV,  $O_{Se} - 3.13$  eV и  $X - 2.72$  eV, снижению  $N_{E_g} = 0.63 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и 2-кратному росту  $\sigma_{ph}$ . Примесь Te до 0.2 wt.% тоже создает уровень  $L_{1,3v}$  и увеличивает  $N_{E_g} = 2.02 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  и  $\sigma_{ph} = 2.01 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$ . Облучение тоже привело к формированию в допированных кристаллах дополнительного резонансного уровня  $Zn_i - 3.34$  eV и к 2-кратному росту  $\sigma_{ph}$ . При содержании Te до 0.5 wt.% также формируется  $Zn_i$ , но с большей энергией 3.39 eV, что обуславливает рост  $\sigma_{ph} = 7.6 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}$ . Однако после облучения этот центр разрушается и фотопроводимость снижается.

Благодаря большой ширине запрещенной зоны и фоточувствительности соединения  $A^{II}B^{VI}$  перспективны для эффективного преобразования солнечной энергии. Проведен теоретический расчет энергетических уровней кристаллов  $A^{II}B^{VI}$  при разных температурах, в частности кристаллы ZnSe имеют интенсивное фотовозбуждение, особенно между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в  $\Gamma$ -точке [1]. В работе [2] достигнут высокий квантовый выход фотолюминесценции и фотопроводимость в поликристаллических трубках  $p$ -ZnTe, при этом не образовались комплексные дефекты. Чистые кристаллы ZnSe были легированы кислородом для создания дополнительных катионных междоузлий ( $I_A$ ) и вакансий в анионной подрешетке ( $V_B$ ). Введение изовалентной примеси теллура привело к дополнительной генерации

катионных вакансий  $V_{Zn}$  и междоузельных анионов  $Se_i$ . В результате были получены высокоэффективные сцинтилляторы [3]. Ранее нами было показано, что гамма-облучение приводит к усилению фотопроводимости за счет формирования наночастиц ZnO на поверхности кристаллов ZnSe [4]. Проблема состоит в создании стабильных фотоактивных центров путем введения примесей и структурных дефектов, при этом следует избежать самокомпенсации.

Целью настоящей работы является определение энергетических уровней, созданных в приповерхностном слое и объеме нестехиометричных кристаллов ZnSe путем изовалентного допирования Te и воздействия гамма-квантами, а также нахождение условий для усиления фотопроводимости.

Исследовали кристаллы ZnSe, выращенные методом Бриджмена в НИИ „Монокристалл“ (Харьков), в восстановительной среде с примесью 0.2 и 0.5 wt.% Te [3]. Часть образцов из каждой серии облучали гамма-квантами  $^{60}Co$  с энергией  $\approx 1.25$  MeV, мощностью 10 Gy/s до дозы  $10^6$  Gy (на рисунках 100 MR). Измерения спектров оптической плотности ( $D$ ) проводили на спектральном приборе СФ-56А (ЛОМО), снабженном компьютерной программой для регистрации и обработки полученных спектров в интервале длин волн от 190 до 1100 nm при 300 К. В табл. 1 представлены оптические плотности в максимумах полос поглощения и соответствующие им энергии переходов, звездочкой отмечены стабильные энергетические уровни. Уровни и переходы идентифицировали в соответствии с теоретическими расчетами зонной структуры чистого ZnSe с учетом температуры в последовательности:  $A_{1,3c}$ ,  $\Gamma_{6v}$ ,  $L_{1,3}$ ,  $M_{4v}$  и др. [1]. Концентрацию оптических центров  $N$  ( $cm^{-3}$ ), ответственных за изолированную полосу поглощения, вычисляли по формуле Смакулы [5]:

$$N = 1.28 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{K_m H}{f}, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления для длины волны, соответствующей максимуму полосы поглощения, в случае  $E_g$  — полосы для кристалла ZnSe  $n = 2.6645$ ;  $f$  — сила осциллятора для переходов с участием зоны, равная 1;  $H$  — полуширина полосы (eV);  $K_m$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы ( $cm^{-1}$ );  $N_{E_g}$  — концентрация электронов на уровне  $E_g$ .

**Таблица 1.** Энергии (eV) и оптические плотности ( $D$ ) уровней и расчеты концентрации электронов по формуле Смакулы в кристаллах ZnSe:O, ZnSe (0.2 и 0.5% Te) до и после облучения  $^{60}\text{Co}$ -гамма-квантами дозой 100 MR

ZnSe:O	ZnSe (0.2% Te)	ZnSe(0.5% Te)
$E_g^{dir} = 2.58^* \text{ eV}, D = 1.62$ $N_{E_g} = 1.26 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\Gamma_{6V} - 5.76^* \text{ eV}, D = 3.85$ $N_{\Gamma_{6V}} = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $L_{1.3V} - 4.85 \text{ eV} - 3.6$ $N_{L_{1.3V}} = 1.59 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_g^{dir} - 2.55^* \text{ eV} - 1.65$ $N_{E_g} = 2.02 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\Gamma_{6V} - 5.76^* \text{ eV} - 3.85$ $N_{\Gamma_{6V}} = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $L_{1.3V} - 4.85^* \text{ eV} - 3.6$ $N_{L_{1.3V}} = 1.77 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $Zn_i - 3.39 \text{ eV} - 3.82$ $N_{Zn_i} = 0.89 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_g^{dir} - 2.55^* \text{ eV} - 2.23$ $N_{E_g} = 0.55 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
После гамма-облучения 100 MR		
$\Gamma_{6V} - 5.76^* \text{ eV} - 3.16$ $N_{\Gamma_{6V}} = 2.01 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $L_{1.3V} - 4.85^* \text{ eV} - 3.01$ $N_{L_{1.3V}} = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $Zn_i - 3.34^* \text{ eV} - 3.65$ $N_{Zn_i} = 0.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $O_{Se} - 3.13^* \text{ eV} - 3.8$ $N_{O_{Se}} = 0.75 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $X - 2.72 \text{ eV} - 3.44$ $N_x = 0.4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_g^{dir} - 2.6^* \text{ eV} - 2.83$ $N_{E_g} = 0.63 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\Gamma_{6V} - 5.76^* \text{ eV} - 3.25$ $N_{\Gamma_{6V}} = 2.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $L_{1.3V} - 4.85 \text{ eV} - 3$ $N_{L_{1.3V}} = 1.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $Zn_i - 3.34 \text{ eV} - 3.47$ $N_{Zn_i} = 0.86 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_g^{dir} - 2.55^* \text{ eV} - 2.55$ $N_{E_g} = 0.52 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$\Gamma_{6V} - 5.76 \text{ eV} - 3.85$ $N_{\Gamma_{6V}} = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $L_{1.3V} - 4.85^* \text{ eV} - 3.6$ $N_{L_{1.3V}} = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_g^{dir} - 2.55^* \text{ eV} - 1.28$ $N_{E_g} = 0.64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

В табл. 2 приведены электрооптические характеристики исследуемых кристаллов до и после облучения. Фотопроводимость ( $\sigma_{ph}$ ) определяли из соотношения

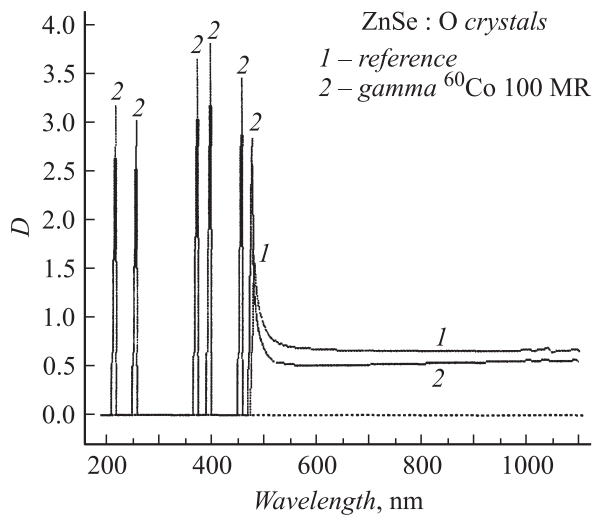
$$\sigma_{ph} = (R_d - R_l)/R_d R_l, \quad (2)$$

где  $R_l$  и  $R_d$  — сопротивление на свету и в темноте, как описано для исходного нелегированного образца [4].

**Таблица 2.** Сопротивление в темноте ( $R_d$ ), на свету ( $R_l$ ), поляризация ( $+R/-R$ ) и фотопроводимость ( $\sigma_{ph}$ ) кристаллов ZnSe:O, ZnSe (0.2 wt.% Te), ZnSe (0.5 wt.% Te) до и после облучения  $^{60}\text{Co}$ -гамма-квантами

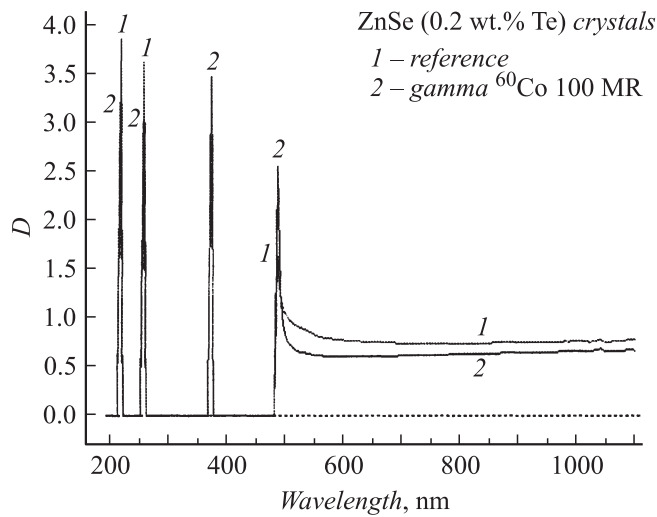
Тип образцов	$\gamma$ -MR	$R_d, 10^{10} \Omega$	** $+R/-R$	$R_l, 10^{10} \Omega$	*** $+R/-R$	ФП $\sigma_{ph}, 10^{-10} \Omega^{-1}$
ZnSe:O [5]	0	+4.7; -5.4	0.87	+1.08; -1.33	0.81	+0.71; -0.56
ZnSe:O	100	+4.8; -6	0.8	+0.56; -0.67	0.83	+1.58; -1.32
ZnSe(0.2 wt.% Te)	0	+6.2; -6.4	0.97	+0.46; -0.59	0.78	+2.01; -1.54
ZnSe(0.2 wt.% Te)	100	+4.7; -6.3	0.75	+0.19; -0.23	0.83	+5.05; -4.19
ZnSe(0.5 wt.% Te)	0	+11.3; -15.7	0.72	+0.13; -0.17	0.76	+7.6; -5.82
ZnSe(0.5 wt.% Te)	100	+8.2; -8, 5	0.96	+0.34; -0.55	0.62	+2.82; -1.7

Примечание. \*  $+R$  и  $-R$  соответствуют электрическим сопротивлениям образца, измеренным при противоположных полярностях напряжения. \*\* Поляризация в темноте. \*\*\* Поляризация на свету.



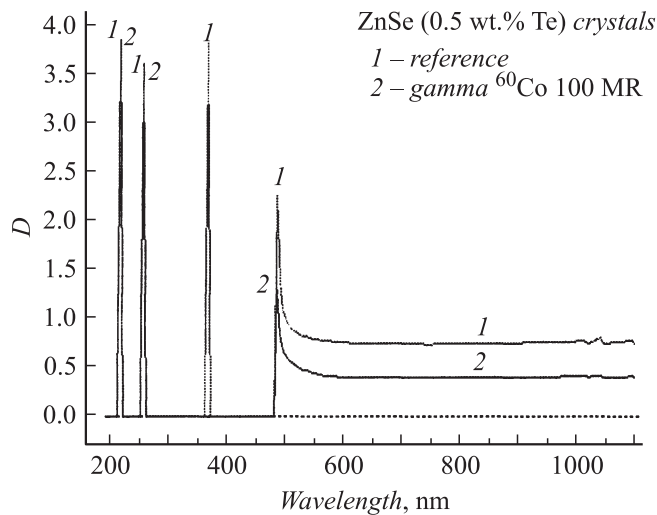
**Рис. 1.** Спектры оптической плотности ZnSe:O до и после облучения гамма-квантами <sup>60</sup>Co дозой 100 MR.

На рис. 1 приведены спектры оптической плотности  $D$  чистых кристаллов ZnSe, легированных кислородом, до (кривая 1) и после (кривая 2) гамма-облучения. Все полученные кривые воспроизводимы. Видно, что максимальная оптическая плотность при  $E_g^{dir} = 2.58^* \text{ eV}$  (480 nm) составляет  $D(E_g) = 1.62$ . Расчет заселенности на  $E_g$  (или концентрации электронов фотопроводимости) по формуле Смакулы (1) дает значение  $N_{E_g} = 1.26 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (см. табл. 1). Облучение привело к росту  $E_g$  на 0.02 eV и  $D(E_g) = 2.83$  (475 nm), однако концентрация электронов снизилась до  $N_{E_g} = 6.26 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Кроме того, сформировались пять резонансных уровней, отчетливо различающихся узкими пиками, включая  $\Gamma_{6v} - 5.76^* \text{ (215 nm) eV}$  и  $L_{1,3v} - 4.85^* \text{ eV (255 nm)}$  [1], а также предположительно связанных с междоузельным цинком  $Zn_i - 3.34^* \text{ eV (370 nm)}$ , кислородом  $O_{Se} - 3.13^* \text{ eV (395 nm)}$  и  $X - 2.72 \text{ eV (455 nm)}$ . В работах [6,7] описаны оптические свойства ZnSe, легированных Cr и Co, при температурах 77 и 293 K. Было показано, что по мере увеличения степени легирования Co кристаллов ZnSe край поглощения смещается от 2.76 до 2.30 eV,



**Рис. 2.** Спектры оптической плотности ZnSe (0.2 wt.% Te) до и после облучения гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  дозой 100 MR.

что свидетельствует об образовании твердого раствора  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  [7]. В нашем случае ZnSe:O наблюдается смещение в противоположную сторону. На рис. 2 представлены спектры поглощения кристалла ZnSe (0.2 wt.% Te). Видно из сравнения с рис. 1, что примесь Te привела к формированию резонансных уровней  $\Gamma_{6v} - 5.76^* \text{ eV}$  и  $L_{1,3v} - 4.85 \text{ eV}$ , снижению  $E_g^{dir} = 2.55^* \text{ eV}$  (485 nm) относительно ZnSe:O (на 0.03 eV) и росту  $N_{E_g} = 2.02 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . После гамма-облучения уровни  $\Gamma_{6v}$  и  $L_{1,3v}$  сохраняются и энергия  $E_g^{dir} = 2.55^* \text{ eV}$  не меняется, хотя наблюдается снижение  $N_{E_g} = 0.52 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Но при облучении образовался дополнительный резонансный уровень  $\text{Zn}_i - 3.34 \text{ eV}$  с  $N_{\text{Zn}_i} = 0.86 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , по-видимому, не связанный с Te. На рис. 3 показаны спектры поглощения кристалла ZnSe (0.5 wt.% Te). Видно, что при повышении содержания Te тоже образовался дополнительный резонансный уровень  $\text{Zn}_i - 3.39 \text{ eV}$  (465 nm), с  $D = 3.82$ , что привело к росту  $D(E_g) = 2.23$  и снижению  $N_{E_g} = 0.55 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (см. табл. 1). Однако облучение привело к разрушению уровня  $\text{Zn}_i$ , снижению  $D(E_g) = 1.28$  и росту  $N_{E_g} = 0.64 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Таким образом, рис. 1–3 и табл. 1 показывают,



**Рис. 3.** Спектры оптической плотности ZnSe (0.5 wt.% Te) до и после облучения гамма-квантами <sup>60</sup>Co дозой 100 MR.

что гамма-облучение создает в ZnSe:O и ZnSe (0.2 wt.% Te) стабильные резонансные уровни, в том числе Zn<sub>i</sub>, и снижает величину N<sub>E<sub>g</sub></sub>. Следует отметить, что радиационно-наведенный уровень Zn<sub>i</sub> имеет энергию ниже (3.34 eV), чем Zn<sub>i</sub> – 3.39 eV в исходном ZnSe (0.5 wt.% Te), хотя их концентрации практически одинаковы. Примесь Te (0.2 и 0.5%) стабилизирует величину E<sub>g</sub> до и после облучения.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по электрическому сопротивлению на свету и в темноте, R<sub>l</sub> и R<sub>d</sub>, а также соответствующие расчетные значения фотопроводимости σ<sub>ph</sub> кристаллов при разных полярностях. Видно, что кристалл ZnSe:O имел R<sub>d</sub> при прямой полярности +4.7 · 10<sup>10</sup> Ω, при обратной полярности –5.4 · 10<sup>10</sup> Ω и R<sub>l</sub> = +1.08 · 10<sup>10</sup> Ω и –1.33 · 10<sup>10</sup> Ω, соответственно σ<sub>ph</sub> = +0.71 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> и –0.56 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> [4]. Гамма-облучение привело к росту σ<sub>ph</sub> = +1.58 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> и –1.32 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup>. Исходный кристалл ZnSe (0.2 wt.% Te) тоже имел низкую фотопроводимость σ<sub>ph</sub> = +2.01 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> и –1.54 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup>, которая после облучения выросла σ<sub>ph</sub> = +5.05 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> и –4.19 · 10<sup>-10</sup> Ω<sup>-1</sup> (см. табл. 2).

Добавление примеси Те до 0.5 wt.% в ZnSe привело к росту как  $R_d$  и  $R_l$ , так и  $\sigma_{ph} = +7.6 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$  и  $-5.82 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$  не зависимо от полярности. Облучение в этом случае привело к снижению  $\sigma_{ph} = +2.82 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$  и  $-1.7 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1}$  из-за разрушения резонансного уровня  $Zn_i$ . Облучение образцов ZnSe:O и ZnSe (0.2 wt.% Te) привело к росту  $\sigma_{ph}$ , по-видимому за счет создания резонансного уровня  $Zn_i - 3.34$  eV.

Таким образом, добавление примеси до 0.5 wt.% Te в ZnSe привело к росту  $\sigma_{ph}$  за счет образования резонансного уровня  $Zn_i - 3.39$  eV с  $N_{Zn_i} = 0.89 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  около ионов Te. Гамма-облучение ( $^{60}\text{Co}$ ) дозой  $10^6$  Gy кристаллов ZnSe:O и ZnSe (0.2 wt.% Te) привело к созданию резонансного уровня  $Zn_i - 3.34$  eV (с такой же  $N_{Zn_i}$ ) и 2-кратному росту  $\sigma_{ph}$ .

Работа выполнена по контракту ФА-Ф2-Ф068 ККРНТ РУз.

## Список литературы

- [1] Горкавенко Т.В., Зубкова С.М., Макара В.А., Русина Л.Н. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 8. С. 908-916.
- [2] Клевков Ю.В., Колосов С.А., Кривобок В.С., Мартовицкий В.П., Николаев С.Н. // ФТП. 2008. Т. 42. В. 11. С. 1291-1296.
- [3] Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г. Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998. Гл. 3. С. 166.
- [4] Эльмуротова Д.Б., Ибрагимов Э.М., Каланов М.У., Турсунов Н.А. // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 3. С. 429-436.
- [5] Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. М., 1962. Гл. 2. С. 38.
- [6] Ваксман Ю.Ф., Павлов В.В., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Насибов А.С., Шапкин П.В. // ФТП. 2005. Т. 39. В. 4. С. 401-404.
- [7] Ваксман Ю.Ф., Павлов В.В., Ницук Ю.А., Пуртов Ю.Н., Насибов А.С., Шапкин П.В. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 7. С. 815-818.