

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 535.3; 535.37

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА РЕНТГЕНОПРОВІДНІСТЬ ОСОБЛИВО ЧИСТИХ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

М. С. Бродин, В. Я. Дегода, Б. В. Кожушко, А. О. Софієнко

Інститут фізики НАН України,
проспект Науки, 46, Київ, 03028, Україна
Тел: +38 (044)-525–1220, 525–9614, 525–5468; факс: +38 (044)- 525–1589,
e-mail: brodyn@iop.kiev.ua; degoda@univ.kiev.ua; bkozhusk@iop.kiev.ua; asofienko@gmail.com

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА РЕНТГЕНОПРОВІДНІСТЬ ОСОБЛИВО ЧИСТИХ КРИСТАЛІВ СЕЛЕНІДУ ЦИНКУ

М. С. Бродин, В. Я. Дегода, Б. В. Кожушко, А. О. Софієнко

Анотація. Проведені експериментальні дослідження температурних залежностей рентгенолюмінесценції, рентгено- і темної провідності високоомних нелегованих кристалів ZnSe. Встановлено, що темнова провідність зразків при температурах $T > 400$ К обумовлена термічною делокалізацією носіїв з глибоких локальних рівнів $E_T = 0.83$ eV, і величина рентгенопровідності при нагріванні до 350 К монотонно спадає, але при вищих температурах — навіть поступово зростає. Завдяки виявленим особливостям температурної поведінки рентгенопровідності кристалів ZnSe, їх можна застосовувати як детектори рентгенівського та γ -випромінювання, які надійно працюватимуть при температурах навколишнього середовища ≥ 100 °C (високотемпературні детектори).

Ключові слова: рентгенопровідність, детектори γ -випромінювання, надлінійні ВАХ

HIGH-TEMPERATURE X-RAY CONDUCTIVITY OF EXTRA PURE ZNSE CRYSTALS

M. S. Brodyn, V. Y. Degoda, B. V. Kozhushko, A. A. Sofienko

Abstract. Experimental investigations of temperature dependences of X-ray luminescence, X-ray and dark conductivity of undoped crystals ZnSe has been investigated. It has been shown that the dark conductivity of samples with temperatures $T > 400$ K is conditioned by thermal delocalization of carriers from deep levels $E_T = 0.83$ eV, and the magnitude of of X-ray conductivity decreases with heating until 350 K, but increases — with higher temperatures. Due to this behavior of X-ray conductivity of ZnSe crystals it can be possible to use them as X- or gamma ray detectors for high-temperature environment (high-temperature detectors).

Keywords: X-ray conductivity, gamma ray detectors, ultralinear I-V curves.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОПРОВОДИМОСТЬ ОСОБО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

М. С. Бродин, В. Я. Дегода, Б. В. Кожушко, А. А. Софиенко

Аннотация. Выполнены экспериментальные исследования температурных зависимостей рентгенолюминесценции, рентгено- и темновой проводимости нелегированных кристаллов ZnSe. Показано, что темновая проводимость образцов при температурах $T > 400$ К обусловлена термической делокализацией носителей с глубоких уровней $E_T = 0.83$ эВ, а величина рентгенопроводимости при нагревании до 350 К падает, но при более высоких температурах — даже постепенно возрастает. Благодаря обнаруженным особенностям температурного поведения рентгенопроводимости кристаллов ZnSe, их вполне возможно использовать в качестве детекторов рентгеновского или γ -излучения, которые будут надлежаще работать при температурах окружающей среды выше 100 °С (высокотемпературные детекторы).

Ключевые слова: рентгенопроводимость, детекторы γ -излучения, сверхлинейные ВАХ

Вступ

Високотемпературні датчики іонізуючого випромінювання, які здатні працювати в екстремальних умовах при значних дозових та температурних навантаженнях, в першу чергу, є необхідними елементами систем безпеки для атомних електростанцій. Крім того, вони можуть успішно використовуватися в задачах моніторингу іонізуючого випромінювання при утилізації ядерних відходів та відпрацьованого ядерного палива, де високі температури, наявність значних радіаційних полів і хімічно агресивного середовища не дозволяють застосовувати традиційні напівпровідникові або сцинтиляційні детектори [1–3]. Матеріал для високотемпературного напівпровідникового детектора повинен обов'язково задовольняти трьом основним умовам: 1) мати достатньо високий ефективний атомний номер для значного поглинання рентгенівського і γ -випромінювання ($Z_{\text{эф}} > Z_{\text{Si}}, Z_{\text{Ge}}, Z_{\text{SiC}}$) та бути радіаційно стійким; 2) ширина його забороненої зони повинна бути досить значною (хоча б $E_g > 2$ еВ) для забезпечення мінімальної темної провідності, щоб витримувати без пробою високі напруженості електричного поля ($E > 1000$ В/см); 3) повинна існувати досконало відпрацьована технологія вирощування оптично-однорідного матеріалу великих розмірів ($d_{\text{min}} > 5$ см) з низьким вмістом неконтрольованих домішок та власних дефектів. На сьогодні цим основним умовам задовольняє монокристалічний селенід цинку, який відноситься до напівпровідників типу A^2B^6 .

Напівпровідникові сполуки A^2B^6 в наш час досить широко досліджені як потенційні матеріали для світлодіодної електроніки [4, 5]. Це обумовлено, в першу чергу, високим значенням світловиходу при перетворенні енергії зовнішнього збудження в люмінесцентне випромінювання. Добре відома також і радіаційна стійкість матеріалів A^2B^6 [6, 7]. Щодо селеніду цинку відомі роботи з дослідження його фотолюмінесценції (ФЛ) та рентгенолюмінесценції (РЛ), темної, фото- (ФП) і рентгенопровідності (РП) [6–10]. В них було встановлено визначальний вплив типу збудження на кінетику люмінесценції та провідності, фосфоресценцію та релаксацію струму. Явища електролюмінесценції (ЕЛ) досліджувалися в спеціально леггованих кристалах з утворенням р-п-переходу [11] і результати досліджень вказують на залежність спектрів ЕЛ від способу легування. В нелегованих монокристалах ZnSe з омичними контактами ЕЛ відсутня, однак в них спостерігається зміна кінетики стаціонарної ФЛ і РЛ (при прикладанні до електродів зразка постійної різниці потенціалів), а також тривалі релаксаційні процеси після зняття зовнішнього поля. Велика ширина забороненої зони ZnSe (2.72 еВ при 300 К) зумовлює його надзвичайно низьку темнову провідність для нелегованих монокристалів, яка вже частково досліджена в роботі [12], що дозволяє створювати на основі ZnSe ефективні високотемпературні детектори іонізуючого випромінювання.

Метою роботи було дослідити температурні залежності РЛ, РП та темної провідності

високоомних нелегованих зразків монокристалічного селеніду цинку, щоб визначити температурний діапазон можливого використання ZnSe як матеріалу для високотемпературних детекторів іонізуючого випромінювання.

Методика експериментальних досліджень

В експериментальних дослідженнях використовувалися нелеговані монокристали ZnSe, які вирощувалися після попередньої очистки шихти щоб отримати кристали з мінімальною концентрацією домішок ($< 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Зразки для досліджень, розмірами $20 \times 10 \times 2 \text{ мм}$, вирізалися із монокристалів великого об'єму ($V > 6 \text{ см}^3$), у яких не спостерігалось оптичних неоднорідностей. Для вимірювання провідності на поверхню зразків резистивним методом напилювали багаточарові електричні контакти (у вигляді паралельних смужок $5 \times 2 \text{ мм}$), до яких підпаювалися провідники. Відстань між електродами становила 5 мм. На один електрод подавалася напруга до 1000 В, а інший через цифровий наноамперметр (з чутливістю на рівні 1 пА) був заземлений. Для дослідження люмінесценції і провідності монокристалічних зразків ZnSe як джерело збудження використовувалося інтегральне випромінювання рентгенівської трубки БХВ7-Re лише в одному робочому режимі 25 мА / 20 кВ (при $l = 130 \text{ мм}$). Спектри свічення при рентгенівському збудженні вимірювалися за допомогою світлосильного монохроматора МДР-2 з використанням в якості фотоприймача одного з ФЕП-106 (канал спектральної реєстрації РЛ). Це дозволило реєструвати свічення зразка в діапазоні довжин хвиль 350–820 нм, усі спектри були скореговані на спектральну чутливість реєструючої системи. Інтегральна інтенсивність РЛ вимірювалася за допомогою другого ФЕП-106, на фотокатод якого кварцовою лінзою фокусувалося свічення зразка. Температурний діапазон досліджень люмінесценції та провідності становив від 80 до 600 К (обмеження по верхній температурі нагрівання визначалося властивостями припою, що використовувався для пайки контактів до електродів зразків). Під час вимірювання температурних залежностей люмінесценції та провідності швидкість нагрівання зразків не перевищувала 0.1 К/с. Дослідження спектрів РЛ, загальної інтенсивності РЛ та провідності при різних температурах від-

бувалося одночасно, що дозволяло проводити їх порівняльний аналіз.

Рентгенолюмінесценція ZnSe

Як правило, в спектрах ФЛ і РЛ кристалів ZnSe спостерігаються одночасно декілька смуг свічення [5], серед яких в багатьох випадках присутня рекомбінаційна смуга з максимумом при 630 нм. Вона є домінуючою також і для досліджуваних в даній роботі високоомних монокристалічних зразків (рис. 1). Відсутність в спектрах свічення донорно-акцепторних пар свідчить про низьку концентрацію неконтрольованих домішок. Домінуючою в спектрі РЛ є смуга самоактиваційної люмінесценції (1.98 еВ), яка відноситься до комплексного центру, що складається з вакансії цинку та домішкового мілкового донора ($V_{\text{Zn}} + D$) [5].

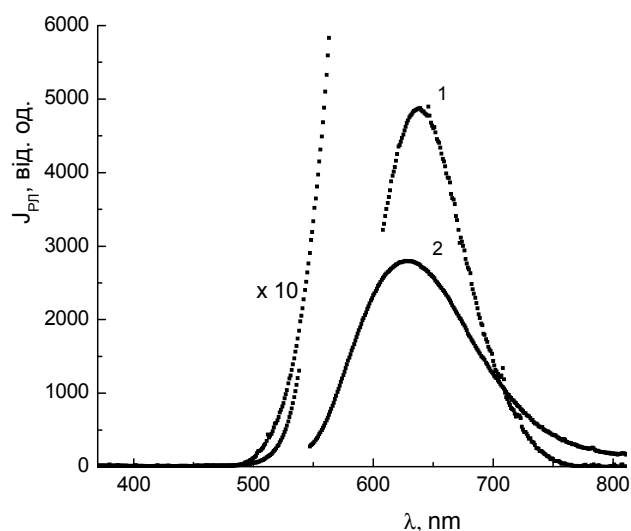


Рис. 1. Спектри РЛ монокристалу ZnSe при 85 (1) та 295 К (2)

Слід зауважити, що в спектрах РЛ досліджуваних зразків ZnSe при азотній температурі було відсутнє крайове свічення, яке вже давно прийнято вважати як випромінювальну рекомбінацію локалізованих на мілких рівнях екситонів (в першу чергу це мілкі донори). Відсутність крайового свічення і наявність інтенсивної самоактиваційної люмінесценції ставить під сумнів запропоновану в [5] модель цього центру свічення. Можливо, це свічення (смуга 630 нм) просто належить тільки вакансії цинку, коли у зразку дуже мала концентрація неконтрольованих донорів. Слід також зауважити, що співвідношення інтенсивностей свічення домінуючої

смуги (630 нм) при кімнатній та азотній температурах було різним для різних зразків.

Стабільність інтенсивності РЛ від тривалості рентгенівського опромінення суттєво залежала від температури. Так, при кімнатній температурі спостерігалася надзвичайно стабільна інтенсивність РЛ (відхилення від середнього значення не перевищувало 1 % впродовж однієї години рентгенівського збудження). До речі, в цьому випадку зареєструвати фосфоресценцію після збудження неможливо навіть при збільшенні чутливості реєструючої системи на 4 порядки. При азотній температурі ситуація кардинально змінилася: інтегральна інтенсивність РЛ (рис. 2) помітно зменшується при опроміненні і чітко спостерігається фосфоресценція з інтенсивністю на 2 порядки меншою за інтенсивність РЛ.

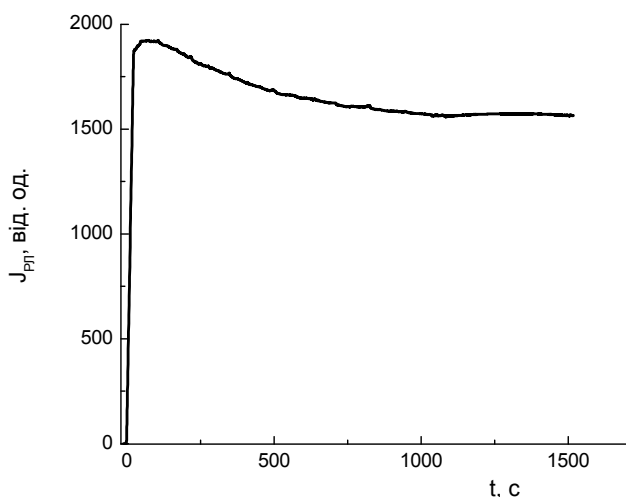


Рис. 2. Залежність інтегральної інтенсивності РЛ від тривалості рентгенівського збудження при 85 К

Таку зміну поведінки РЛ з температурою можна пояснити наявністю пасток в кристалі, які при азотній температурі є глибокими, але стають мілкими при кімнатній температурі. Слід зауважити, що поділ рівнів на мілкі та глибокі ми здійснювали не лише за глибиною залягання рівня в забороненій зоні, а й за величиною імовірності делокалізації з нього носія при даній температурі зразка. При такому підході справедливим є наступний розподіл: якщо відповідний максимум піка термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) чи провідності (ТСП) нижчий за температуру зразка, тоді такий рівень буде мілким, а якщо вищий — глибоким при цій температурі. Однак, в досліджуваних високоомних зразках ZnSe концентрація пасток мала, а тому експериментально одержати

достовірні криві ТСЛ досить складно. Навіть невеликі концентрації глибоких пасток (при 85 К) можуть впливати на кінетику РЛ і РП, помітно змінюючи середньостатистичний час життя вільних носіїв заряду в зонах.

Рентгено- і темнова провідність ZnSe

Отримані вольт-амперні характеристики (ВАХ) монокристалічного ZnSe при рентгенівському збудженні є надлінійними (рис. 3). Ця надлінійність не може бути пояснена ефектом Пула-Френкеля, оскільки зміни глибин рівнів під дією електричного поля не можуть настільки суттєво змінювати середньостатистичну концентрацію вільних носіїв заряду, згенерованих рентгенівським опроміненням при кімнатній температурі. Слід зазначити, що при оптичному зона-зонному збудженні кристалів ZnSe ВАХ характеризується більшою лінійністю [10] і навіть в деяких зразках спостерігалися сублінійні ВАХ. Проведені вимірювання величини РП від інтенсивності рентгенівського збудження в ZnSe завжди давали лінійну залежність. Можна висловити припущення, що надлінійні ВАХ РП обумовлені об'ємним зарядом, який виникає при протіканні струму.

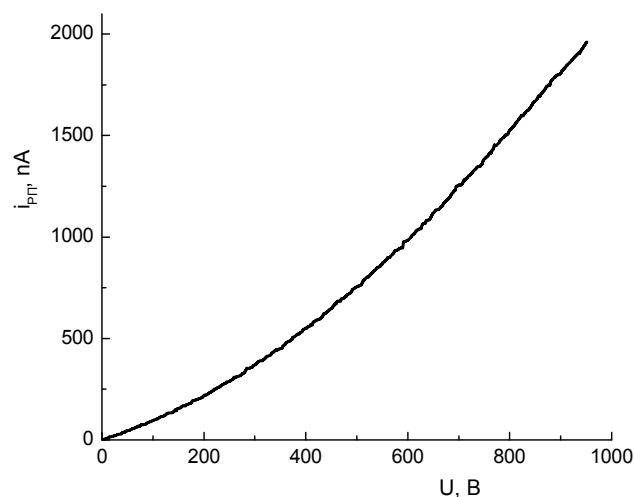


Рис. 3. ВАХ РП монокристалічного зразка ZnSe при 295 К

Найбільші відмінності між різними кристалічними зразками ZnSe спостерігалися при температурних дослідженнях власної провідності. Характерні температурні залежності темної провідності для двох кристалів ZnSe наведені на рис. 4. Видно, що темнова провідність монокристалів ZnSe при високих температурах

обумовлена делокалізацією носіїв з глибоких рівнів ($E_T = 0.83$ eV) поблизу середини забороненої зони, а не зона-зонними переходами ($E_g/2 = 1.36$ eV, тобто ще залишається домішковою, а не власною провідністю). Можна оцінити порядок концентрацій вільних носіїв заряду, враховуючи геометрію електродів зразка, величину напруженості електричного поля в кристалі та величини рухливості вільних носіїв заряду в ZnSe. Такі оцінки дають концентрацію вільних носіїв заряду $\sim 10^3$ см⁻³ при кімнатній температурі.

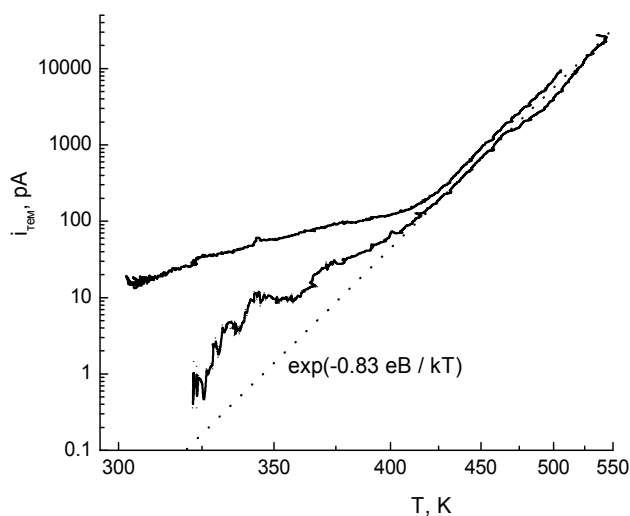


Рис. 4. Характерні температурні залежності темної провідності двох кристалів ZnSe при $U_0 = 185$ В

Слід очікувати, що в майбутньому будуть вирощені кристали ZnSe такої чистоти, в яких темнова провідність навіть при температурах близьких до 500 К буде практично нульовою.

Температурна залежність рентгенопровідності ZnSe

Важлива вимога до високотемпературних детекторів іонізуючого випромінювання — це достатня чутливість при високих температурах. В легованих кристалах ZnSe, або ж таких, які містять підвищені концентрації неконтрольованих домішок, при температурах вищих за кімнатну спостерігається значне зростання темної провідності, тому на цьому фоні важко визначити температурну залежність РП. Лише для високоомних нелегованих зразків ZnSe з високою точністю можна отримати температурні залежності РП, і така характерна

крива наведена на рис. 5 разом з температурною залежністю інтенсивності РЛ.

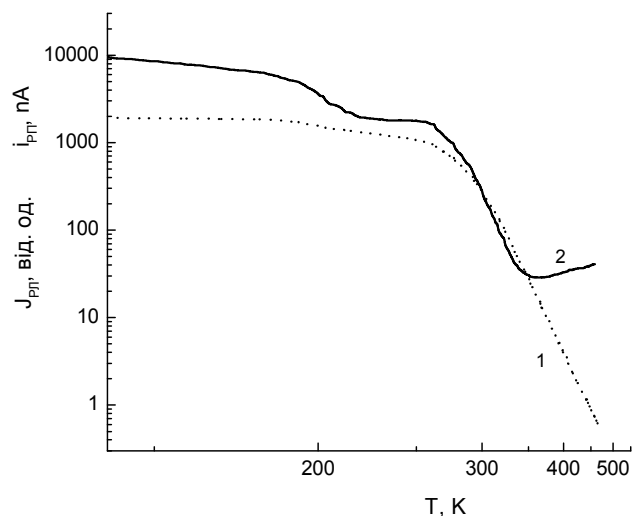


Рис. 5. Температурні залежності РЛ (1) та РП (2) високоомного нелегованого кристалу ZnSe при $E_0 = 170$ В/см

Температурна залежність інтенсивності РЛ для смуги свічення з максимумом при 630 нм при температурах $T > 250$ К показувала характерне згасання ($\Delta E \sim 0.46$ eV). Рентгенопровідність (для напруженості поля $E_0 = 170$ В/см) при підвищенні температури від 85 до 330 К спочатку зменшувалася, але потім починала повільно зростати. Експериментально перевірено, що при цьому величина темного струму залишається як мінімум в 200 разів меншою за величину струму РП. Відсутність зменшення чутливості РП високоомних кристалів ZnSe при нагріванні до температур $T > 350$ К свідчить про можливість створення на їх основі детекторів іонізуючого випромінювання, які зможуть ефективно працювати при температурах суттєво вищих за кімнатну (аж до 200 °С).

Можна припустити, що зростання РП при підвищенні температури обумовлено тим, що усі пастки в монокристалах ZnSe при високих температурах стають мілкими. Це приводить до зростання часу життя вільних носіїв заряду, а для домінуючих центрів рекомбінації, які зумовлюють свічення в області 630 нм, спостерігається не тільки внутрішньоцентрове згасання люмінесценції (яке домінує в низькотемпературній області), а й зовнішнє згасання. Якраз такі процеси звичайно збільшують струм провідності.

Висновки

Можна виділити декілька основних результатів, отриманих при дослідженні температурних залежностей РЛ і РП спеціально нелегованих монокристалів ZnSe:

1. При кімнатній температурі, на відміну від низьких температур, спостерігаються стабільні величини інтенсивності рентгенолюмінесценції та величини струму рентгенопровідності.

2. Надлінійні вольт-амперні характеристики монокристалічного ZnSe при рентгенівському збудженні вказують на ефективність застосування високих напруг зміщення в детекторах іонізуючого випромінювання на основі ZnSe для підвищення їхньої чутливості (зростає величина зарядового відгуку при фіксованій дозі опромінення).

3. На сучасному етапі вже вирощуються оптично однорідні та високоомні монокристали ZnSe великих ($d > 4,5$ см) розмірів [5]. Наявність значної рентгенопровідності високоомних кристалів ZnSe дозволяє запропонувати селенід цинку як матеріал для виготовлення високотемпературних детекторів рентгенівського та γ -випромінювання.

Автори щиро вдячні д.ф.-м.н. Комарю В. К. за надані монокристали селеніду цинку.

Список літератури

- Калинина Е. В. Высокотемпературные матрицы детекторов ядерного излучения на основе 4H-SiC ионно-легированных p⁺-n — переходов / Е. В. Калинина, Н. Б. Строкан, А. М. Иванов, А. А. Ситникова, А. В. Садовин, А. Ю. Азаров, В. Г. Коссов, Р. Р. Яфаев // ФТП. — 2008. — т.42, в.1. — С.87–93.
- Калинина Е. В. P-n — детекторы ядерного излучения на основе пленок 4H-SiC для работы при повышенных температурах (375°C) / Е. В. Калинина, А. М. Иванов, Н. Б. Строкан // Письма в ЖТФ. — 2008. — т.34, в.5. — С.63–70.
- Клайнкнехт К. Детекторы корпускулярных излучений / К. Клайнкнехт: пер. с нем. — М.: Мир, 1990. — 224 с
- Берг А. Светодиоды / А. Берг, П. Дин : пер. с англ. А. Э. Юновича. — М.: Мир, 1979. — 682 с.
- Кристаллы сцинтилляторов и детекторов ионизирующих излучений на их основе / Атрошенко Л. В., Бурачас С. Ф., Гальчинецкий Л. П. и др. — Киев: Наук. думка, 1998. — 166 с. — (глава 3).
- Недеогло Д. Д. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка / Д. Д. Недеогло, А. В. Симашкевич. — Кишинев: Штиинца, 1984. — 150 с.
- Бродин М. С. Влияние облучения электронами на экситонную фотолюминесценцию монокристаллов ZnSe / М. С. Бродин, Б. Ш. Королько, П. С. Кособуцкий, Л. Ф. Лысенко // УФЖ. — 1976. — Т.21, № 7. — С.1086–1089.
- Дегода В. Я. Фото- и рентгенолюминесценция ZnSe / В. Я. Дегода, Б. Р. Кияк, В. С. Манжара, В. Е. Родионов, А.И. Проскура // Неорганические материалы. — 2000. — т.36, № 5. — С.624–627.
- Весна Г. В. Рентгенопроводимость поликристаллического селенида цинка / Г. В. Весна, Х. В. Гуцуляк, В. Я. Дегода, Б. Р. Кияк, В. С. Манжара, А. Н. Проскура // Неорганические материалы. — 1997. — т.33, в.2. — С.178–180.
- Дегода В. Я. Особенности люминесценции и электропроводимости селенида цинка при фото- и рентгеновском возбуждении / В. Я. Дегода, А. А. Софиенко // ФТП. — 2010. — т. 44, вып. 5. — С. 594–599.
- Эльмуротова Д. Б. Усиление электролюминесценции кристаллов ZnSe (Te, O) после γ - облучения / Д. Б. Эльмуротова, Э. М. Ибрагимова // ФТП, - 2007. — т. 41, вып. 10. — С. 1153–1157.
- Дегода В. Я. Вплив характеру збудження на люмінесценцію і провідність селеніду цинку / В. Я. Дегода, А. О. Софієнко // Вісник Київ. ун-ту. Серія: фізика. — 2006. — № 8. — С. 52–55.