

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Dmitrij Ševčenko

IZOVALENTIŠKAI LEGIRUOTŲ CINKO SELENIDO  
SCINTILIACINIŲ KRISTALŲ PRIEMAIŠINĖS LIUMINESCENCIJOS  
TYRIMAI

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2015

Disertacija parengta Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Puslaidininkių fizikos katedroje ir Taikomųjų mokslų institute 2010–2014 metais.

**Mokslinis vadovas** - prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

## **Padėka**

Norėčiau padėkoti mano darbo vadovui prof. Gintautui Tamulaičiui už svarią pagalbą organizuojant eksperimentinius tyrimus bei rašant mokslines publikacijas ir disertacijos rankraštį.

Taip norėčiau padėkoti:

dr. Jūriui Mickevičiui, Jonui Jurkevičiui bei Augustui Vaitkevičiui, padėjusiems atlikti eksperimentinius tyrimus;

prof. Vladimirui Gavriušiniui už pagalbą atliekant skaitinius modeliavimus bei vertingas mokslines diskusijas;

mūsų kolegoms iš Charkovo iš Scintiliacinių medžiagų instituto už bandinius bei dalį atliktų eksperimentinių tyrimų.

Atskirai norėčiau padėkoti prof. Eugenijui Gaubui ir dr. Tomui Čeponiui už svarų bendradarbiavimą gaunant ir interpretuojant *in situ* apšvitos protonais tyrimų rezultatus.

Nuoširdžiai dėkoju mano draugams, mamai ir močiutei už palaikymą ir rūpestingumą, o taip pat mano vidurinės mokyklos fizikos mokytojui Vladimirui Ovčnikovui už pasiaukojančias fizikos pamokas ir „įskiepytą“ meilę fizikos mokslui.

Šį darbą iš dalies finansavo Valstybinis studijų fondas ir Lietuvos mokslo taryba.

## Turinys

<b>Įvadas</b>	5
Publikacijų sąrašas	12
Trumpinių ir žymėjimų sąrašas	14
<b>1. Puslaidininkiniai cinko selenido scintiliatoriai</b>	15
1.1 Scintiliatoriai skirti šiuolaikinėms introskopijos ir tomografijos sistemoms	15
1.2 Krūvininkų spindulinė rekombinacija ZnSe gardelės defektuose	18
1.3. Pošvyčio sumažinimas legiruojant retaisiais žemių metalais	24
<b>2. Eksperimentų metodikos ir tyrimų objektai</b>	27
2.1. Liuminescencijos kinetikos matavimas	27
2.1.1 Laikinės skyros metodas	27
2.1.2 Dažninės skyros metodas	30
2.2 Absoliutinė kvantinė išėiga ir jos matavimas	33
2.3 Optinės sugerties ir pralaidumo spektrų matavimai	36
2.4 Liuminescencijos erdvinio pasiskirstymo matavimas konfokaliniu mikroskopu	38
2.5 Protonais sužadintos liuminescencijos <i>in situ</i> tyrimų eksperimento įranga	39
2.6. Elektronų paramagnetinio rezonanso matavimai	42
2.7. Tyrimų objektai	43
<b>3. Priemaišinė liuminescencija izovalentinėmis priemaišomis legiruotuose ZnSe kristaluose</b>	44
3.1. Izovalentinio legiravimo bei iškaitinimo įtaka ZnSe kristalų priemaišinei liuminescencijai.	45
3.1.1 Priemaišinės liuminescencijos spektrai	45
3.1.2 Optinė sugertis iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose	53
3.1.3 Iškaitinimo įtaka fotolaidumo ir fotoliuminescencijos gesimo kinetikai	55
3.2. Fotoliuminescencijos priklausomybė nuo temperatūros iškaitintuose kristaluose	58
3.2.1 „Juosta-juosta“ nepusiausvirųjų krūvininkų žadinimas	58

3.2.2 Dvipakopis nepusiausvirųjų krūvininkų žadinimas	70
3.3 Liuminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas	76
3.4 Priemaišinės liuminescencijos spektrų dinamika	79
3.5 Priemaišinės fotoliuminescencijos kinetika	84
3.6 Priemaišinės fotoliuminescencijos sužadavimo spektrų modeliavimas	87
3.7. Pagrindiniai rezultatai ir išvados.	92
<b>4. Priemaišinė liuminescencija ZnSe scintiliatoriuose kolegiruotuose retųjų žemės metalų oksidais</b>	96
4.1. Kolegiravimo retųjų žemės metalų oksidais įtaka priemaišinės liuminescencijos spektrams	97
4.2. Deguonies vaidmuo ZnSe kolegiruojant retųjų žemės metalų oksidais	101
4.2.1 Absoliutinė kvantinė išeiga deguonimi ir telūru legiruotuose kristaluose	101
4.2.2 Selektiviai žadinami spektrai deguonimi ir telūru legiruotuose kristaluose	105
4.3. Liuminescencijos kinetika kolegiruotuose ZnSe scintiliatoriuose	107
4.4. Kompleksinių defektų su izovalentinėmis struktūros priemaišomis analizė.	111
4.5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados	114
<b>5. Protonais sužadintos liuminescencijos ZnSe <i>in situ</i> tyrimas</b>	116
5.1. Apšvitinimo protonais įtaka spektrinėms ir laikinėms liuminescencijos charakteristikoms	116
5.2. Nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos ir rekombinacijos mechanizmų ypatumai žadinant liuminescenciją protonais ir šviesa.	122
5.3. Pagrindiniai rezultatai ir išvados.	129
<b>Literatūra</b>	131

## Ivadas

Cinko selenidas yra plačiatarpis puslaidininkis, kuris iki 2000-ųjų metų buvo plačiai tyrinėjamas siekiant jo pagrindu pagaminti mėlynoje spektro srityje emituojančius šviestukus. Tačiau šviestukų ilgaamžiškumo ir intensyvios priemaišinės liuminescencijos problemų iki galo išspręsti taip ir nepavyko, todėl šiuo metu mėlynųjų šviestukų nišą ZnSe visiškai užleido nitridiniams puslaidininkiams.

Tačiau yra pastebėta, kad ZnSe su intensyvia priemaišine liuminescencija pasižymi geromis scintiliacinėmis savybėmis: dideliu priemaišinės liuminescencijos našumu, labai silpnu pošvyčiu (angl. *afterglow*, lėto liuminescencijos gesimo komponentė), šiluminiu stabilumu, dideliu atsparumu jonizuojančiai spinduliotei. Priemaišinės ZnSe liuminescencijos parametrai gali būti keičiami kristalus legiruojant skirtingomis priemaišomis. Giliųjų centrų liuminescencijos našumas gali būti padidintas daugiau kaip eile kristalus legiruojant izovalentinėmis VI grupės elementų priemaišomis bei po to juos iškaitinant cinko garuose.

Tradiciniai ZnSe šeimos scintiliatoriai yra telūru legiruoti ZnSe kristalai, pasižymintys didžiausiu liuminescencijos našumu. Pastaraisiais metais jie buvo sėkmingai pritaikyti naujausiose daugiaenergėse introskopijos sistemose (angl. *multi-energy introscopy*), gaminamose Vokietijoje bei Rusijoje. Daugiaenergės introskopijos sistemos leidžia išskirti medžiagas, tarp jų ir organines, pagal jų efektinį atominį numerį, skirtingais scintiliatoriais registruojant skirtingos energijos Rentgeno spinduliuotės parametrus. Šiuo metu tokios sistemos yra taikomos bagažo ir krovinių patikrai oro uostuose, pasienio kontrolės ir krovinių sandėliavimo punktuose. Telūru legiruoto ZnSe scintiliatoriaus pasirinkimas daugiaenergei introskopijai nulėmė tai, kad šiuo metu tai yra vienas našiausių scintiliatorių „minkštojo“ Rentgeno spinduliuotės detektoriams. Daug mažiau ištyrinėti deguonimi legiruoti ZnSe kristalai turi spartų liuminescencijos atsaką, todėl juos tikimasi pritaikyti nebrangiose kompiuterinės medicininės tomografijos sistemose. Nepaisant pastaraisiais

metais kylančio susidomėjimo ZnSe scintiliatoriais, spindulinės rekombinacijos mechanizmai juose vis dar nėra aiškūs. Todėl fundamentinių spindulinės rekombinacijos mechanizmų ZnSe su kryptingai sudarytais defektais supratimas yra svarbus praktiniu požiūriu tolimesniajam šiuolaikinių naujausių introskopijos ir tomografijos sistemų techninių charakteristikų gerinimui.

## Darbo tikslas

Disertacija yra skirta priemaišinės liuminescencijos izovalentiškai legiruotuose ZnSe scintiliatoriuose tyrimams, kurių pagrindinis tikslas – detaliau suprasti priemaišinės liuminescencijos mechanizmus telūru ir deguonimi legiruotuose ZnSe scintiliaciniuose kristaluose ir susieti šių kristalų liuminescencijos našumą bei laikines charakteristikas su technologiniais auginimo ir terminio apdorojimo parametrais.

## Darbo uždaviniai

1. Įvertinti legiravimo telūru ir deguonimi bei iškaitinimo Zn garuose įtaką: (i) ZnSe kristalų priemaišinės liuminescencijos našumui ir spektrui, (ii) fotoluminescencijos ir fotosužadintųjų nepusiausvirųjų krūvininkų gesimo kinetikoms.
2. Palyginti fotoluminescencijos ypatumus nepusiausvirosius krūvininkus žadinant kristalo paviršiuje ir tūryje.
3. Įvertinti su rekombinuojančiais krūvininkais sąveikaujančių fononų energijas skirtingose priemaišinės liuminescencijos juostose ir įvertinti elektron-fononinės sąveikos stiprumą.
4. Sukurti modelį priemaišinės liuminescencijos intensyvumo priklausomybei nuo temperatūros aprašyti deguonimi legiruotame ZnSe.
5. Išmatuoti ir sumodeliuoti liuminescencijos intensyvumo gesimo kinetikas telūru ir deguonimi legiruotuose ZnSe kristaluose.
6. Optinės spektroskopijos metodais charakterizuoti retaisiais žemės oksidais kolegiruotų ZnSe scintiliacinių kristalų priemaišinės liuminescencijos spektrus bei gesimo kinetikas.
7. Įvertinti deguonies ir retųjų žemių elementų įtaką, izovalentiškai legiruotus kristalus kolegiruojant retųjų žemės metalų oksidais.
8. Remiantis protonais švitinamo įprastinio ZnSe(Te) scintiliatoriaus priemaišinės liuminescencijos bei nepusiausvirinių krūvininkų gesimo kinetikų *in situ* tyrimais- įvertinti radiacinių defektų generavimo spartą



bei rekombinacijos mechanizmų ypatumus, krūvininkų poras žadinant protonais ir šviesa.

9. Įvertinti ribinius protonų įtėkius, virš kurių prasideda ZnSe(Te) kristalo scintiliacinių parametrų degradacija.

## **Darbo naujumas**

Izovalentiškai legiruoti ZnSe scintiliaciniai kristalai yra našūs „minkštosios“ Rentgeno spinduliuotės detektoriai, naudojami pramoninės introskopijos sistemose. Taip juos tikimasi pritaikyti ir medicininės tomografijos sistemose. Tačiau nepaisant augančio susidomėjimo ZnSe scintiliatoriais, spindulinės rekombinacijos mechanizmai juose yra mažai ištyrinėti ir nėra pakankamai aiškūs. Todėl šis darbas skirtas išaiškinti kai kuriuos pagrindinius giliųjų centrų liuminescencijos aspektus ZnSe scintiliatoriuose. Tai leido geriau suprasti ZnSe scintiliatorių darbinį parametrų sąryšį su izovalentinių priemaišų savybėmis ir kristalų augimo sąlygomis.

Taikant įvairias optinės spektroskopijos metodikas (fotoluminescencijos, fotoluminescencijos su laikine skyra, optinės sugerties, absoliutinės kvantinės išeigos, liuminescencijos žadinimo spektrų, liuminescencijos su erdvine skyra, liuminescencijos gesimo kinetikų su fazine skyra, *in situ* tyrimai švitinant protonais) yra atskleisti spindulinės rekombinacijos mechanizmų skirtumai telūru ir deguonimi legiruotuose scintiliaciniuose kristaluose:

- Atliktas fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros skaitinis modeliavimas bei pasiūlytas krūvininkų rekombinacijos modelis ZnSe(O,Al) ir ZnSe(Te) kristaluose; įvertinta priemaišinės liuminescencijos juostų fononų energijos, elektron-fononinės sąveikos stiprumas centrui pereinant iš sužadintos į pagrindinę būseną skirtinguose izovalentiškai legiruotuose kristaluose;

atliktas liuminescencijos gesimo kinetikų skaitinis modeliavimas, remiantis donorų ir akceptorinių porų rekombinacijos modeliu.

- Pademonstruota, kad retųjų žemės metalų oksidais kolegiruotuose ZnSe kristaluose esminę įtaka priemaišinės liuminescencijos parametrų daro deguonis, o ne retųjų žemės metalų jonai, kaip buvo manyta anksčiau; identifikuoti veiksniai, ribojantys deguonimi legiruojamų kristalų liuminescencijos našumą, bei paaiškintas našumo sumažėjimas retųjų žemės metalų oksidais kolegiruotuose ZnSe(Te) scintiliatoriuose; išaiškinta absoliutinės kvantinės išeigos priklausomybės nuo žadinančiojo fotono energijos esant silpnam liuminescencijos sužadavimo lygiui.
- Atlikti pirmieji nereliatyvistiniais protonais švitinamo ZnSe(Te) scintiliatoriaus liuminescencijos *in situ* tyrimai, esant skirtingiems protonų įtėkiams.

### **Ginamieji teiginiai**

1. ZnSe(O,Al) scintiliacinių kristalų, kaip ir ZnSe(Te) scintiliatorių, priemaišinė liuminescencija atsiranda dėl spindulinės rekombinacijos donorų ir akceptorinių porose. Legiruojant deguonimi į lydalą įterpiant aliuminio oksidą įmanoma pasiekti, kad optiškai aktyviųjų donorų ir akceptorinių porų tankis ZnSe(O,Al) kristaluose būtų eile didesnis nei šiuo metu praktikoje naudojamame scintiliaciniame ZnSe(Te) kristale.
2. ZnSe(Te) ir ZnSe(O) scintiliatorius auginant iš lydalo su retųjų žemių elementų oksidais, deguonis turi didesnę įtaką liuminescencijos našumui ir gesimo spartai nei retųjų žemių elementai.
3. ZnSe(Te) scintiliacinių kristalų kolegiravimas retųjų žemių elementais į lydalą įterpiant jų oksidus, padidina nespindulinės rekombinacijos spartą ir dalį nepusiausvyrųjų krūvininkų, kuriems rekombinuojant

susidaro termiškai mažiau stabili trumpabangė priemaišinės liuminescencijos juosta. Tai sumažina šių scintiliatorių pošvytį.

4. Įprastinis ZnSe(Te) scintiliatorius gali efektyviai registruoti nereliatyvistinius ( $<1.6$  MeV) protonus, esant mažesniajam nei  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup> protonų įtėkiui. Protonų įtėkiui viršijus  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, liuminescencijos efektyvumas sparčiai ir neatstatomai mažėja, tiek dėl laisvųjų krūvininkų gyvavimo trukmės mažėjimo, tiek dėl spindulinės rekombinacijos centrų radiacinio pažeidimo.

### **Disertacijos planas**

Disertacija yra sudaryta iš penkių skyrių. Kiekvieno skyriaus pabaigoje yra pateikiamos apibendrintos išvados.

Pirmajame skyriuje yra pateikiama ZnSe scintiliatorių parametrų ir įvairių priemaišų sąlygotų spindulinės rekombinacijos mechanizmų apžvalga.

Antrajame skyriuje yra pateikiamas darbe naudojamų optinės spektroskopijos bei *in situ* protonais žadinamos liuminescencijos tyrimų eksperimentų metodikų ir įrangos aprašymas.

Trečiajame skyriuje yra pateikiama priemaišinės liuminescencijos spektrų palyginamoji analizė įvairiuose izovalentiškai iškaitintuose ir neiškaitintuose ZnSe monokristaluose. Pateikiami iškaitintų ZnSe(Te), ZnSe(O), ZnSe(O,Al) ir ZnSe kristalų priemaišinės liuminescencijos spektrų temperatūrinės priklausomybės tyrimai liuminescenciją žadinant kristalų paviršiuje bei tūryje. Įvertinamos donorų ir akceptorų šiluminės jonizacijos energijos, fononų energijos bei vidutinis emituojamų fononų skaičius, rekombinacijos centrui relaksuojant iš sužadintos į pagrindinę būseną. Aptariami priemaišinės liuminescencijos juostų intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros bei gesimo kinetikų skaitinių modeliavimų rezultatai.

Ketvirtajame skyriuje yra aptariami kolegiravimo retųjų žemės metalų oksidais, skirto sumažinti pošvytį ZnSe scintiliatoriuose, tyrimų rezultatai. Pateikiami gesimo kinetikų modeliavimo rezultatai esant stipriajam (su laikine

skyra) ir silpnajam žadinimui (su fazine skyra), absoliutinės kvantinės išeigos priklausomybės nuo žadinančiojo fotono energijos tyrimai. Identifikuojamos priežastys, nulemiančios kolegruotų ZnSe(Te) scintiliatorių našumo sumažėjimą. Įvertinti deguonies ir telūro sąlygotų defektų efektingai krūviai.

Penktas skyrius yra skirtas protonais švitinamo įprastinio ZnSe(Te) scintiliatoriaus priemaišinės liuminescencijos *in situ* tyrimams. Pateikiami protonais sužadintos liuminescencijos spektrų ir laisvųjų krūvininkų gesimo kinetikų tyrimų rezultatai, esant skirtingiems protonų įtėkams. Įvertinama radiacinių defektų generavimo sparta, aptariamoms rekombinacijos mechanizmų ypatybėms, krūvininkų poras žadinant protonais bei šviesa.

Disertacijos pabaigoje pateikiamas cituojamos literatūros sąrašas.

## **Autoriaus indėlis**

Disertacijos autorius atliko daugumą eksperimentinių tyrimų. Dalį fotoliuminescencijos matavimų keičiant temperatūrą atliko dr. Jūras Mickevičius. 5 skyriuje pateikimus eksperimentinius tyrimus atliko dr. Tomas Čėponis, vadovaujant prof. Eugenijui Gaubui. Disertacijos autorius atliko literatūros analizę, visų 3 ir 4 skyriuose pateikiamų eksperimentinių duomenų apdorojimą, analizę ir skaitinį modeliavimą.

Disertacijos autorius dalyvavo aptariant, papildant modeliniais skaičiavimais ir rengiant spaudai visas mokslines publikacijas, parašė dviejų straipsnių rankraščius bei parengė daugumą mokslinių konferencijų pranešimų, pats pristatė keturis pranešimus tarptautinėse konferencijose užsienyje ir keturis pranešimus nacionalinėse konferencijose.

## Publikacijų sąrašas

### **Straipsniai, įtraukti į disertaciją**

**S1. D. Shevchenko**, V. Gavryushin, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, Emission properties of ZnSe scintillation crystals co-doped by oxygen and aluminum, *J. Lumin.* **143** (2013) 473.

**S2. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, Luminescence in ZnSe scintillation crystals co-doped with oxygen and aluminum, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A* **2014** (2013) 14.

**S3. E. Gaubas**, T. Ceponis, A. Jasiunas, J. Pavlov, A. Tekorius, **D. Shevchenko**, K. Katrunov, V. Kovalevskij, V. Remeikis, S. Galkin and G. Tamulaitis, In situ variations of proton induced luminescence in ZnSe crystals, *J. Phys. D* **47** (2014) 265102.

### **Pranešimai konferencijose disertacijos tema:**

**K1. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, V. Ryzhikov, Photoluminescence Study of ZnSe Scintillating Crystals Doped with Isovalent Tellurium and Oxygen, Abstract of the 40th "Jaszowiec 2011" International Conference on the Physics of Semiconducting Compounds, Krynica- Zdroj, Poland, June 25- July 01, 2011.

**K2. D. Ševčenko**, J. Mickevičius, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, V. Ryzhikov, Izovalentinėmis telūro bei deguonies priemaišomis legiruotų ZnSe scintiliacinių kristalų priemaišinė fotoluminescencija, 39-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, spalio 6- 8 d., 2011.

**K3. J. Mickevičius**, D. Ševčenko, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, V. Ryzhikov, Photoluminescence of isovalently doped ZnSe crystals, 11th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Application, Giessen, Germany, September 11-16, 2011.

**K4. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, V. Ryzhikov, Influence OF Aluminum co-doping on Emission Properties of ZnSe Scintillation Crystals, International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics HEUREKA-2012, Lviv, Ukraine, April 19-22 2012.

**K5. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, K. Katrunov, Study of photoemission properties in ZnSe scintillation crystals

co-doped by aluminium, 14<sup>th</sup> International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2012.

**K6. D. Ševčenko**, P. Cicėnas, T. Čeponis, E. Gaubas, A. Jasiūnas, V. Kalendra, J. Mickevičius, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 10- 12 d., 2013 m.

**K7. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, Study of photoluminescence kinetics in ZnSe scintillation crystals, 15th International Conference-School “Advanced Materials and Technologies”, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2013.

**K8. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, Kinetics of defect-related photoluminescence in ZnSe scintillation crystals, Advanced scintillation materials 2013, Kharkov, Ukraine, September 23-27, 2013 m.

**K9. D. Shevchenko**, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, Study of defect-related luminescence in ZnSe scintillation crystals co-doped with oxygen and aluminum, International Workshop on Radiation Imaging Detectors iWoRID 2014, Trieste, Italy, June 23-27, 2014.

## Trumpinių ir žymėjimų sąrašas

- CBM – laidumo juostos minimumo (*Conduction Band Minima*);
- CW – nuostovaus veikimo (*Continuous-Wave* );
- DAP – donorių ir akceptorių poros (*Donor-Acceptor Pairs*);
- EPI – elektron-fononinė sąveika (*Electron-Phonon Interaction*)
- FL – fotoluminescencija;
- FWHM – pusplotis (*Full Width at Half Maximum*);
- HE – trumpabangė (~2,1 eV) priemaišinės liuminescencijos juosta (*High – Energy*);
- KT – kompiuterinė tomografija,
- LE – ilgabangė (~1,9 eV) priemaišinės liuminescencijos juosta (*Low – Energy*);
- MW-PC – mikrobangomis zonuojamas fotolaidumas (*Microwave-Probed Photoconductivity*);
- QY – absoliutinė kvantinė išeiga (*Absolute Quantum Yield* );
- RL – rentgenoluminescencija;
- TRPL – fotoluminescencijos su laikine skyra metodas (*Time-Resolved Photoluminescence*);
- VBM – valentinės juostos maksimumas (*Valence Band Maxima*);

## 1. Puslaidininkiniai cinko selenido scintiliatoriai

### 1.1. Scintiliatoriai skirti šiuolaikinėms introskopijos ir tomografijos sistemoms.

Šiuolaikinė skaitmeninė radiografija ir medicininė Rentgeno tomografija leidžia greitai ir efektyviai diagnozuoti onkologinius bei kitus organizmo susirgimus. Pastarąjį dešimtmetį medicininėje Rentgeno tomografijoje pereinama nuo įprastinio monoenerginio Rentgeno spinduliuotės pluoštelio diagnostikos, prie daugiaenergės tomografijos metodų, leidžiančių praplėsti ligų diagnozavimo galimybes. Paprasčiausia daugiaenergės tomografijos realizacija – dviejų skirtingų energijų Rentgeno pluoštelio tomografija (toliau sutrumpintai bus vadinama dvienerge tomografija). Dvienergės tomografijos metodas leidžia atskirti giminingas organines medžiagas [1,2] pagal jų efektinį atominį numerį  $Z_{eff}$ , pvz., atskirti ir diagnozuoti kaulų ir kaulo audinių susirgimus ir t.t. Organinių junginių efektinis atominis numeris yra palyginus mažas  $Z_{eff} < 10$ , tuo tarpu metalų ir neorganinių junginių  $Z_{eff} > 20$ . Organinių medžiagų atpažinimas pagal efektinį atominį numerį leistų naudojantis neinvaziniais metodais efektyviai paskirti gydymo kursą ankstyvajame onkologinių, aterosklerozės, osteoporozės ir kitų lygų etape, kuomet organizmo fizinių parametrų pokyčiai neviršija 15-20%. Medžiagų atskyrimas pagal jų efektinį atominį numerį taip pat yra aktualus ir kitose srityse, tokiose kaip mineralinių medžiagų analizė kalnakasyboje, medžiagų geologiniai tyrimai, radioaktyviųjų medžiagų stebėjimas bei kontrolė ir kita [3,4]. Svarbus šių problemų sprendimo etapas yra tinkamų mažos bei didelės energijos scintiliacinių kristalų parinkimas dvienergiams Rentgeno tomografų detektoriams. Įprastiniuose tomografuose mažų energijų Rentgeno spindulių detektoriaus funkciją dažniausiai atlieka keraminis gadolinio oksisulfido ( $Gd_2O_2S$ ) scintiliacinis kristalas, o scintiliatorius didelės energijos kvantams dažniausiai yra naudojamas CsI(Tl) kristalas [5]. Teoriškai yra nustatyta, kad dvienergėse tomografijos sistemose, naudojant didelės ir mažos energijos



scintiliacinius kristalus su ženkliai besiskiriančiais medžiagos tankiais ir efektiniais atominiu skaičiumi, detektoriaus skyra pagal medžiagos atominį numerį gali siekti 5-10% [6].

Pagrindinių pramonėje naudojamų scintiliacinių kristalų parametrai yra surašyti 1.1.1 lentelėje.

<b>1.1.1 lentelė.</b> Įvairių pramonėje naudojamų scintiliatorių parametų palyginimas				
Parametras	Scintiliatorius			
	ZnSe(O)/ ZnSe(Te)	CsI(Tl)	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S(Tb)	CdWO <sub>4</sub>
Absoliutinė šviesos išeiga (fotonų/MeV, @662 keV)	50000-80000	55000	60000	20000
Tankis (g/cm <sup>3</sup> )	5,27	4,51	7,34	7,9
Efektinis atominis numeris ( $Z_{eff}$ )	33	54	59,5	66
Liuminescencijos juostos smailė (eV)	2,032/1,937	2,254	2,254	2,504
Priemaišinės liuminescencijos sugerties koeficientas (cm <sup>-1</sup> )	0,1-0,2	<0,05	0,3-0,5	0,02-0,05
Liumin. gesimo trukmė (μs)	1-7/30-100	1	600	5
Spektrinio suderinamumo su Si fotodiodu koeficientas	0,92	0,75	0,5	0,35
Radiacinis atsparumas (rad)	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>5</sup>
Pošvytis (po 3-5 ms)	<0,01%	>1%	<0,01%	<0,1%

Iš lentelėje pateiktų skirtingų scintiliacinių kristalų parametų palyginimo matyti, kad ZnSe scintiliatoriuose šviesos išeiga yra iki 30% didesnė, pošvytis mažesnis beveik dviem eilėmis ir jo šviesos emisija geriausiai spektriškai susiderina su Si fotodetektoriumi. Daugelyje atvejų mažas  $Z_{eff}$  yra scintiliacinių kristalų trūkumas, kadangi didesnės energijos dalelės silpnai sąveikauja su medžiaga, dėl ko nepusiausvirųjų krūvininkų generavimas vyksta neefektyviai. Tačiau dvienėrgės tomografijos sistemose mažas ZnSe  $Z_{eff}$  yra privalumas, nes didelės energijos dalelės pralekia pro ZnSe praktiškai neprarasdamos energijos (reikia pastebėti, kad mažos energijos dalelės ir „minkštoji“ Rentgeno spinduliuotė ZnSe sugerama efektyviai), todėl po to jas galima efektyviai detektuoti didelės energijos scintiliaciniame kristale, kuris specialiai parenkamas su didesne  $Z_{eff}$  verte, pvz. CsI(Tl). Cinko selenido scintiliatoriai

pasižymi geru suderinamumu su Si fotodetektoriais, todėl jų poros „scintiliatorius-fotodetektorius“ efektyvumas yra didžiausias (spektrinio suderinamumo koeficientas skaičiuojamas kaip scintiliatoriaus fotoemisijos ir fotodetektoriaus spektrinio jautrio smailių spektrinių padėčių santykis).

Pramoninėse introskopijos ir tomografijos sistemose naudojamų ZnSe scintiliacinių kristalų parametrai pasižymi neįprastai dideliu atsparumu Rentgeno spinduliuotės jonizuojančiajam poveikiui. Jų scintiliaciniai parametrai praktiškai nekinta ekvivalenčios apšvitos dozę didinant iki 500 Mrad, ir 3-4 eilėmis viršija pramonėje plačiai naudojamo CsI(Tl) scintiliatoriaus radiacinį atsparumą [4]. Tačiau kitoje šiuo metu kuriamoje perspektyvioje KT sistemoje vietoje Rentgeno spindulių tikimasi panaudoti protonų pluoštelių [7]. Protonų pluoštelių taikymas leistų ženkliai padidinti nepažeistų ir navikinių audinių kontrastą. Įprastinėse kompiuterinės tomografijos sistemose navikinių darinių vizualizavimui reikia suleisti dedelio atominio numerio kontrastinę medžiagą, kuri yra akumuliuojama ne visų tipų navikuose. Protonų pluoštelių detekcijai „protoninėse“ KT sistemose planuojama panaudoti neorganinius kietakūnius scintiliacinius detektorius, todėl ZnSe scintiliaciniai kristalai galėtų pretenduoti į šį nišinį taikymą. Kita vertus, protonų ir Rentgeno spinduliuotės sąveikos su medžiaga mechanizmai turi ženklių skirtumų, o protonų įtaką ZnSe scintiliaciniams parametrams praktiškai nėra ištirinėta, kas riboja jo potencialių pritaikymų lauką.

Bendruoju atveju, pagrindiniai gerų scintiliacinių kristalų, skirtų naudoti medicininės Rentgeno tomografijos, багаžo/krovinių introskopijos ir saugos sistemose, parametrai turėtų būti tokie:

1. maksimaliai didelė šviesos išeiga, 50000-60000 fotonų/MeV ir daugiau
2. spartesnis liuminescencijos gesimas, trunkantis  $\sim 1 \mu\text{s}$  ir mažiau,
3. liuminescencijos pošvytis neturi viršyti 0,01 % (detaliau apie pošvytį bus kalbama 1.3 skyrelyje),
4. emisijos spektras turi būti regimojoje optinio spektro srityje, kuo arčiau raudonojo spektro krašto,
5. kristalo auginimo technologija turi būti paprasta ir pigi,

6. šiluminis scintiliacinių parametų stabilumas plačiame temperatūrų intervale ir atsparumas jonizuojančiosios spinduliuotės sukėlimai radiolizei,
7. liuminescencijos atsako tiesiškumas (sugeneruotų krūvininkų porų skaičius, atitinkamai ir liuminescencijos intensyvumas, turi būti tiesiai proporcingas dalelės energijai),
8. didelė energijos skyra, siekianti 3-4 % (energijos skyra yra lygi energijos pusplėčio ir smailės santykiui ( $\Delta E/E_{max}$ ), ir išreiškiama procentais).

## 1.2 Krūvininkų spindulinė rekombinacija ZnSe gardelės defektuose

Giliųjų centrų liuminescencija legiruotuose ZnSe kristaluose susideda mažiausiai iš dviejų glaudžiai persiklojančių liuminescencijos juostų, atsirandančių dėl krūvininkų rekombinacijos skirtingose gardelės defektuose [8,9,10]. Didesnės fotonų energijos liuminescencijos juostos, toliau tekste sutrumpintai žymima HE (*high-energy*), smailė yra nuo 2 eV [11] iki 2.15 eV [12]. Ši juosta atsiranda dėl krūvininkų rekombinacijos donorų ir akceptorijų porose (DAP) [10,11,13] ir literatūroje dažnai vadinama „*self-activated*“ arba tiesiog SA liuminescencijos juosta. Fotoliuminescencijos ir optiškai detektuojamo elektronų paramagnetinio rezonanso (ODMR) tyrimai parodė, kad DA poros atsakingos už HE juostą susideda iš seklaus (0,03 eV žemiau laidumo juostos minimumo (CBM) [7,12]) arba iš giliojo (0,1 eV [14] arba 0,37 eV [7]) donoro ir gilaus akceptoriaus, kurio lygmuo yra 0,4 eV [7,13] arba 0,6 eV [8,12,15] aukščiau valentinės juostos maksimumo (VBM). Skirtingi tyrimai leidžia daryti prielaidą, kad HE liuminescencijos juosta atsiranda dėl krūvininkų spindulinės rekombinacijos taip vadinamuose A-tipo kompleksiniuose defektuose, kuriuos sudaro cinko vakansija bei donorinio tipo priemaiša  $\{V_{Zn}^- + D^+\}^0$  [10,12]. Mažesnės fotonų energijos liuminescencijos juostos smailė yra ties 1,95 eV skystojo helio [7,8,9,11] ir ties 1,92 eV kambario temperatūroje [8,11]. Sutrumpintai toliau ji bus žymima LE (*low-*

*energy*). Ankstesniuose darbuose LE juosta buvo dažnai vadinama “*copper – red*” arba tiesiog Cu – R juosta, kadangi dažnai pasireikšdavo variu legiruotuose ZnSe kristaluose. Tačiau ji taip pat yra aptinkama kristaluose su nereikšminga vario koncentracija. Optinės spektroskopijos [8,10,14] ir ODMR [16,17,18] tyrimai rodo, kad LE juosta yra formuojama fotonų, emituojamų DA porose. LE juostą formuojančioje DA poroje akceptorius yra stipriau lokalizuotas, o jo energijos lygmuo skirtinguose kristaluose yra nuo 0,60 iki 0,75 eV aukščiau valentinės juostos maksimumo [8,9,14,15,16,19]. Skirtinguose tyrimuose publikuojama LE juostos donoro jonizacijos energija, kristaluose su skirtingomis priemaišomis, skiriasi eile ir yra intervale nuo 0.03 iki 0.37 eV žemiau laidumo juostos minimumo [8,11,13,14,19,20]. Ilgabangė LE juosta stipriai pasireiškia izovalentiškai telūru [11,21,22,23] ar deguonimi [24,25,26] legiruotame ZnSe, ir/arba Zn garų atmosferoje iškaitintuose ZnSe kristaluose [13,20]. Kambario temperatūroje HE liuminescencijos juosta yra termiškai gesinama, todėl spektruose kambario temperatūroje dominuoja LE juosta [27]. Abiejų LE ir HE juostų spektrinės padėtys skirtingai legiruotuose kristaluose yra pateiktos 1.2.1 lentelėje.

Abi LE ir HE juostos yra registruojamos įvairiomis priemaišomis legiruotuose ZnSe kristaluose. Giliųjų centrų liuminescenciją sustiprina II-VI puslaidininkių legiravimas izovalentinėmis priemaišomis: ZnSe(Te), CdS(Te) [28,29,30]. Nors izovalentinės priemaišos (Te, O, S) ir seleno valentingumai sutampa, tačiau skiriasi jų jonizacijos energijos, elektroneigiamumai, ryšių su gardelės kaimyniniais atomais joniškumo laipsnis ir joniniai bei kovalentiniai spinduliai. Izovalentines priemaišas pagal sąveikos su gardelę pobūdį galima suskirstyti į du tipus. Pirmojo tipo priemaišos draustiniame tarpe formuoja pavienius lokalius lygmenis, kuriuose krūvininkai gali rekombinuoti tiek spinduliniu, tiek nespinduliniu būdu. Antrojo tipo priemaišos formuoja būsenų zonas puslaidininkio draustiniame tarpe (kietuosius tirpalus) [31].

**1.2.1 lentelė.** Įvairiomis priemaišomis legiruotų ZnSe giliųjų centrų LE ir HE liuminescencijos juostų spektrinės padėtys skirtingose temperatūrose.

Kristalas*	HE (eV)	LE (eV)	Temperatūra	Šaltinis
ZnSe(Cr)	2,16		4.2 K	[32]
ZnSe(Te):Zn	2,25	1,94-1,92	6-300K	[8]
ZnSe(P)		2,03	7 K	[33]
ZnSe	2,35	1,95	5-9 K	[34]
ZnSe	2,19		10 K	[35]
ZnSe:Vacuum	2,32	2,00		
ZnSe(Cu)	2,27	1,96	85 K	[7]
ZnSe	2,33	1,95	86K	[36]
ZnSe(O)	2,14	1,97	77 K	[37]
ZnSe(Ag)	2,23	1,94	77 K	[38]
ZnSe(N)	--	1,97	77 K	
ZnSe(Au)	2,01-2,08		5-300K	[39]
ZnSe	2,27-2,1	2,0 (12 K)	12-293 K	[40]
ZnSe(Cl)	2,07-2,11	--	15-293K	[41]
ZnSe(As), ZnSe(Sb), ZnSe(Bi)	--	1,98	300 K	[42]
ZnSe(As)	2,21	--		[43]
ZnSe(Ag)	2,21	--		[35]
ZnSe	--	1,95		[9]
ZnSe(Cu(O))	2,25	1,94-2,07		[44]
ZnSe(As)	2,16	--		[45]
ZnSe(O)	2,066			[23]
ZnSe(O):Zn	2,083			
ZnSe(Te):Zn		1,94		[46]
ZnSe(Te)		1,97		
ZnSe(Te):Zn		1,94		[47]
ZnSe(Te,O):Zn		2,03		
ZnSe(Te):Zn		1,92		
ZnSe(Te):Vacuum		2,06		[11]
ZnSe(Te)		2,06		

\*kristalų iškaitinimo sąlygos nurodytos po dvitaškio, pvz. ZnSe(Te):Zn.

### Telūro vaidmuo

Įprastiniuose ZnSe(Te) scintiliatoriuose optimali telūro koncentracija siekia ~1 % pagal masę, t.y.  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , iš kurių giliuosius centrus formuojančių izoliuotų  $\text{Te}_{\text{Se}}$  atomų koncentracija neviršija 0,1 %. Didesnioji dalis Te atomų

sudaro kietąjį tirpalą, dvigubus  $Te_{n \geq 2}$  ir trigubus  $Te_{n \geq 3}$  klasterius, arba yra akumuliuojama ZnSe gardelės dislokacijose [48,49]. Telūro dvigubi klasteriai,  $Te_{n \geq 2}$ , yra charakteringi kristalams su mažesne nei 2 % Te koncentracija, o charakteringas  $Te_{n \geq 2}$  požymis yra 2,61 eV liuminescencijos juostos pasireiškimas žemų temperatūrų liuminescencijos spektruose, tuo tarpu 2,50 eV juosta yra siejama su trigubais  $Te_{n \geq 3}$  klasteriais [49]. Abu  $Te_{n \geq 2}$  ir  $Te_{n \geq 3}$  klasteriai atlieka eksitonų prilipimo centrų funkciją, dėl ko telūru legiruotuose ZnSe kristaluose pasireiškia intensyvi kraštinė liuminescencija [49]. Kraštinės liuminescencijos juostų spektrinės padėtytys su skirtinga Te koncentracija yra surašytos lentelėje 1.2.2 pagal [49] pateiktą santrauką.

**1.2.2 lentelė.** Kraštinės liuminescencijos juostų spektrinės padėtytys telūru legiruotuose ZnSe kristaluose [49].

Nuorodos numeris [49] darbe.	Mėlynoji FL juosta (eV)	Prigimtis	Žalioji FL juosta (eV)	Prigimtis	Te tankis. (%)
3	2,61-2,63	$Te_2$ klast.	2,48-2,50	$Te_3$ klast.	<2
4	2,65	$Te_2$ klast.	2,50	$Te_3$ klast.	1-2
5	2,65	$Te_1$	2,50	$Te_2$ klast.	1
17	2,67	Maži Te klast.	2,50	Maži Te klast.	1
6	2,67	$Te_1$	2,48	$Te_{n \geq 2}$ klast.	10-40
7	2,65	$Te_1$	--	--	1
12	2,65	$Te_{n \geq 2}$	2,45	$Te_2$ klast.	1-4
	2,64-2,65 <sup>(a)</sup>	$Te_2$ defektai	2,48-2,50 <sup>(b)</sup>	$Te_{n \geq 3}$ klast.	<1,8

<sup>(a)</sup> dominuoja  $\delta$ -legiruotame ZnSe(Te) (vienas periodiškai atsikartojantis Te  $\delta$  sluoksnis)

<sup>(b)</sup> dominuoja  $\delta^3$ -legiruotame ZnSe(Te) (periodiškai atsikartojanti trijų  $\delta$  Te sluoksnių, atskirtų plonu ZnSe mono sluoksniu, struktūra)

Praktinio ZnSe scintiliatorių taikymo požiūriu svarbūs yra termiškai stabilios LE juostos parametrai. Manoma, kad ZnSe(Te) kristaluose LE juosta nulemia krūvininkų spindulinė rekombinacija termiškai stabiliose gardelės defektuose, kuriuos suformuoja telūras  $Te_{Se}$ , cinko vakansija  $V_{Zn}$  bei donorinio tipo priemaiša D (pvz. tarpmazginis cinkas, aliuminis, arba kita technologinė

priemaiša):  $\{Te_{Se}^0 + V_{Zn}^- + D^+\}^0$  [9,12,50]. Termodinaminiai skaičiavimai [31,51] rodo, kad telūro įterpimas į gardelę skatina taškinių defektų kompleksų susidarymą artimoje Te aplinkoje:  $Te_{Se}$  dėl didesnio kovalentinio radiuso nei Se (atitinkamai, 1,4 Å ir 1,2 Å), ir mažesnio elektroneigiamumo nei Se (atitinkamai, 2,1 ir 2,4) savo artimoje aplinkoje „įtempia“ gardelę bei skatina krūvio tankio persiskirstymą artimoje aplinkoje. Dėl to pirmoje koordinacinėje sferoje esantys metalo atomai pasislenska ir tokiu būdu skatina cinko vakansijų susidarymą.

### **Deguonies vaidmuo**

Yra žinoma, kad ZnSe(Te) scintiliatorių parametrus stipriai veikia deguonies technologinės priemaišos, neišvengiamai patenkančios į kristalo tūrį auginimo metu [52,53]. Augant deguonies tankiui ZnSe(Te) kristale, LE liuminescencijos juosta, kurios smailė kambario temperatūroje yra ties 1,92 eV, slenkasi į didesniųjų energijų pusę, jos intensyvumo gesimo kinetika paspartėja, o našumas – sumažėja [54,55]. Cinko selenido legiravimas vien tik deguonimi be telūro, leidžia auginti kristalus su spartesniu atsaku, siekiančiu nuo 1 iki 7 μs. Tuo tarpu liuminescencijos intensyvumo gesimo kinetika ZnSe(Te) yra lėtesnė daugiau kaip 10 kartų ir siekia nuo 30 iki 100 μs [56,54,57,58,59]. Giliųjų centrų liuminescencijos juosta ZnSe(O) scintiliaciniuose kristaluose yra pasistūmėjusi į trumpabangę pusę, jos smailė kambario temperatūroje yra ties ~2 eV. Gardelės kompleksinių defektų susidarymo mechanizmas ZnSe(O) yra panašus kaip ir ZnSe(Te), tačiau elektroneigiamumų skirtumas tarp  $O_{Se}$  ir Se yra gerokai didesnis, atitinkamai, 3.6 ir 2.4. Kadangi deguonies elektroneigiamumas yra 50 % didesnis nei seleno, o kovalentinis spindulys yra mažesnis nei pakaitinio Se atomo, tai deguonies aplinkoje esančios elektronų būsenos yra stipriai lokalizuojamos, dėl ko gardelėje persiskirsto krūvio tankis: šalia deguonies elektronų tankis padidėja, o kaimyniniuose atomuose elektronų tankis sumažėja [29]. Taigi, deguonies įvedimas į ZnSe artimoje aplinkoje stipriai perturbuoja laidumo juostos būsenas, dėl ko laidumo juosta suskyla dvi pajuostas,  $E_+$  ir  $E_-$ , t.y. įvyksta juostų antisankirta (*band anticrossing*).  $E_+$  pajuostės energija yra

didesnė, o E. mažesnė nei neperturbuoto puslaidininkio laidumo juostos energija [60,61,62,63]. Todėl galima manyti, kad krūvininkai ZnSe(O) į tuos pačius lygmenis kaip ZnSe(Te) gali rekombinuoti iš skirtingų pajuosčių [61,64]. Panašiai kaip ir deguonis, telūras taip pat galėtų perturbuoti būsenas valentinėje juostoje, kadangi jo valentingumas yra ~13% mažesnis nei Se, dėl ko Te artimoje aplinkoje turėtų būti lokalizuojamos skylės.

Cinko slenido legiravimas izovalentinėmis priemaišomis perturbuoja būsenas valentinėje arba laidumo juostoje priklausomai nuo priemaišos cheminių savybių, o taip pat skatina susidaryti kompleksinius defektus, kurie veikia kaip spindulinės rekombinacijos centrai.

Kompleksinių defektų susidarymo mechanizmas deguonimi legiruotuose kristaluose yra aiškinamas panašiai kaip ir ZnSe(Te). Tik kompleksinis defektas  $\{O_{Se}^0 + D^+ + V_{Zn}^-\}^0$  dėl didesnio deguonies elektroneigiamumo ir mažo kovalentinio/joninio spindulio yra skirtingai sukonfigūruotas ( $O_{Se}$  pritraukia donorinę priemaišą  $D^+$  ir atstumia cinko vakansiją  $V_{Zn}^-$ ) [54,64].

Deguonis pakeičia ZnSe optines savybes. Didinant deguonies tankį, ZnSe draustinis tarpas sparčiai mažėja dėl didelio išlinkio parametro (*bowing parameter*), kuris trigubo junginio ZnSe-ZnO sistemai yra lygus 8,4 eV [65,66]. Antra vertus, iš fotoluminescencijos spektrų eksperimentiškai buvo nustatyta, kad deguonis ZnSe gali formuoti seklyjį akceptorinį lygmenį, kurio šiluminės jonizacijos energija yra lygi  $E_a = 80$  meV [67,68]. Šis lygmuo taip pat numatytas teoriškai [69]. Verta pastebėti, kad šio deguonies sąlygoto seklaus akceptorinio lygmens padėtis juostos atžvilgiu yra seklesnė nei teoriškai apskaičiuota ZnSe naudojant *Baldeschi-Lipari* artinį vandeniliškojo tipo akceptoriams (ZnSe  $E_a = 110,1$  meV) [70].

Darbe [71] atlikti deguonies ir argono jonų implantacijos tyrimai parodė, kad deguonies implantavimas įtakoja priemaišinės liuminescencijos spektrus. Darbe [71] parodyta, kad HE juosta pasireiškia tik deguonimi legiruotuose kristaluose, tuo tarpu ZnSe su argonu implantuotais jonais, HE juosta



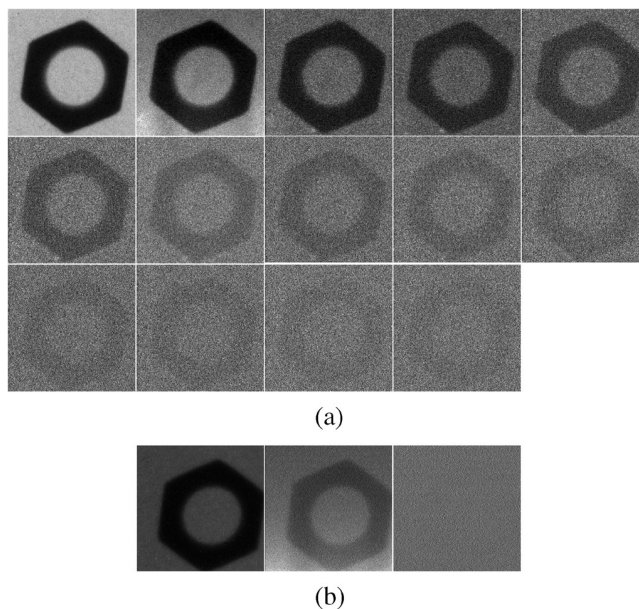
nepasireiškia. Todėl manytina, kad HE juosta yra nulemta spindulinės rekombinacijos deguonies sąlygotuose spindulinės rekombinacijos centruose.

Technologiniu požiūriu, cinko selenido legiravimas deguonimi yra komplikuoatas dėl deguonies didelio cheminio aktyvumo. Deguonies įterpimas į ZnSe cinko oksido pavidalu, pastarąjį auginimo metu dedant į ZnSe lydalą yra sunkiai realizuojamas, kadangi ZnO silpnai tirpsta ZnSe. Nustatyta, kad ZnSe(ZnO) kristalų gardelėje deguonis kaupiasi mikroblokuose, gardelėje formuojančiuose ZnO klasterius. Tokių ZnO klasterių tankis viršija  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  [54,55], o ZnSe(ZnO) kristalai pasižymi prastomis scintiliacinėmis savybėmis. Tolygiai įterpti degunį į ZnSe gardelę ir išauginti spartųjį ZnSe(O) scintiliatorių su geromis scintiliacinėmis savybėmis galima pritaikius taip vadinamąją mechaninės aktyvacijos metodiką [54,55]. Deguonies jonų mechaninė aktyvacija/implantacija yra atliekama žaliavinę ZnSe medžiagą, dažniausiai- polikristalinį ZnSe, skaldant deguonimi prisotintoje atmosferoje. Tokiu būdu deguonimi prisotinti ZnSe milteliai po to yra iš naujo perlydomi į monokristalinį ZnSe(O). Skaldant kristalus deguonies jonų prisotintoje atmosferoje, kristalo gardelės trūkių riboje atsiranda stiprūs (iki  $10^{10} \text{ V/cm}$ ) elektriniai laukai, kurie ir skatina deguonies jonų ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2$  ir t.t.) implantaciją į ZnSe gardelę [54]. Technologiškai paprastesnis ir patogesnis deguonies įterpimo būdas, leidžiantis tolygiai kristalo tūryje pasiskirstyti deguoniui ir išvengi ZnO mikroklasterių susidarymo, yra ZnSe legiravimas aliuminio oksidu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jį dedant į ZnSe lydalą kristalo auginimo metu. Deguonimi ir aliuminiu legiruoti ZnSe kristalai, ZnSe(O,Al), kaip ir ZnSe(O) scintiliatoriai, pasižymi sparčiu liuminescencijos gesimu (1-5  $\mu\text{s}$ ) bei intensyvia priemaišine liuminescencija, todėl gali būti taikomi jonizuojančiosios spinduliuotės detektavimui [27,72]

### **1.3. Pošvyčio sumažinimas legiruojant retaisiais žemių metalais**

Liuminescencijos pošvytis yra svarbi scintiliatoriaus charakteristika, parodanti lėtųjų (milisekundinių ir ilgesniųjų) liuminescencijos komponentų

santykinių svorį bendrajame gesime. Liuminescencijos pošvytis praktiniuose taikymuose sparčiose tomografijos bei introskopijos sistemose yra nepageidaujamas, nes padidina foninį triukšmą, sumažina prietaisu registruojamų signalų dinaminį diapazoną, sukelia šviesos blyksnių samplaiką (kaupinimą), dėl ko prastėja scintiliacinio detektoriaus laikinės charakteristikos ir kiti parametrai [73,74]. Paveiksle 1.2.1 pateikta rentgenograma, daryta tradiciniu pramoniniu CsI(Tl) scintiliatoriumi (a), kurio pošvytis įprastai viršija 1% po 20 ms, ir ZnSe(Te) scintiliatoriumi (b), kuris praktiškai neturi pošvyčio [73]. Iš pateiktos rentgenogramos matyti, kad nutraukus žadinimą, vaizdas sistemoje su ZnSe(Te) staigiai nugęsta. Tuo tarpu registravimo sistema su CsI(Tl) scintiliatoriumi yra gerokai inertiškesnė. Sparčiose tomografijos ir introskopijos sistemose pošvyčio mažinimas yra svarbus uždavinys.



**1.2.1 pav.** Rentgenograma, demonstruojanti scintiliatoriaus pošvyčio įtaką sistemos greitaveikai, kai naudojamas įprastinis CsI(Tl) scintiliatorius su dideliu pošvyčiu (daugiau kaip 1%) (a) ir ZnSe(Te) scintiliatorius, kuriame pošvyčio beveik nėra (b). Nutraukus žadinantįjį Rentgeno spinduliuotės impulsą, sistemoje su ZnSe(Te) scintiliatoriumi pereinamasis procesas yra pastebimai greitesnis (intervalas tarp paveikslėlių yra 330  $\mu$ s (30 kadrų per sekundę)) [73]

Žinoma, kad kolegiravimas retaisiais žemės metalais efektyviai sumažina pošvytį tokiuose scintiliatoriuose kaip CsI(Tl), ZnSe(Te) ir kt. [75,76,77]. Manoma, kad pošvyčio sumažėjimas retosiomis žemėmis kolegiruotuose CsI(Tl) arba keramikiniuose  $(Y,Gd)_2O_2:Eu$  ir  $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr,Ce$  scintiliatoriuose yra susijęs su nespindulinės rekombinacijos centrų tankio padidėjimu. Per šiuos centrus elektronai rekombinuoja iš sekliųjų prilipimo centrų, kurie sąlygoja pošvytį [74,76].

Manoma, kad cinko selenido scintiliatoriuose pošvyčio mažėjimo mechanizmas yra skirtingas nei CsI(Tl),  $(Y,Gd)_2O_2:Eu$ ,  $Gd_3Ga_5O_{12}:Cr,Ce$ . Yra pademonstruota, kad pošvytis kolegiruotuose ZnSe scintiliaciniuose kristaluose praktiškai išnyksta: ZnSe(Te) kristale, kolegiruotame  $Sm_2S_3$ , pošvytis po 10 ms sudaro 0,0077 %, o ZnSe(O,Al) scintiliatoriuje, kolegiruotame  $CeO_2$ , – 00067 % [75]. Verta pastebėti, kad mažiausias pošvytis standartiniuose pramoniniuose CsI(Tl) scintiliatoriuose, kolegiruotuose iterbiu, sudaro 0,3% po 50 ms, t.y. dviem eilėmis didesnis nei ZnSe scintiliatoriuose [75,77]. Tačiau ZnSe(Te) scintiliatoriaus kolegiravimas retųjų žemės metalų junginiais ( $Sm_2O_3$ ,  $Sm_2S_3$ ,  $Ce_2O_3$ ) turi ir neigiamų pusių – priemaišinės liuminescencijos našumas jame sumažėja dukart. Tuo tarpu ZnSe(O,Al) kristalų kolegiravimas praktiškai neįtakoja jų našumo [75]. Cinko selenidą kolegiruojant retaisiais žemės elementais, laisvųjų krūvininkų tankis padidėja ir į ilgesniųjų bangų pusę pasistumia sugerties kraštas. Todėl darbe [75] pošvyčio mažėjimas yra aiškinamas tuo, kad retųjų žemės metalų įterpimas eliminuoja sekliuosius lygmenis, apie ką byloja ir elektronų koncentracijos padidėjimas.

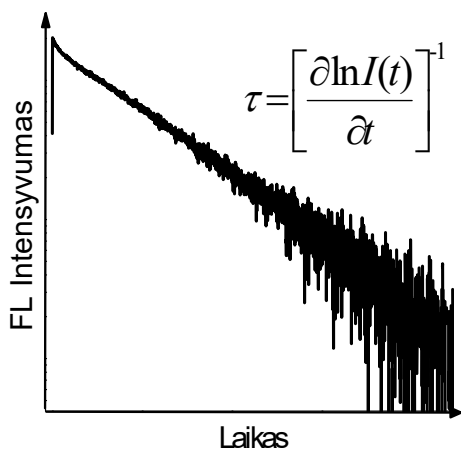
Retųjų žemės metalų įtaka priemaišinės liuminescencijos spektrams ZnSe nėra plačiai ir visapusiškai ištyrinėta. Yra nustatyta, kad didėjant retųjų žemės metalų tankiui ZnSe nuo 0 iki 8 at% pagal masę, HE liuminescencijos juosta, kurios smailė yra ties 2,274 eV (545 nm) stumiasi į ilgabangę spektro pusę, o retųjų žemės metalų tankiui pasiekus 8%, jos smailė pasistumia iki 1,952 eV (635 nm), t.y. apytiksliai į tą spektro vietą, kurioje stebima LE juosta [78]. Įvairios retųjų žemės jonų sąlygotos defektų struktūros buvo aptartos darbuose [79,80].

## 2. Eksperimento metodikos ir tyrimų objektai

### 2.1. Liuminescencijos kinetikos matavimas

Liuminescencijos intensyvumo gesimo kinetika  $I(t)$  tyrinėjamoje medžiagoje priklauso nuo medžiagos savybių, sužadavimo sąlygų, bei krūvininkų rekombinacijos ir relaksacijos mechanizmų. Kai krūvininkai rekombinuoja pastovia sparta, liuminescencijos intensyvumo gesimas aprašomas monoeksponentiniu dėsniu  $I(t) = I_0 \exp[-t/\tau]$ , kur  $I_0$  yra intensyvumas pradiniu laiko momentu  $t = 0$ , o  $\tau$  yra charakteringoji liuminescencijos gesimo trukmė, kuri nepriklauso nuo krūvininkų koncentracijos (trukmė, per kurią intensyvumas sumažėja  $e$  kartų laiko atskaitos atžvilgiu). Sudėtingesnius neeksponentinius krūvininkų rekombinacijos procesus galima aprašyti daugiaeksponentiniu gesimo dėsniu  $I(t) = \sum_i \alpha_i \exp[-t/\tau_i]$ . Svorinis koeficientas  $\alpha_i$  atspindi kiekvieno tiesinio rekombinacijos proceso santykinę indėlį į bendrą gesimo dėsnį.

#### 2.1.1 Laikinės skyros metodas



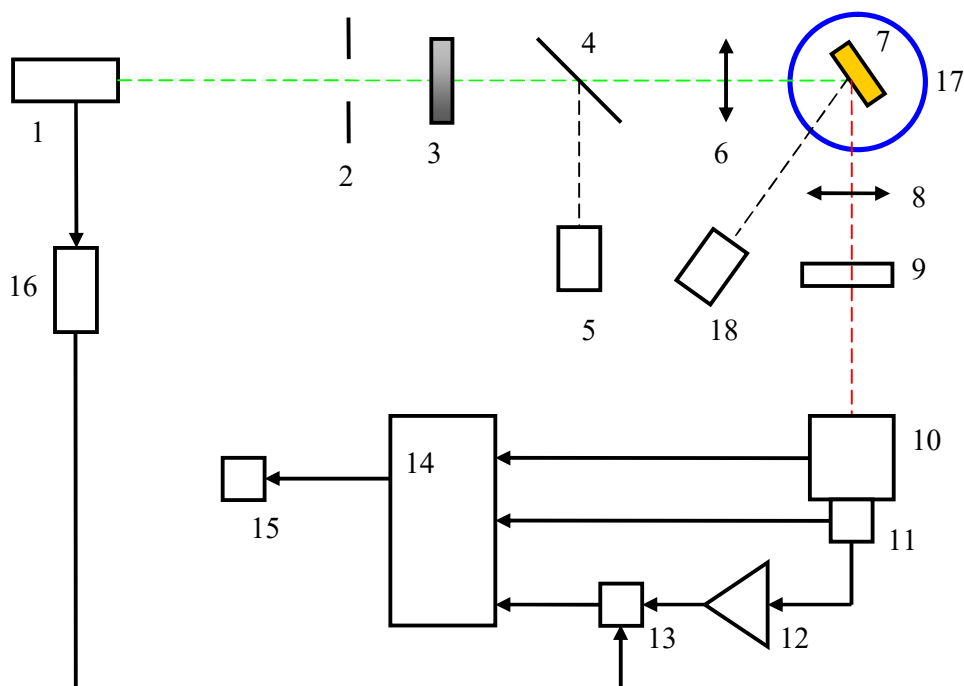
**2.1.1 pav.** Vieneksponentė liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo laiko.

žymiai didesnė nei krūvininkų gyvavimo trukmė, todėl tarp krūvininkų

Liuminescencijos gesimo kinetiką galima išmatuoti dviem iš principo skirtingais būdais. Pirmasis plačiai spektroskopijoje naudojamas metodas yra liuminescencijos gesimo kinetikos matavimas su laikine skyra. Naudojant šį metodą, nepusiausvirujų krūvininkų žadinimas gali būti kvazinuostovus arba impulsinis. Esant kvazinuostoviam žadinimo režimui, žadinančiojo impulso trukmė yra

generacijos ir rekombinacijos procesų nusistovi pusiausvyra. Impulsinio sužadino atveju, žadinančiojo impulso trukmė yra mažesnė, nei krūvininkų gyvavimo trukmė, todėl galima laikyti, kad krūvininkai sužadinami momentiška.

Liuminescencijos gesimo kinetikos matavimuose su laikine skyra liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo laiko yra stebima tiesiogiai ir taip nustatomi gesimo parametrai, pvz. charakteringoji gesimo trukmė  $\tau = [\partial \ln I(t) / \partial t]^{-1}$ . Liuminescencijos gesimo kinetikos matavimuose su laikine skyra pavyzdys yra pateiktas 2.1.1 pav. Šiame darbe naudoto liuminescencijos kinetikos matavimo su laikine skyra stendo blokinė schema yra pavaizduota 2.1.2 pav.



**2.1.2 pav.** Matavimo aparatūros su lazeriniais fotoluminescencijos žadinimo šaltiniais blokinė schema: 1 – YAG:Nd lazeris su antrosios harmonikos (532 nm) moduli; 2 – diafragma, 3 – kiuvetė su tušu intensyvumui reguliuoti, 4 – stiklo plokštelė, 5 – spinduliuotės galingumo matuoklis, 6, 8 – kvarciniai lęšiai, 7 – bandinys, 9 – mechaninė sklendė, 10 – monochromatorius, 11 – fotodaugintuvas, 12 – stiprintuvas/registravimo įrenginys (skaitmeninis *Tektronix* oscilografas), 13 – strobuojantis integratorius, 14 – valdymo įrenginys, 15 – kompiuteris, 16 – impulsų generatorius, 17 – uždaro ciklo skysto helio kriostatas, 18 – teleskopas žadinimo taško dydžiui išmatuoti.

Fotoluminescencijos sužaditimui 8 - 300 K temperatūrų intervale buvo naudojami du skirtingi žadinimo šaltiniai: i) tiesioginiam rekombinacijos centrų ir dvipakopiam nepusiausvirųjų krūvininkų sužaditimui kristalo tūryje yra naudojama impulsinės veikos YAG:Nd lazerio emisijos antroji harmonika (2,33 eV), ii) fotoluminescencijos kristalo paviršiuje žadinimui panaudota nuostovios veikos He-Cd lazerio spinduliuotė (3,81 eV). Moduluotos kokybės YAG:Nd generuoja 4 ns impulsus, kurių trukmė mažesnė, nei charakteringos matuojamos liuminescencijos gesimo trukmės. Diafragma (2) išskiria centrinę lazerio spinduliuotės pluoštelio dalį. Spinduliuotės galiai keisti nuo 500 kW/cm<sup>2</sup> iki 3 MW/cm<sup>2</sup> buvo naudojama  $\lambda/2$  plokštelė ir *Glan* prizmė (3). Žadinančiosios spinduliuotės intensyvumas yra matuojamas fotodiodu *OPHIR* PD -10 (5), į kurį patenka 10% žadinančios spinduliuotės, nukreipiamos stiklo plokštele (4). Toliau spindulys kvarciniu lęšiu (6) fokusuojamas į bandinį (7). Žadinimo taško dydis yra išmatuojamas teleskopu (18). Fotoluminescencijos signalas surenkamas kitu kvarciniu lęšiu (8) ir, praėjęs mechaninę sklendę (9), patenka į dvigubą monochromatorių *Jobin Yvon* HRD -1 (10). Signalas registruojamas fotodaugintuvu (11), o prie jo išėjimo prijungiamas skaitmeninis oscilografas gesimo kinetikoms matuoti. Monochromatorius bei fotodaugintuvo aukšta įtampa per valdymo sąsają (14) reguliuojami kompiuteriu. Uždaro ciklo skysto helio kriostatas (17) leidžia keisti bandinio temperatūrą nuo 8 iki 300 K.

Impulsiškai žadintas liuminescencijos signalas registruojamas strobuojančiuoju integratoriumi (13). Signalas į integratorių paduodamas iš stiprintuvo (12), o strobuojantis impulsas, kurio metu kaupiamas signalas, yra paduodamas iš impulsų generatoriaus (16), sinchronizuoto su lazerio impulsais. Strobuojantis integratorius detektuoja liuminescencijos signalą tik tuo metu, kai bandinis yra žadinamas lazerio impulsais, dėl ko sumažėja triukšmų įtaka. Signalas lygis strobuojančiame integratoriuje registruojamas valdymo įrenginio matavimo bloke ir fiksuojamas skaitiniu pavidalu kompiuteryje. Aparatūros įnešami spektro iškraipymai yra eliminuojami programiškai atliekant spektrų korekciją pagal išankstinį spektrinį kalibravimą.

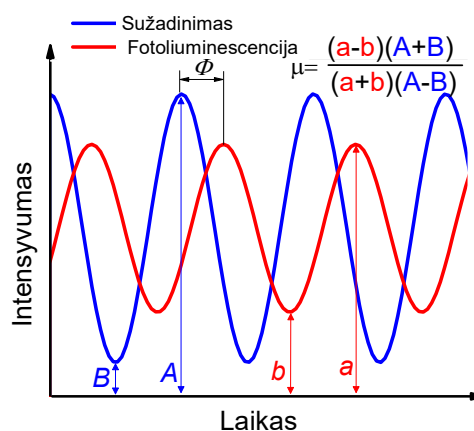
Panašus matavimo stendas buvo naudojamas FL spektroskopiniams matavimams žadinant nuostovios veikos He-Cd lazerio spinduliuote. Šiuo atveju vietoje strobuojančio integratoriaus (13) ir stiprintuvo (12) yra naudojamas pavienių fotonų skaičiavimo įrenginys. Žadinimo galios tankis šiuose eksperimentuose buvo  $\sim 1.5 \text{ W/cm}^2$ .

### 2.1.2 Dažninės skyros metodas

Dažninės skyros (*frequency domain*) liuminescencijos gesimo kinetikos matavimo metodika yra pagrįsta fazės skirtumo matavimu tarp harmoniškai moduluoto sužadinimo ir liuminescencijos signalo. Šis metodas įgalina atlikti gesimo kinetikų matavimus, esant mažam žadinančiosios spinduliuotės galios tankiui, siekiančiam keliasdešimt  $\mu\text{W/cm}^2$ . Dėl baigtinės liuminescencijos gyvavimo trukmės tarp harmoniškai moduluoto sužadinimo ir liuminescencijos signalų atsiranda fazių skirtumas, bei mažėja moduliacijos gylis. Keičiant moduliacijos dažnį nustatoma, kaip fazių postūmis ir moduliacijos gylis priklauso nuo žadinimo dažnio. Šią eksperimentiškai išmatuotą priklausomybę galima palyginti su pasirinkto gesimo dėsnio  $I(t)$

Furjė transformacija. Būdingos žadinančio ir liuminescencijos signalų laikinės priklausomybės pavaizduotos 2.1.3.1 pav.

Žadinančioji šviesa yra moduluojama cikliniu dažniu  $\omega$  su moduliacijos gyliu  $M$ . Kristalo liuminescencijos atsakas taipogi yra moduluotas tokiu pačiu dažniu, tačiau mažesniu moduliacijos gyliu  $m$ , o liuminescencijos signalo fazė vėluoja dydžiu  $\Phi$ . Liuminescencijos fazės poslinkio išraiška bendru atveju yra



**2.1.3.1 pav.** Būdingos žadinančio ir liuminescencijos signalų laikinės priklausomybės: mėlynoji kreivė – harmoniškai moduluotas žadinantis signalas, raudonoji kreivė – liuminescencijos signalas.

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{N_\omega}{D_\omega}\right). \quad (2.1.3.1)$$

Liuminescencijos signalo moduliacijos gylio dažninę priklausomybę nuo dažnio galima užrašyti taip:

$$\mu(\omega) = \frac{m}{M} = \frac{\frac{a-b}{a+b}}{\frac{A-B}{A+B}} = \sqrt{\frac{N_\omega^2 + D_\omega^2}{A+B}}. \quad (2.1.3.2)$$

Čia  $N_\omega$  ir  $D_\omega$  yra intensyvumo Furjė sinuso ir kosinuso transformacijos, kurios bendru atveju yra išreiškiamos:

$$N_\omega = \frac{\int_0^t I(t) * \sin(\omega t) dt}{\int_0^t I(t) dt} \quad \text{ir} \quad D_\omega = \frac{\int_0^t I(t) * \cos(\omega t) dt}{\int_0^t I(t) dt}. \quad (2.1.3.3)$$

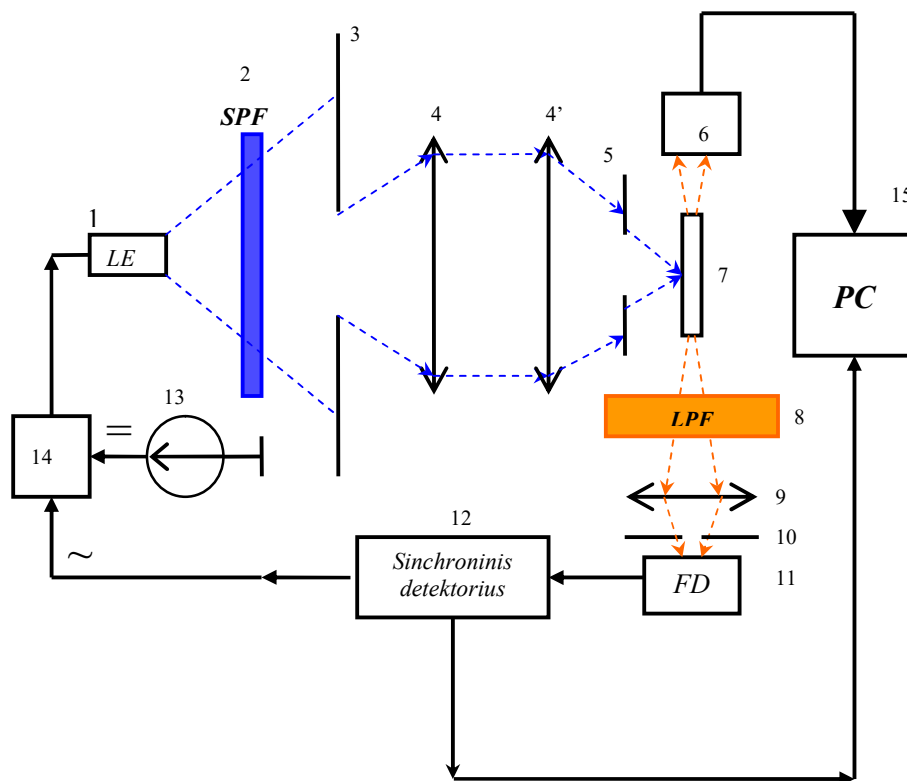
Fazės poslinkio ir moduliacijos gylio mažėjimo priklausomybės gali būti nustatomos bet kokiam gesimo dėsniai, nors ne visada tai galima padaryti analitiškai. Paprasčiausiam monoeksponentiniam gesimui fazės bei moduliacijos gylio dažninių priklausomybių analitinės išraiškos yra, atitinkamai,  $\phi(\omega) = \arctan(\omega\tau)$  ir  $\mu(\omega) = \left(\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}\right)^{-1}$ . Fazės poslinkio ir moduliacijos gylio priklausomybės turi būti matuojamos plačiame dažnių intervale, o gesimą charakterizuojantys parametrai apskaičiuojami parenkant gesimo funkciją  $I(t)$  [81].

Liuminescencijos kinetikų matavimo su dažnine skyra stendo blokinė schema yra pavaizduota 2.1.3.2 paveiksle.

Sinchroninis žemų/radijo dažnio fazinis detektorius (*lock-in amplifier*) DSP7565 turi integruotą žemų/radijo generatorių (1 Hz – 250 kHz). Signalas iš generatoriaus yra paduodamas į šviestuko maitinimo srovės moduliatorių. Moduliatorius leidžia sudėti kintamąjį signalą su nuolatine dedamąja, arba priešingai – mišrų signalą išskoti į kintamąjį ir pastoviąją dedamąsias.



Liuminescencijos sužadanimui panaudojama 2.67 eV (465 nm) bangos ilgio šviestukų emisija.



**2.1.3.2 pav.** Liuminescencijos gesimo kinetikos matavimo blokinė schema: 1 – 465 nm šviestukas; 2 – trumpabangis filtras (SS4); 3,5 – diafragmos; 4,4' – glaudžiantieji lęšiai; 6 - spektrometras *Hamamatsu C7473*; 7 – bandinys; 8 – ilgabangis filtras (OS12); 9 – glaudžiantysis lęšis; 10 – diafragma; 11 – fotodaugintuvas *Hamamatsu H6780-01*; 12 – sinchroninis detektorius *DSP7565* (1 Hz- 250 kHz); 13 – šviestuko maitinimo šaltinis *Keithley 2430*; 14 – šakotuvai; 15 – kompiuteris.

Optinių filtrų rinkinys SPF (SS4) praleidžia tik trumpabangę šviestuko emisijos dalį, o filtras LPF (OS12) neleidžia žadinančiai spinduliuotei patekti į fotodaugintuvą, tačiau praleidžia tiriamos priemaišinės liuminescencijos signalą.

Pro filtras praėjusi šviesa yra registruojama didelės spartos fotodaugintuvu *Hamamatsu H6780-01*, kurio reakcijos trukmė lygi 0,78 ns. Elektrinis signalas paduodamas iš fotodaugintuvo į sinchroninio stiprintuvo *DSP7565* pagrindinį įėjimą, kuriame yra registruojami liuminescencijos

signalu fazės ir amplitudės pokyčiai atraminio signalo atžvilgiu. Liuminescencijos spektro matavimams panaudotas spektrometras *Hamamatsu C7473*.

Reikia atkreipti dėmesį, kad aukštuose dažniuose liuminescencijos signalo moduliacijos gylis sumažėja, todėl siekiant išvengti triukšmų įtakos matavimams, matavimų įrangą reikia jungti kuo trumpesniais laidais ir naudoti kuo mažiau kontaktinių jungčių siekiant sumažinti elektrinį triukšminį foną. Maitinimo šaltinis taipogi turi būti mažatriukšmis.

## 2.2 Absoliutinė kvantinė išeiga ir jos matavimas

Liuminescencijos kvantinė išeiga charakterizuoja spindulinės rekombinacijos našumą ir lygi emituotų ir absorbuotų fotonų santykiui:

$$QY_L = \frac{N_i}{N_s}. \quad (2.2.1)$$

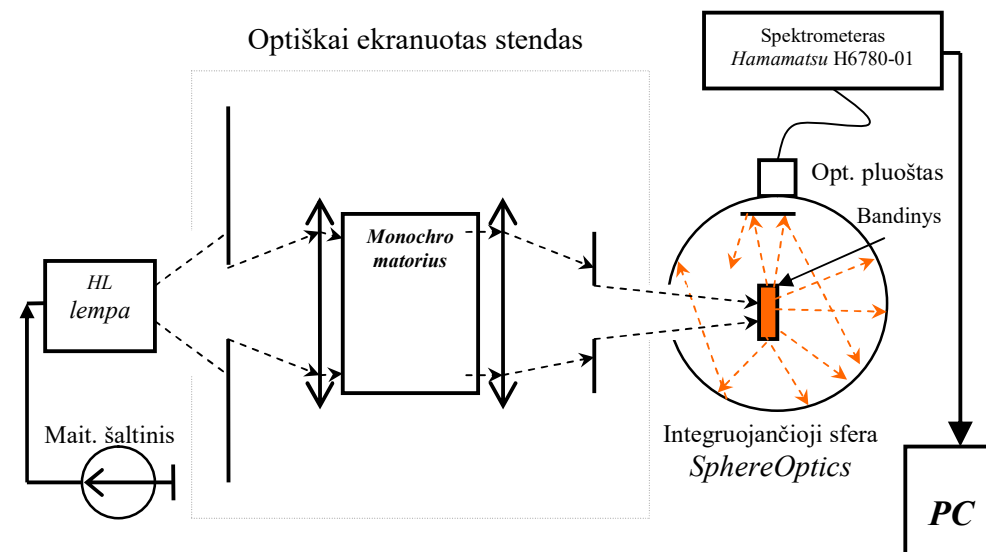
Čia  $N_i$  - išspinduliuotų, o  $N_s$  - sugertų fotonų skaičius. Kvantinė išeiga priklauso nuo spindulinės ir nespindulinės ir krūvininkų rekombinacijos spartų santykio.

Kietakūniams ir/arba plonasluoksniams bandiniams yra taikomos *absoliutinės* liuminescencijos kvantinės išeigos integruojančiąja sfera matavimo metodikos.

Absoliutinės kvantinės išeigos integruojančiąja sfera matavimo schema pavaizduota 2.2.1 pav. Integruojančioji sfera viduje yra padengta  $BaSO_4$ , kurio atspindžio koeficientas siekia ~100 % plačioje spektrinėje srityje, todėl kietakūnių bandinių liuminescencijos signalas yra homogenizuojamas. Tiriamo kristalo šviesa yra difuziškai barstoma sferos viduje ir nepriklauso nuo sklidimo kampo. Todėl per šviesolaidį į spektrometrą patekusios liuminescencijos dalis yra proporcinga suminei kristalo liuminescencijai.

Liuminescencijos signalai  $N_i$  ir  $N_s$  iš surinkimo sistemos yra siunčiami į spektrometrą, ir jame registruojami surištųjų krūvių sąsajos (CCD). Tiriamasis bandinys yra patalpinamas sferos centre ir sužadinamas pro sferos įėjimo plyšį.

Atliekami trys matavimai: a) išmatuojamas žadinančiosios spinduliuotės spektras be bandinio b) išmatuojamas spektras su bandiniu sferoje, bet bandinį žadinant ne tiesiogiai, o nuo sferos sienelių ir c) bandinys sferoje sužadinamas tiesiogiai ir registruojamas liuminescencijos spektras. Tiesioginiai ir difuziškai nebarstyti fotonų srautai iš kristalo yra blokuojami BaSO<sub>4</sub> padengtu ekranu, kuris statomas priešais šviesolaidį.



2.2.1 pav. Absoliutinės kvantinės išieigos matavimo stendo schema.

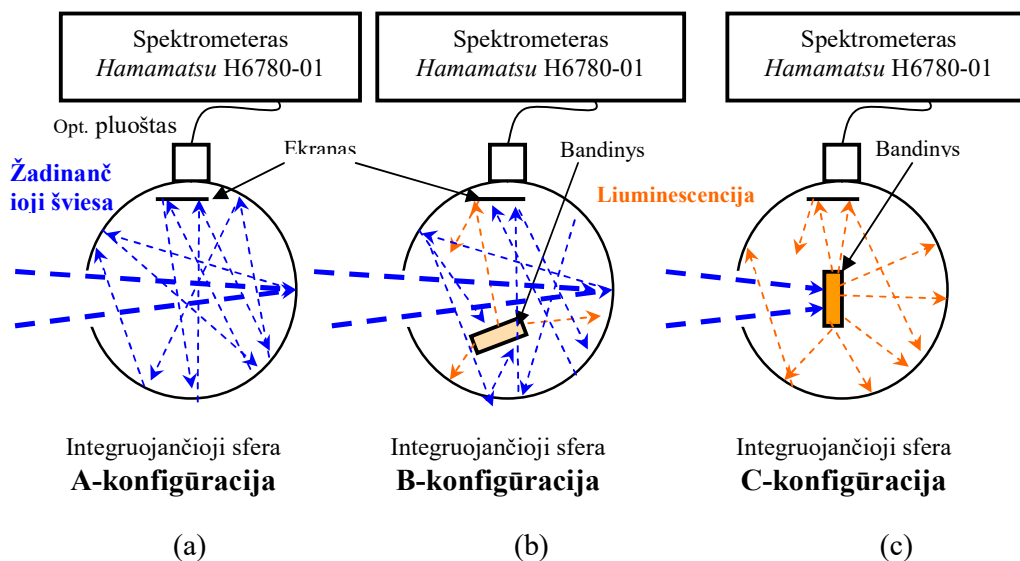
Trys kvantinės išieigos matavimų su integruojančia sfera konfigūracijos yra pavaizduotos 2.2.2 pav.

Spektriškai suintegruotas žadinančios spinduliuotės integrinis intensyvumas kiekvienoje konfigūracijoje, toliau žymimas  $L$ , yra proporcingas nesugertos žadinančios spinduliuotės integriniam intensyvumui. Raide  $P$  yra žymimas tiriamo bandinio liuminescencijos integrinis intensyvumas.

A matavimo konfigūracijoje (pav. 2.2.2 (a)) spektrometru yra užregistruojamas tik žadinimo šaltinio spektras. Šio spektro integralas yra  $L_a$ .

B matavimų konfigūracijoje (pav. 2.2.2 (b)) bandinys yra sferos viduje, tačiau žadinantysis spindulys yra nukreiptas į sferos sienelę, todėl bandinio liuminescencija yra žadinama nuo sferos sienelių difuziškai barstyta šviesa. Tokiu atveju užregistruojama tik  $L_b$ .

C konfigūracijoje (pav. 2.2.2(c)) žadinančioji spinduliuotė nukreipiama tiesiai į bandinį. Tuomet žadinančiosios spinduliuotės bandinyje sugeriamo dalis yra  $A=(1-L_c/L_b)$ , kur  $L_c$  yra C konfigūracijoje užregistruotos žadinančiosios spinduliuotės integrinis intensyvumas.



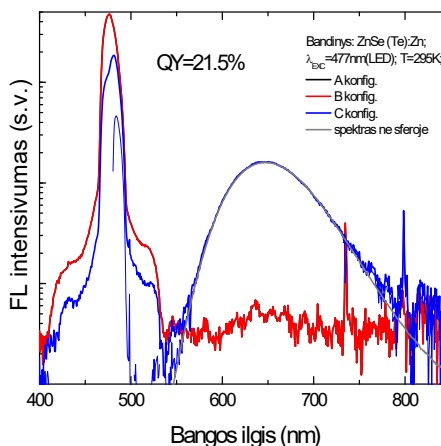
**2.2.2 pav.** Trys matavimo konfigūracijos, naudojamos kvantinės išeigos nustatyme: (a) tuščios sferos, (b) sferos su bandiniu viduje, kai žadinantis spindulys nukreiptas į sferos sienelę ir (c) sferos su bandiniu viduje, kai žadinantis spindulys nukreiptas į bandinį.

Konfigūracijoje B sferos centre patalpintas bandinys yra žadinamas nuo sferos sienelių atsispindėjusia šviesa. Todėl registruojamas suminis fotonų srautas susideda iš barstytos žadinančios spinduliuotės  $L_b$  ir liuminescencijos signalo  $P_b$ . Žadinant bandinį tiesiogiai (C-konfigūracija), integrinis liuminescencijos signalo intensyvumas yra  $P_c$ , o absoliutinę kvantinę išeigą galima apskaičiuoti naudojantis išraiška [82]

$$Q_{Y_L} = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A}. \quad (2.2.2)$$

Trijų konfigūracijų (A, B ir C) matavimai buvo matematiškai apdorojami *Origin 7.5* programos pagalba. Apdorotų duomenų pavyzdys pateiktas 2.4.4 pav.

Reikia pastebėti, kad matuojant kvantinę išeią integruojančiaja sfera, bendroji sisteminė matavimo paklaida pakankamai stipriems liuminescencijos signalams yra apie 5 % [82]. Tačiau matuojant silpnus liuminescencijos signalus, sisteminė matavimo paklaida didėja ir gali siekti 25 % dėl parazitinio optinio fono, kurį sumažinti galima optiškai ekranavus matavimo stendą.



**2.2.4 pav.** Būdingi spektrai trijose konfigūracijose kvantinės išeišos skaičiavimui.

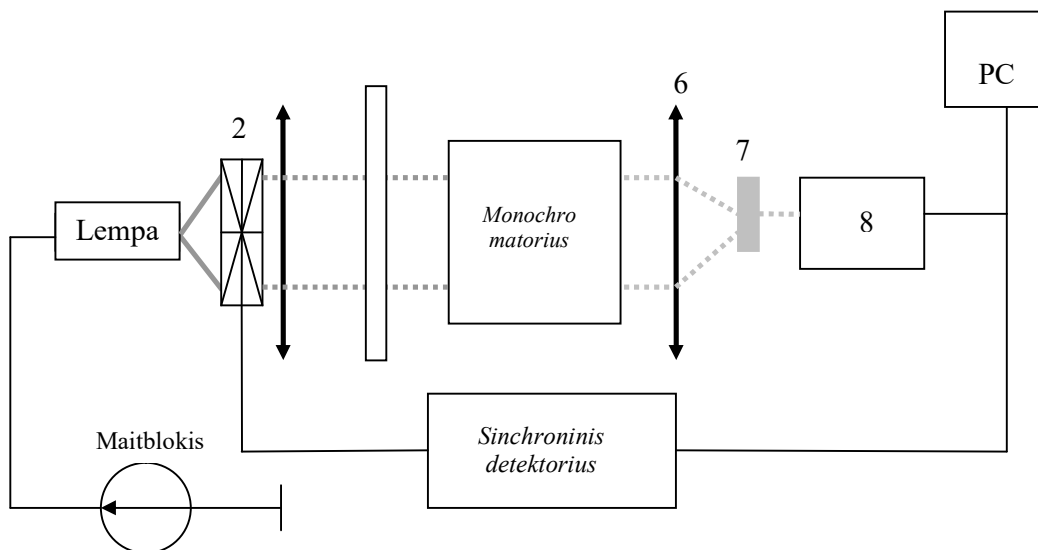
### 2.3 Optinės sugerties ir pralaidumo spektrų matavimai

Optinės sugerties spektrams 0.69-3.09 eV (1800-400 nm) ruože nustatyti buvo matuojami optinio pralaidumo spektrai 0.5 mm ir 2 mm storio bandiniuose. Matavimo stendo blokinė schema atvaizduota 2.3.1 pav.

Monochromuota halogeninės lempos šviesa, praėjusi pro bandinį, yra registruojama germanio fotodiodu. Fotodiode generuojamos srovės stipris yra proporcingas krentančios šviesos srautui  $I_F = R \cdot P$ , kur  $I_F$  yra diode sugeneruotos atbulinės srovės stipris,  $R$  – diodo jautris,  $P$  – detektuojamos šviesos srautas. Pralaidumo spektras yra išmatuojamas keičiant monochromatinės šviesos bangos ilgį ir registruojant diode fotogeneruojamą srovę. Vienos difrakcinės gardelės monochromatoriaus MDR-23 LOMO plyšių pločiai buvo 2 mm (monochromatinės šviesos juostos pusplotis 10 nm). Ilgabangiai filtrai KS-14 ir IKS-7 yra skirti nufiltruoti antros eilės difrakcinius atspindžius.

Iš aplinkos patenkančių triukšmų sumažinimui pro bandinį praėjusios šviesos registracijai yra naudojamas sinchroninio detektavimo metodas. Sinchroninis detektavimas realizuojamas sinchroniniu detektoriumi

registruojant tik atraminio dažniu kintančius signalus. Tokiu būdu eliminuojami atsitiktinio dažnio triukšminiai signalai. Sinchroninio detektavimo metodas leidžia praplėsti matuojamų signalų diapazoną ir sumažinti registruojamų triukšmų intensyvumą keliomis eilėmis.



**2.3.1 pav.** Optinio pralaidumo matavimo stendo blokinė schema: 1 – halogeninė lempa; 2 – „šviesą karpantis malūnėlis“; 3 – glaudžiantysis lęšis; 4 – ilgabangiai šviesos filtrai KS-14 ir IKS-7; 5 – monochromatorius MDR23 Lomo; 6 – glaudžiantysis lęšis; 7 – bandinys; 8 – germanio fotodetektorius; 8 – sinchroninis detektorius *Stanford Reseach System SR530*.

Atraminis dažnis į sinchroninio detektoriaus atraminio signalo įėjimą (*reference input*) yra paduodamas iš šviesos valdymo bloko (*light chopper*), kontroliuojančio „malūnėlio“ sukimosi dažnį, o į signalinį sinchroninio detektoriaus įėjimą paduodamas šviesos diode sugeneruotas srovės impulsas, kintantis tuo pačiu dažniu, kaip ir atraminis signalas.

Išmatavus pralaidumo spektrą 0,69-3,09 eV spektro ruože 0,5 mm ir 2 mm storio bandiniuose, sugerties koeficientas gali būti įvertintas *Beer-Lambert-Buger* sugerties dėsnio  $I(h\nu) = I_0 \exp[-ad]$ , kur  $I$  – praėjusios šviesos intensyvumas,  $I_0$  – pradinis šviesos intensyvumas,  $\alpha$  – sugerties koeficientas,  $d$  – bandinio storis. Atspindžio nuo kristalo paviršiaus įtaka sugerties spektrams yra įvertinama iš skirtingo storio bandinių pralaidumo spektrų santykio  $\alpha = \ln(T_1/T_2)/(d_2 - d_1)$ .

## 2.4 Liuminescencijos erdvinio pasiskirstymo matavimas konfokaliniu mikroskopu

Liuminescencijos erdvinis pasiskirstymas kristalo paviršiuje ir gylyje buvo matuojamas konfokaliniu mikroskopu, kurio principinė schema yra pavaizduota 2.4.1 pav. [83].

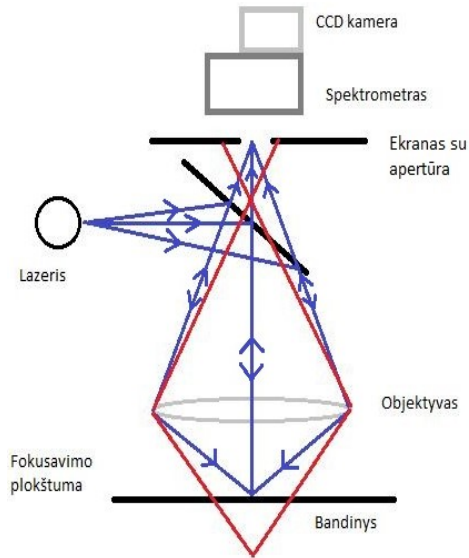
Puslaidininkinio lazerio (*ALPHALAS*) žadinančioji spinduliuotė,  $h\nu_{exc} = 3,06 \text{ eV}$  (405 nm), į mikroskopą (*Witec alpha300 S*) yra įvedama šviesolaidžiu. Lazerio spinduliuotė objektyvo fokaliniame plokštumoje sužadina liuminescenciją tiriamame bandinyje. Į spektrometrą patenka liuminescencijos signalas, emituotas iš objektyvo židinio taško. Spinduliuotė, ateinanti ne iš objektyvo židinio taško, yra nufiltruojama erdviškai ir nepraeina pro ekraną su apertūra. Erdvinė konfokalinio mikroskopo skyra fokaliniame plokštumoje siekia apie 200-300 nm.

Erdvinė mikroskopo skyra yra ribojama difrakcijos ekrano apertūroje ir yra lygi

$$d = \frac{k\lambda}{NA} \quad (4.2.1)$$

Čia  $d$  – minimalus išskiriamas taško diametras,  $k$  – koeficientas, naudotai optinei sistemai lygus 0,37,  $\lambda$  – šviesos bangos ilgis,  $NA$  – objektyvo skaitinė apertūra.

*Witec alpha300 S* daugiafunkcinio mikroskopo, dirbančio konfokalines mikroskopijos režimu, nuotrauka pateikta 2.4.2 pav. Žadinančioji lazerio



**2.4.1 pav.** Konfokalines mikroskopijos principinė schema [83]. Raudona linija pažymėti į detektavimo sistemą nepatenkantys spinduliai, einantys ne iš objektyvo židinio taško.

emisija sufokusuojama didelės skaitinės apertūros objektyvu *Nikon* (didinimas 100 kartų, židinio nuotolis 0,26 mm, NA=0,9), liuminescencijos signalas iš 260 nm dydžio taško surenkamas tuo pačiu objektyvu.

Liuminescencijos signalas yra paduodamas į spektrometrą, kur jis išskleidžiamas difrakcine gardele ir užregistruojamas CCD kamera. Registravimo CCD kamera yra atšaldoma iki  $-60^{\circ}\text{C}$ , kad būtų sumažintas krūvinkų šiluminio judėjimo sukeliamas elektrinis triukšmas. Erdvinis



**2.4.2 pav.** Konfokalinis mikroskopas *Witec Alpha 300 S* su spektrometru [83].

fotoluminescencijos pasiskirstymas bandinio plokštumoje matuojamas pjezoelektriniu staleliu judinant bandinio padėklą fokalinės plokštumos  $x$  ir  $y$  kryptimis, o liuminescencijos pasiskirstymas į bandinio gylį matuojamas keičiant fokalinės plokštumos padėtį bandinyje  $z$  kryptimi.

## **2.5 Protonais sužadinamos liuminescencijos *in situ* tyrimų eksperimentinė įranga**

Protonais žadinamos liuminescencijos bei mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo (MW-PC) *in situ* tyrimai buvo atlikti Fizikos instituto branduolinių bei aplinkos radioaktyvumo tyrimų laboratorijoje. Protonų pluoštelis iki 1,6 MeV energijos buvo greitinamas *Tandetron* 4110A jonų greitintuve. Siekiant sumažinti protonų sklidimo greitį medžiagos atominių sluoksnių formuojamuose „kanaluose“, kuriuose protonas silpniau sąveikauja su medžiaga (*channelling effect*), protonų pluoštelio sklidimo kryptis buvo nežymiai moduluojama.

Fotolaidumui matuoti bei liuminescencijos tyrimams 1,6 MeV protonais apšvitintuose ir neapšvitintuose ZnSe(Te) bandiniuose buvo naudoti trys skirtingos konfigūracijos matavimų standai.



### **Mikrobangomis zondojuamo fotolaidumo registravimo įranga**

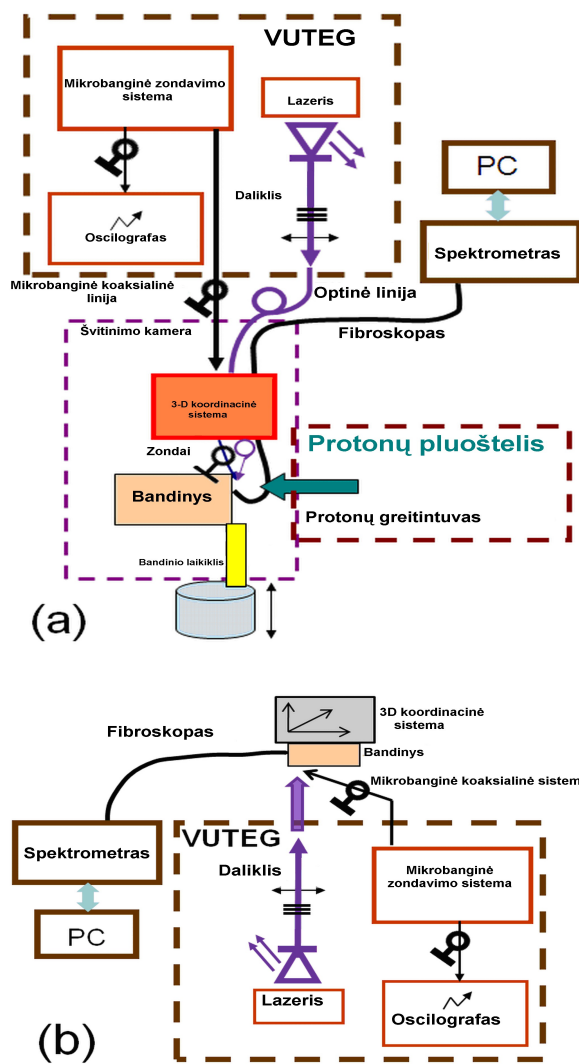
Mikrobangomis zondojuamo fotolaidumo matavimai buvo atliekami Vilniaus universitete pagamintu originalios konstrukcijos VUTEG prietaisu [84]. Fotoliuminescencija bei fotolaidumas neapšvitintuose bandiniuose yra sužadunami mikrolustinio lazerio STA-1-TH emisijos harmonikomis. Žadinančiojo pluoštelio skerspjūvio plotas buvo  $3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , impulsų trukmė 500 ps, pasikartojimo dažnis 100 Hz. Fotolaidumo paviršiniam žadinimui buvo naudojama 3,50 eV (354 nm) fotonų energijos spinduliuotė, o tūriniam – 2,33 eV (532 nm) energijos spinduliuotė. Fotolaidumas buvo zondojuamas artimojo lauko režime, atsispindėjusių mikrobangų intensyvumą registruojant koaksialiniu adatinio tipo mikrobanginiu zondu. Mikrobangų atspindys buvo įregistruojamas VUTEG detektavimo sistemoje, o apdorotas signalas buvo siunčiamas į 1 GHz pralaidumo juostos skaitmeninį greitaveikį oscilografą *Tektronix* TDS-5104, prijungtą prie kompiuterio.

### **Liuminescencijos registravimo įranga**

Fotoliuminescencijos signalas buvo surenkamas bandinio paviršiuje. Lazerio spinduliuotė buvo nufiltruojama dichroiniu veidrodžiu. Liuminescencijos signalas surinkinėjamas į mažos apertūros,  $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , optinį pluoštą, bei paduodamas į monochromatoriaus įėjimo plyšį. Matuojant laike išskirtos fotoliuminescencijos kinetikas, liuminescencija yra paduodama į monochromatorių *ScienceTech-9030*, kurio išėjime yra įrengtas fotodaugintuvas Hamamatsu H-10721-20, turintis ~1 ns laikinę skyrą.

### **Protonais sužadintos liuminescencijos bei fotolaidumo kinetikų *in situ* matavimas**

Protonais žadinamos liuminescencijos (PI-L) bei fotolaidumo kinetikų *in situ* matavimų įrangos blokinė schema yra pateikta 2.5.1 pav (a). Protonais sužadintos liuminescencijos spektrų bei MW-PC kinetikų matavimas leidžia įvertinti liuminescencijos ir nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos efektyvumo pokytį bei radiacinių defektų generavimo spartą, kintant protonų įtėkiui. *In situ* matavimų metų bandinys yra patalpinamas į specialiai suprojektuotą apšvitos vakuuminę kamerą ant šilumai laidaus padėklo [85,86].



**2.5.1 pav.** Protonais žadinamos liuminescencijos bei mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo *in situ* turimos įrangos blokinė schema (a), ir lazeriu žadinamos laike suintegruotos liuminescencijos bei mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo kinetikos pasiskirstymo į gylį profilio matavimo apšvitintame bandinyje įrangos blokinė schema (b).

Apšvitos kameroje įrengtos koaksialinės bei optinės jungtys leidžia fotolaidumo bei liuminescencijos signalus registruoti nuotoliniu būdu, signalus į registravimo prietaisus atvedant, atitinkamai, bangolaidžiu bei optiniu pluoštu. Apšvitos kameroje įrengtas 3D aktuatorius leidžia keisti protonų pluoštelio poziciją bandinio paviršiuje. Protonais žadinama kvazinuostovi liuminescencija bei mikrobangomis zonduojamas fotolaidumas yra synchroniškai registruojami bandinio ekspozicijos metu. Liuminescencijos

signalas optiniu pluoštu yra paduodamas į spektrometrą *Avantes AvaSpec-2048TEC*. Signalo kaupinimo trukmė yra  $\tau_{PL-av} = 300$  ms.

Aparatūros blokinė schema protonų sustabdymo siekio bei generuojamų nepusiausvirųjų krūvininkų tankio eksperimentiniam įvertinimui yra atvaizduota 2.5.1 pav (b). Mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo kinetikų bei fotoluminescencijos skirstinio į protonais apšvitinto sluoksnio gylį matavimas leidžia įvertinti protonų sustabdymo siekį bei nepusiausvirųjų krūvininkų rekombinacijos mechanizmų pakitimus, sąlygotus protonų sąveika su medžiaga.

Fotolaidumo kinetikos matavimai įvairiuose protonais pažeisto sluoksnio gyliuose buvo atliekami sinchroniškai keičiant mikrobanginės antenos bei stipriai sufokusuotos žadinančiosios lazerio spinduliuotės padėtį bandinio šoniniame paviršiuje. Fotoluminescencijos signalas buvo surenkamas priekiniame apšvitinto sluoksnio paviršiuje.

## 2.6. Elektronų paramagnetinio rezonanso matavimai

Elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) tyrimai buvo atliekami *Bruker Elexsys- E580* EPR spektrometru, mikrobangų  $X$  dažnių ruožo ( $f_{MW} \approx 9.8$  GHz) diapazone nuostoviojo zondavimo režime.

Spektrometrą sudaro mikrobangų rezonatorius, kuriame yra patalpinamas bandinys, elektroninis goniometras, mikrobangų tiltas, elektromagnetas (maksimali magnetinė indukcija lygi 15000 Gausų), magneto maitinimo blokas, valdymo blokas, ir kompiuteris su duomenų registravimo bei analizavimo programine įranga. Bandinys gali būti kriostate atšaldomas iki skysto helio (~5 K) arba skysto azoto temperatūrų. Eksperimentuose tyrinėti izovalentiškai legiruoti scintiliaciniai kristalai buvo atšaldomi iki skysto azoto temperatūros.

Preliminariems matavimams monokristalinių bandinių kristalografinės ašys magnetinio lauko atžvilgiu buvo orientuojamos atsitiktine tvarka. Parinkta optimali mikrobangų galia. Detektoriumi registruojamas signalas buvo

stebimas realiuoju laiku monitoriuje ir išsaugomas kompiuteryje. Duomenų apdorojimui ir konvertavimui buvo naudojamas *Matlab* programos specialus programinis paketas *Easy Spin*.

## 2.7. Tyrimų objektai

Tyrinėti ZnSe kristalai buvo auginami Charkovo monokristalų institute (Ukraina) Bridžmeno - Stokbargerio (*Bridgman – Stockbarger*) metodu vertikaliajame grafitiniame tiglyje esant  $5 \times 10^6 - 1 \times 10^7$  Pa inertinių Argono dujų slėgiui, temperatūra lydumo zonoje siekė 1800-1900 K, kristalų auginimo greitis sudarė 5-7 mm/h. Legiravimas telūru buvo realizuojamas į ZnSe lydalą įterpiant 1 procentą ZnTe junginio. Cinko selenido legiravimas deguonimi į ZnSe lydalą įterpiant ZnO junginį nėra įmanomas, dėl nehomogeniško deguonies pasiskirstymo (ZnO klasterių susidarymo) kristalo tūryje. Todėl deguonis buvo aktyvuojamas mechaniškai skaldant nelegiruotą ZnSe kristalą („foninė“ Te koncentracija yra mažesnė kaip 0,01 masės %), gautus miltelius išlaikant deguonies prisotintoje aplinkoje. Po išlaikymo deguonies prisotintoje aplinkoje, milteliai buvo perlydomi. Technologiškai patogesnis ir pigesnis legiravimas deguonimi buvo realizuojamas į žaliavinę ZnSe medžiagą auginimo metu įterpiant aliuminio oksidą ( $Al_2O_3$ ). Pagal gamintojų pateiktus vertinimus, deguonies koncentracija abiejų tipų skirtinguose ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose siekia 0,03-0,1 masės %. Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) tyrimai parodė, kad skirtingų ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) bandinių gardelės struktūra yra cinko blizgučio monokristalai.

Scintiliacinių ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristalų kolegiravimas retaisiais žemės metalais buvo realizuojamas į lydalą įterpiant retųjų žemės metalų oksidus:  $Ce_2O_3$  arba  $Sm_2O_3$ . Dalis supjaustytų ir nupoliruotų kristalų po auginimo buvo 72 valandas iškaitinama Zn garuose uždaroje kvarcinėje ampulėje 1200-1300 K temperatūroje, Zn garų slėgis sudarė 1 atm. Skirtingų darbe tyrinėtų bandinių išmatavimai yra  $10 \times 10 \times (0,5-2)$  mm.

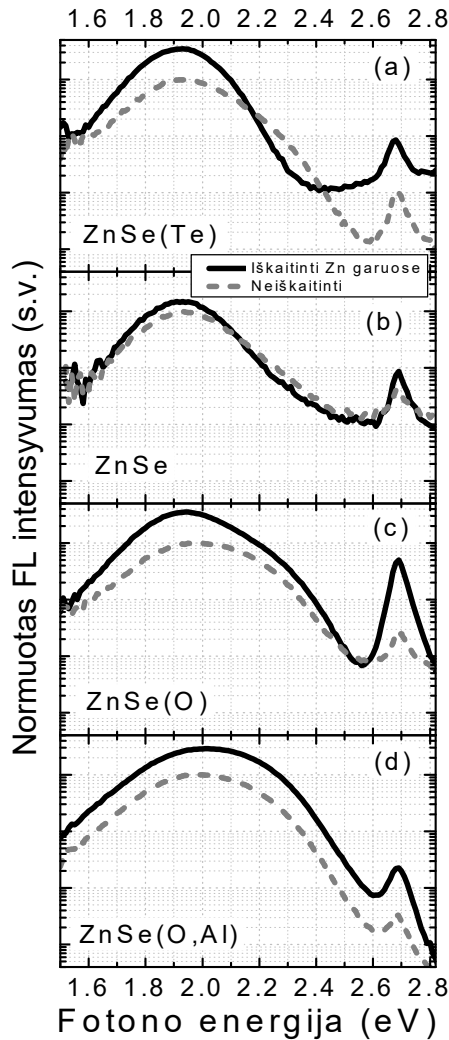
### **3. Priemaišinė liuminescencija izovalentinėmis priemaišomis legiruotuose ZnSe kristaluose**

Priemaišinė liuminescencija ZnSe kristaluose yra naudojama jonizuojančiosios spinduliuotės registravimui. Spindulinės rekombinacijos gardelės defektuose efektyvumas ZnSe yra didinamas kristalus legiruojant izovalentinėmis telūro, deguonies arba sieros priemaišomis ir išaugintus kristalus iškaitinat cinko garuose. Legiravimas izovalentinėmis priemaišomis leidžia sukurti termiškai stabilius gardelės defektus, o paskesnis kristalų iškaitinimas leidžia padidinti spindulinės rekombinacijos efektyvumą juose. Tačiau spindulinės rekombinacijos gardelės defektuose našumas ir ZnSe kristalų auginimo sąlygų sąryšis nėra pakankamai detalai suprstas. Siekiant pagerinti ZnSe pagrindu gaminamų scintiliatorių našumą, svarbu suprasti spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos mechanizmus be jų sąryšį su kristalų auginimo sąlygomis.

Šiame skyriuje yra pateikti telūro ir deguonimi legiruotų ZnSe scintiliacinių kristalų priemaišinės liuminescencijos tyrimų rezultatai. Izovalentinių telūro ir deguonies priemaišų ir kristalų iškaitinimo Zn garuose įtaka ZnSe kristalų priemaišinės liuminescencijos spektrams ir gesimo kinetikoms yra pateikti skyrelyje 3.1. Kai kurie spindulinę rekombinaciją ZnSe gardelės defektuose ribojantys veiksniai, giliųjų centrų liuminescencijos spektrų temperatūrinių priklausomybių tyrimų bei skaitinio FL intensyvumo temperatūrinės priklausomybės modeliavimo rezultatai yra aptariami skyreliuose 3.2 ir 3.3. Spektrų dinamikos tyrimų ir gesimo kinetikų modeliavimų rezultatai yra aptariami skyreliuose 3.4 ir 3.5, atitinkamai; Skyrelis 3.6 yra skirtas priemaišinės fotoluminescencijos sužadavimo spektrų modeliavimo rezultatų aptarimui. Trečiojo skyriaus tyrimų rezultatai yra reziumuojami skyrelyje 3.7.

### 3.1. Izovalentinio legiravimo bei iškaitinimo įtaka ZnSe kristalų priemaišinei liuminescencijai.

#### 3.1.1 Priemaišinės liuminescencijos spektrai



**3.1.1.1 pav.** Priemaišinės liuminescencijos spektrai izovalentinėmis priemaišomis legiruotuose ZnSe kristaluose (nurodyta grafikuose), po auginimo neiškaitintuose (punktyrinės kreivės) ir iškaitintuose Zn garuose (ištinės kreivės).  $T = 295 \text{ K}$ , ( $h\nu_{\text{exc}} = 3,81 \text{ eV}$ ).

Izovalentinėmis priemaišomis legiruotų bei nelegiruotų ir iškaitintų/neiškaitintų Zn garuose ZnSe monokristalų fotoluminescencijos spektrai yra pavaizduoti 3.1.1.1 (a)-(d) pav. Kristalų fotoluminescencija buvo žadinama nuolatinės veikos He-Cd lazerio spinduliuote, kurios fotonų energija ( $h\nu_{\text{exc}} = 3,81 \text{ eV}$ ) viršija ZnSe draustinį tarpą (kambario temperatūroje  $E_g = 2,70 \text{ eV}$ ). Žadinimo galios tankis siekė  $1,5 \text{ W/cm}^2$ .

Dėl didelio sugerties koeficiento  $3,81 \text{ eV}$  žadinančiajai spinduliuotei ZnSe ( $\beta = 2,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [87]), efektinis nepusiausvirųjų krūvininkų sužadinimo gylys tesiekia  $\sim 40 \text{ nm}$ .

Visų kristalų FL spektrai susideda iš dviejų charakteringų juostų: technologiškai sukurtos giliųjų centrų fotoluminescencijos juostos, kurios smailė yra ties  $\sim 2 \text{ eV}$ , ir kraštinės liuminescencijos juostos, kurios smailė yra ties  $2,68 \text{ eV}$ . Praktiniu ZnSe scintiliatorių taikymo požiūriu yra

svarbūs giliųjų centrų liuminescencijos parametrai, todėl toliau šitame poskyryje detaliau bus aptariama izovalentinio legiravimo ir iškaitinimo Zn garuose įtaka giliųjų centrų liuminescencijai.

Izovalentiškai legiruotų ZnSe monokristalų priemaišinės liuminescencijos intensyvumas, spektrų forma ir smailės spektrinė padėtis priklauso nuo izovalentinės priemaišos prigimties ir nuo kristalų terminio iškaitinimo sąlygų. Kristalų legiravimas telūru ir deguonimi skirtingai veikia FL spektro formą nelegiruoto ZnSe FL spektro atžvilgiu. Legiravimas telūru išryškina ilgabangį priemaišinės liuminescencijos sparną, o smailės spektrinė padėtis ties  $\sim 1.94$  eV sutampa su juostos smaile nelegiruotame ZnSe. Tuo tarpu deguonimi legiruotų kristalų FL spektre pastebimai išryškėja trumpabangis spektro sparnas, o spektro smailė pasistumia į trumpabangę spektro pusę iki  $\sim 1.99$  eV (žr. punktyrinės kreivės 3.1.1.1 pav.).

Neiškaitintuose kristaluose intensyviausia priemaišinė fotoluminescencija yra deguonimi ir aliuminiu kolegeruotame kristale. Ji apie 70 kartų viršija nelegiruoto ir neiškaitinto ZnSe liuminescencijos intensyvumą. Izovalentinis ZnSe legiravimas telūru arba deguonimi FL integrinį intensyvumą padidina  $\sim 4,5$  kartų, palyginus su nelegiruoto ZnSe FL intensyvumu. Priemaišinės FL integrinių intensyvumų vertės ir smailių spektrinės padėties esant tarpjuostiniam krūvininkų sužadnimui yra pateiktos 3.1.1.1 lentelėje.

<b>3.1.1.1 lentelė</b> Izovalentiškai legiruotų ZnSe kristalų priemaišinės FL integriniai intensyvumai ir smailių spektrinės padėties.				
	<b>Neiškaitinti</b>		<b>Iškaitinti</b>	
	Intens. (s.v.)	Smailės padėtis eV (nm)	Intens. (s.v.)	Smailės padėtis eV (nm)
<b>ZnSe(O,Al)</b>	2400	1,99 (623)	7180	2,02 (614)
<b>ZnSe(O)</b>	160		460	1,95 (637)
<b>ZnSe(Te)</b>	160	1,94 (639)	460	1,92 (645)
<b>ZnSe</b>	34		46	

Reikia pastebėti, kad ZnSe legiravimas deguonimi kartu su aliuminiu leidžia efektyviau padidinti priemaišinės FL našumą, palyginus su kristalu legiruotu tik deguonimi.

Izovalentiškai legiruotų bei Zn garuose iškaitintų kristalų FL spektrai yra pavaizduoti paveiksluose 3.1.1.1 (a)- (d) ištisinėmis kreivėmis. ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristalų iškaitinimas Zn garuose leidžia padidinti FL intensyvumą ~3 kartus, tačiau liuminescencijos intensyvumas ZnSe(Te) ir ZnSe(O) kristaluose yra ~16 kartų mažesnis, nei iškaitinto ZnSe(O,Al) esant tarpjuostiniam krūvininkų sužadinimui kristalų paviršiuje. Analogiškomis sąlygomis iškaitinus nelegiruotą ZnSe, FL intensyvumas padidėja ~1,4 karto.

Telūru legiruoto ir nelegiruoto ZnSe iškaitinimas pastebimai išryškina ilgabangį fotoluminescencijos šlaitą, tačiau nuslopina trumpabangį FL spektro šlaitą, o abiejų iškaitintų ZnSe(Te) ir ZnSe kristalų FL spektrai yra pasistūmę per 20 meV į ilgabangę pusę neiškaitintų kristalų atžvilgiu. Tačiau ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristalų iškaitinimas pakelia abiejų priemaišinės FL spektro šlaitų intensyvumus. ZnSe(O) kristalo iškaitinimas taip pat pastumia FL spektrą į ilgabangę pusę per 40 meV, o ZnSe(O,Al) kristale iškaitinimas spektro formą įtakoja silpnai (žr. 3.1.1.1 lentelę).

Reziumuojant ZnSe kristalų iškaitinimo ir legiravimo izovalentiniu telūru, deguonimi bei deguonimi ir aliuminiu įtaką, galima teigti: i) tiek telūras, tiek deguonis (su ar be kolegiravimo aliuminiu) pastebimai padidina giliųjų centrų FL našumą; ii) telūro įterpimas į kristalo gardelę išryškina ilgabangį priemaišinės FL šlaitą, o deguonim legiruotuose kristaluose išryškėja abu priemaišinės FL spektro šlaitai; iii) nepusiausvirosius krūvininkus tarpjuostiškai žadinant kristalų paviršiuje, našiausiai krūvininkai gardelės defektuose rekombinuoja ZnSe(O,Al) kristale, o priemaišinės FL intensyvumas ZnSe(O,AL) kristale yra ~210 kartų didesnis, nei nelegiruotame ir neiškaitintame ZnSe kristale; ivi) iškaitinto ZnSe(Te) scintiliacinio kristalo FL intensyvumas viršija nelegiruoto ir neiškaitinto ZnSe kristalo FL intensyvumą yra ~14 kartų.



Preliminarūs priemaišinės FL spektrų tyrimai rodo, kad izovalentiškai legiruotuose ZnSe kristaluose priemaišinės FL spektrai yra kompleksiniai ir susideda iš mažiausiai dviejų glaudžiai persiklojančių priemaišinės FL juostų. Kompleksinius sudėtingos formos spektrus galima išskaidyti į elementariąsias dedamąsias juostas, naudojant Alencevo-Foko spektrinės dekonvoliucijos algoritmą [88]. Taikant Alencevo- Foko spektrinės dekonvoliucijos procedūrą, daroma esminė prielaida, kad spektruose, išmatuotuose skirtingomis sąlygomis (skirtingi bandiniai, temperatūra, žadinimo galios tankis ir t.t.), elementariųjų juostų spektrinė padėtis ir forma nesikeičia, o kinta tik tų individualiųjų juostų santykinis intensyvumas. Metodas tinka išskirti bet kokios spektrinės formos juostas. Norint atlikti spektrinę juostų dekonvoliuciją, reikia gauti du skirtingus spektrus, kuriuose tų dviejų juostų indėliai yra skirtingi, keičiant matavimo sąlygas. Tokiu atveju skirtingomis sąlygomis išmatuotus spektrus, kuriuose dominuoja dvi juostos, galima aprašyti lygčių sistema:

$$\begin{cases} L_1(h\nu) = f_L(h\nu) + f_H(h\nu) \\ L_2(h\nu) = a_L f_L(h\nu) + a_H f_H(h\nu) \end{cases} \quad (3.1.1.1)$$

Čia  $f_L(h\nu)$ ,  $f_H(h\nu)$  - elementarias spektrines juostas aprašančios funkcijos,  $a_L$ ,  $a_H$  - elementariųjų spektrinių juostų svoriniai koeficientai. Koeficientų  $a_L$  ir  $a_H$  reikšmės yra surandamos iš  $\frac{L_2(h\nu)}{L_1(h\nu)}$  spektrų santykio. Idealiuoju atveju  $\frac{L_2(h\nu)}{L_1(h\nu)}$  priklausomybėje nuo bangos ilgio turi būti dvi horizontalios sritys, kuriose dominuoja  $L_1(h\nu)$  ir  $L_2(h\nu)$  juostos. Šių horizontalių atkarpų ordinatė atitinka  $f_L(h\nu)$  juostos svorio koeficientą  $a_L$ , o  $f_H(h\nu)$  juostos svorio koeficientas yra  $a_H$ . Toliau, žinodami koeficientų  $a_L$  ir  $a_H$  reikšmes, surandame individualias juostas  $f_H(h\nu)$  ir  $f_L(h\nu)$ . Tuo tikslu atliekamos šios matematinės operacijos:

1) Spektrą  $L_1(h\nu)$  ((3.1.1.1) lygtis) padauginame iš koeficiento  $a_H$ . Gauname  $a_H L_1(h\nu)$  spektrą, kuriame  $a_H f_H(h\nu)$  individualios juostos intensyvumas yra toks pat, kaip ir  $L_2(h\nu)$  spektre.

$$a_H L_1(h\nu) = a_H f_L(h\nu) + a_H f_H(h\nu) \quad (3.1.1.2)$$

2) Norint gauti juostą  $f_L(h\nu)$ , iš spektro  $L_2(h\nu)$  reikia eliminuoti juostą  $a_H f_H(h\nu)$ . Tuo tikslu iš spektro  $L_2(h\nu)$  yra atimamas  $a_H L_1(h\nu)$  ((3.1.1.2) lygtis)

$L_2(h\nu) - a_H L_1(h\nu) = a_L f_L(h\nu) + a_H f_H(h\nu) - a_H f_L(h\nu) - a_H f_H(h\nu) = (a_L - a_H) f_L(h\nu)$ . Galutinė  $f_L(h\nu)$  juostos išraiška yra

$$f_L(h\nu) = \frac{L_2(h\nu) - a_H L_1(h\nu)}{(a_L - a_H)} \quad (3.1.1.3)$$

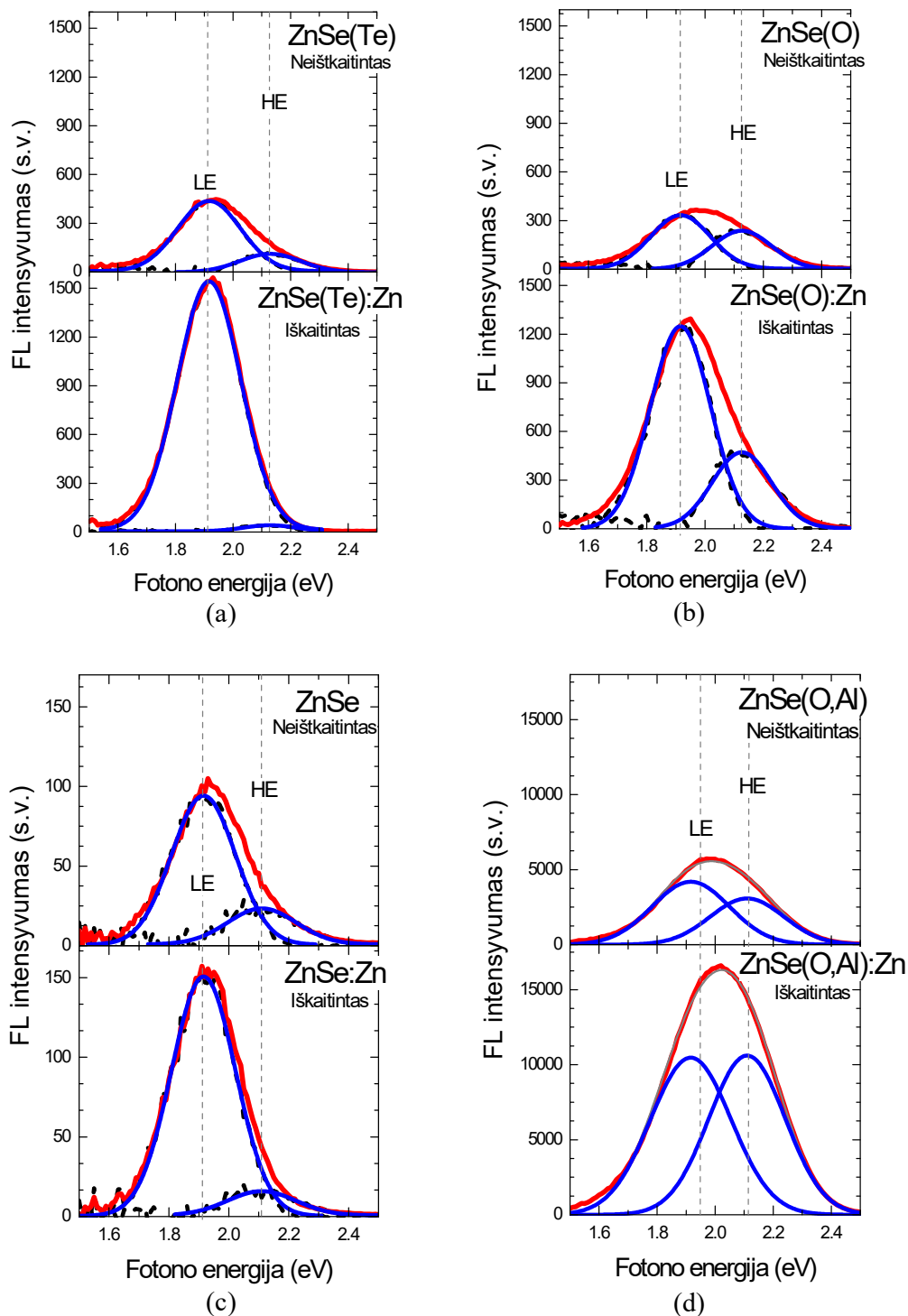
3) Juostą  $f_H(h\nu)$  surandame iš  $L_1(h\nu)$  atimdami  $f_L(h\nu)$ :

$$f_H(h\nu) = L_1 - f_L(h\nu) = L_1 - \frac{L_2(h\nu) - a_H L_1(h\nu)}{(a_L - a_H)} = \frac{a_L L_1(h\nu) - L_2(h\nu)}{(a_L - a_H)} \quad (3.1.1.4)$$

Taigi, galime surasti sudėtinio spektro  $L_1(h\nu)$  individualias juostas  $f_H(h\nu)$  ir  $f_L(h\nu)$ , o jas padauginę iš anksčiau nustatytų atitinkamų koeficientų  $a_H$  ir  $a_L$  - surandame  $L_2(h\nu)$  spektro individualias juostas ((3.1.1.1) lygtis).

Dekonvoliuoti į individualias juostas spektrai yra pateikti 3.1.1.2 pav. (a)-(d). Eksperimentiškai išmatuoti fotoluminescencijos spektrai yra pavaizduoti raudona kreive. Matematiškai dekonvoliutų juostų, kurios toliau bus vadinamos mažesnės energijos – LE juosta ir didesnės energijos – HE juosta, spektrai yra pavaizduoti juodomis brūkšninėmis linijomis. Mėlynomis linijomis yra pavaizduota Gausine funkcija aproksimuoti tų juostų spektrai. Patogesnei analizei, toliau tekste iškaitinti Zn garuose kristalai grafikuose ir lentelėse yra žymimi prie cheminės formulės pridedant dvitaškį ir Zn: ZnSe(Te):Zn, ZnSe(O):Zn ir t.t. Reikia pažymėti, kad ZnSe(O,Al) kristalų iškaitinimas silpnai keičia FL spektrų formą, ir  $\frac{L_2(h\nu)}{L_1(h\nu)}$  grafike skirtingo  $a_L$  ir  $a_H$  svoriniai koeficientai sunkiai yra išskiriami. Dėl to Alencevo-Foko

dekonvoliucijos metodas negali būti taikomas. Todėl išskaitinto ir neišskaitinto ZnSe(O,Al) kristalų spektrai buvo aproksimuojami dviguba Gauso funkcija, →



**3.1.1.2 pav.** Fotoluminescencijos spektrai izovalentiškai legiruotuose ir išskaitintuose/neiškaitintuose (nurodyta) ZnSe monokristaluose (raudonos kreivės) (žr. 3.1.1.1 pav.), mėlynos kreivės atitinka dekonvoliutas sudedamąsias spektrines juostas.

laikant, kad LE juostos smailės spektrinė padėtis ZnSe(O,Al) ir ZnSe(O) sutampa, o HE juostos smailė varijuojama 2,11-2,13 eV intervale, siekiant gauti geresnį sutapimą. Šių prielaidų teisingumą patvirtina FL spektrų formos priklausomybės nuo žadinančio fotono energijos tyrimai, apie kurios detaliau bus kalbama skyrelyje 4.2.2. Dekonvoliutų juostų parametrai pateikti 3.1.1.2 lentelėje.

<b>3.1.1.2. lentelė . LE ir HE FL juostų smailių spektrinės padėtys, puspločiai ir integriniai intensyvumai (žr. 3.1.1.2. pav (a)-(d)).</b>						
	Smailė (eV)		Pusplotis (eV)		Intens. (s.v.)	
	LE	HE	LE	HE	LE	HE
ZnSe(Te)	1,92	2,13	0,259	0,250	120	30
ZnSe(Te):Zn				0,214	430	10
ZnSe(O)		2,12	0,240	87	60	
ZnSe(O):Zn				320	120	
ZnSe(O,Al)		2,11	0,313	0,300	1400	980
ZnSe(O,Al):Zn			0,327	0,31	3650	3490
ZnSe		2,11	0,252	0,271	26	7
ZnSe:Zn					40	4,8

Visuose kristaluose dekonvoliutos LE juostos smailės spektrinė padėtis yra ties 1,92 eV, o HE juostos smailės padėtis kinta intervale nuo 2,11 eV iki 2,13 eV. Pagal iškaitinimo Zn garuose įtaką LE ir HE juostų intensyvumui kristalus galima sąlyginai suskirstyti į dvi grupes:

1) ZnSe(Te) ir ZnSe kristalų iškaitinimas padidina LE juostos intensyvumą (3,5 ir 1,6 kartų, atitinkamai), ir sumažina HE juostos intensyvumą (2,8 ir 1,4 kartų, atitinkamai). Po iškaitinimo šiuose kristaluose LE juosta tampa dominuojančia.

2) ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristalų iškaitinimas Zn garuose, padidina abiejų LE ir HE FL juostų intensyvumus. LE juostos intensyvumas ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose padidėja, atitinkamai, 3,7 ir 2,6 kartus, o HE juostos – 2 ir 3 kartus. Abiejų juostų daliniai intensyvumai iki iškaitinimo ir po iškaitinimo Zn garuose yra pateikti 3.1.2.3 lentelėje.

Mechanizmas, kuriuo galima būtų paaiškinti iškaitinimo Zn sukeltą intensyvumo persiskirstymą tarp HE ir LE juostų, nėra neišskus. Ankstesniuose ZnSe(Te) scintiliacinių kristalų tyrimuose [9,89] buvo nustatyta, kad LE ir HE liuminescencijos juostos atsiranda dėl krūvininkų rekombinacijos skirtinguose gardelės defektuose, o spindulinės rekombinacijos mechanizmus galima aiškinti

**3.1.2.3 lentelė.** Izovalentiškai legiruotų ir neiškaitintų/iškaitintų Zn garuose kristalų FL spektrų, pavaizduotų 3.1.1.2. pav (a)-(d)., LE ir HE juostų santykinio svorio koeficientai.

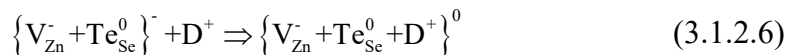
	Dalinis intensyvumas (%)	
	LE juosta.	HE juosta
ZnSe(Te),	81 %	19 %
ZnSe(Te):Zn,	98%	2 %
ZnSe(O),	59 %	41 %
ZnSe(O):Zn,	73 %	27 %
ZnSe(O,Al),	59 %	41 %
ZnSe(O,Al):Zn	51%	49 %
ZnSe,	78 %	22 %
ZnSe:Zn	89 %	11 %

krūvininkų spinduline rekombinacija seklaus donoro ir gilaus akceptoriaus porose, dalyvaujant skirtingiems akceptoriams. Už trumpabangę HE juostą atsakingas akceptorias yra kompleksinis defektas, vadinamas A-tipo centru [90]. Jis susideda iš cinko vakansijos bei seklaus donoro:  $\{V_{Zn}^- + D^+\}^0$ . Ilgabangės LE juostos akceptorius turi kitą sudėtį. Įterpus į kristalą izoelektroninę priemaišą, pvz. telūrą, pirmoje koordinacinėje Te sferoje susiformuoja defektinis kompleksas  $\{V_{Zn}^- + Te_{Se}^0 + D^+\}^0$ , kuris yra termiškai stabilesnis, nei A-tipo defektas [91]. Terminio iškaitinimo metu į kristalą patenkantys Zn atomai gali kompensuoti neigiamai įelektrintas cinko vakansijas A-tipo centruose. O dalis cinko atomų gali „nusėsti“ tarpmazgyje  $Zn_i$ , sudarydami seklius donorinius lygmenis. Tokiu būdu iš A-tipo komplekso yra išlaisvinamas teigiamai įelektrintas donoras  $D^+$ . Šį procesą galima būtų užrašyti tokiu pavidalu:



Dalis teigiamai įelektrintų išlaisvintų donorų  $D^+$  gali įeiti į defektinio komplekso  $\{V_{Zn}^- + Te_{Se}^0\}^-$  sudėtį ( $\{V_{Zn}^- + Te_{Se}^0\}^-$  komplekso egzistavimas

eksperimentiškai buvo patvirtintas elektronų paramagnetinio rezonanso tyrimuose [91]) ir jame kompensuoti elektrinį krūvį. Manoma, kad taip yra suformuojamas kompleksinis defektas  $\{V_{Zn}^- + Te_{Se}^0 + D^+\}^0$ , kuris yra atsakingas už LE liuminescencijos juostą. Šį procesą galima būtų užrašyti taip:



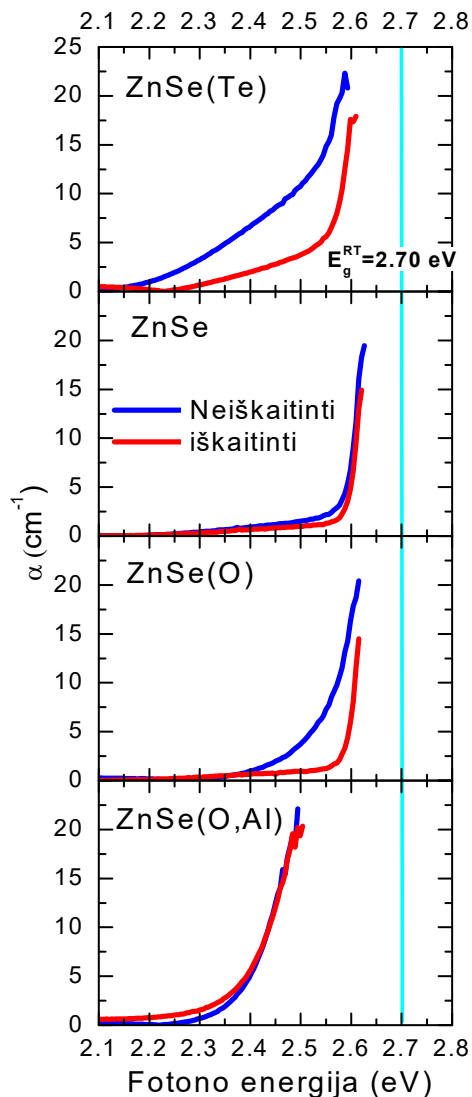
Tačiau toks savųjų defektų užpildymo mechanizmas netinka deguonimi legiruotuose kristaluose, kadangi abi LE ir HE juostos po iškaitinimo jame sustiprėja. Deguonies ir argonų jonais implantuotų ZnSe kristalų tyrimai parodė [71], kad intensyvi HE juosta atsiranda deguonies jonais implantuotuose ZnSe kristaluose, tačiau argono jonų implantacija HE juostos neišryškina. Tai leidžia manyti, kad HE juosta, pirmiausiai, yra sąlygota deguonies priemaišų. Deguonis ZnSe kristaluose yra aptinkamas kaip natūrali ir neišvengiama technologinė priemaiša. Charkovo monokristalų institute auginamuose ZnSe kristaluose deguonies koncentracija, sąlygota kristalų auginimo technologijos, yra nemažesnė kaip ~ 0,01 masės procento [52,53,92]. Todėl tikėtina, kad tiriamuose Zn garuose neiškaitintuose ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O), ZnSe(O,Al) kristaluose HE juosta atsiranda dėl spindulinės rekombinacijos donorų ir akceptorinių lygmenų formuojama kompleksinis defektas su izovalentine deguonies priemaiša. Tiriamuose neiškaitintuose kristaluose donorinio lygmens funkcijas gali atlikti įvairios technologinės priemaišos – IIIA grupės (Al, Ga, In) arba kiti metalai, aptinkami Charkovo monokristalų institute auginamuose ZnSe kristaluose [52,53].

### 3.1.2 Optinė sugertis iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose

Yra žinoma, kad II-VI grupės kristalų iškaitinimas Zn garuose išvalo kristalo gardelę nuo įvairių metalų priemaišų, galinčių atlikti tiek donorinio

(Al, In ir t.t.), tiek akceptorinio (Cu, Ag ir t.t.) lygmens funkcijas [93]. Iškaitintų ZnSe kristalų laidumas padidėja ~ 10 eilių, dėl ko jie tampa n-tipo laidumo, arba pereina į metališkąją būseną dėl didelės tarpmazginio  $Zn_i$  koncentracijos [94,95,96]. Paveiksle 3.1.2.3 pavaizduoti optinės sugerties kraštai iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose. Iš krašto sugerties spektrų matyti, kad kristalų iškaitinimas Zn garuose pastumia optinį sugerties kraštą į trumpabangę pusę neiškaitintų kristalų krašto atžvilgiu, išskyrus ZnSe(O,Al) (ZnSe draustinis tarpas kambario temperatūroje  $E_g = 2,70$  eV) atžvilgiu. Iškaitinimo sąlygota trumpabangį sugerties krašto postūmį galima paaiškinti tiek savųjų taškinių defektų (pvz. cinko vakansijų) užpildymu, tiek technologinių priemaišų išvalymu iš kristalo tūrio arba jų persiskirstymu kristalo gardelėje.

Iškaitintuose ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose yra stebimas optinio sugerties krašto postūmis į didesniųjų energijų pusę ir koreliuoja su HE ir LE juostų santykinio svorio persiskirstymu: sugerties kraštui pasistūmus į trumpabangę pusę, HE juostos dalinis intensyvumas sumažėja (žr. 3.1.2.3 lentelę). Tačiau ZnSe(O,Al) iškaitinimas praktiškai neveikia sugerties krašto, o HE juostos dalinis intensyvumas beveik nepakinta. Todėl galima būtų



**3.1.2.3 pav.** Optinės sugerties kraštai izovalentinėmis priemaišomis legiruotuose ZnSe kristaluose neiškaitintuose (mėlynos kreivės) ir iškaitintuose (raudonos kreivės) Zn garuose.  $T = 295$  K.

manyti, kad HE FL juosta yra susijusi su optine pernaša iš seklaus donoro į gilųjį akceptorį.

### 3.1.3 Iškaitinimo įtaka fotolaidumo ir fotoluminescencijos gesimo kinetikai

Mikrobangomis žadinamo fotolaidumo ir fotoluminescencijos kinetikos iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose yra pateiktos paveiksle 3.1.3.1 pav. (a) ir (b). Fotolaidumo ir fotoluminescencijos kinetikų tyrimai buvo atliekami tūriniam sužadanimui naudojant 2,33 eV fotonus (impulsinio lazerio emisija). Žadinančiojo impulso trukmė fotolaidumo kinetikų tyrimuose (500 ps) buvo mažesnė nei nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmė tiriamuose kristaluose, kuri yra lygi ~4 ns.

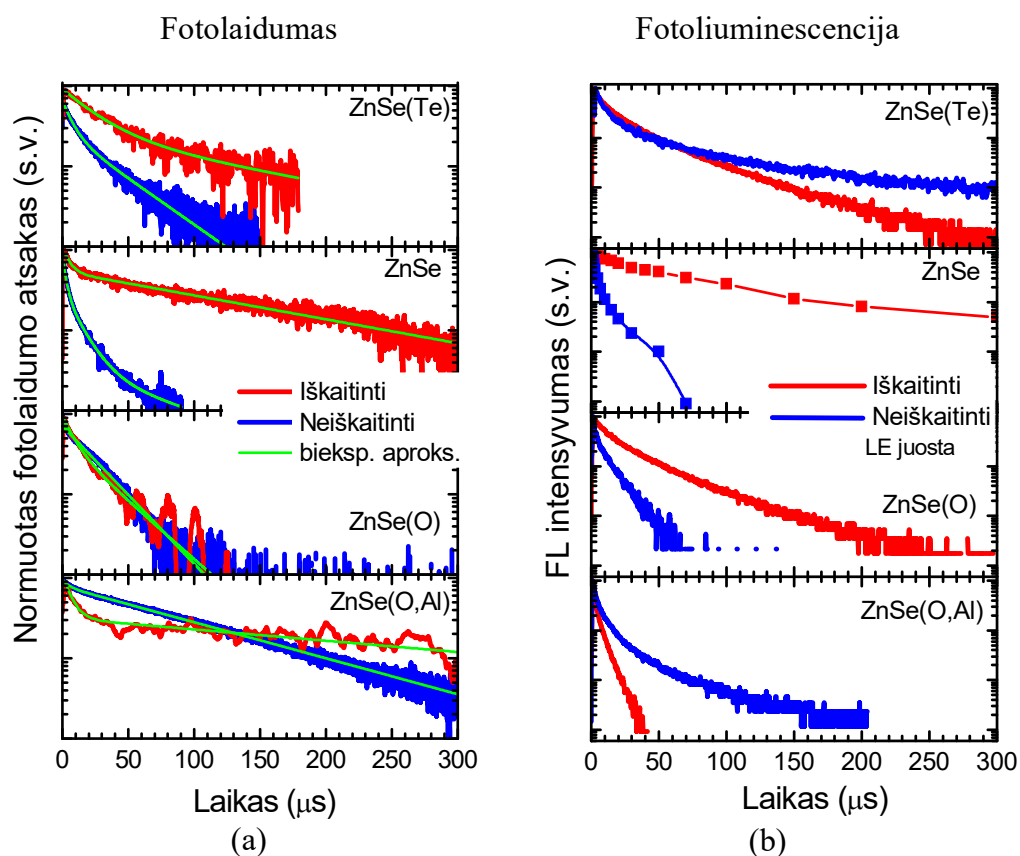
Fotolaidumo ir fotoluminescencijos kinetikos neiškaitintuose kristaluose yra spartesnės, nei iškaitintuose, išskyrus ZnSe(O,Al) kristale. Fotoluminescencijos gesimo kinetikų pradinė dalis yra neeksponentinė, bei ilgesnių laikų skalėje FL gesimas palaipsniui pereina į eksponentinį gesimą. Pirminiam luminescencijos gesimo spartos įvertinimui kinetikos buvo aproksimuojamos biekspontentine funkcija. Fotolaidumo kinetikos gerai apsirašo biekspontentine gesimo funkcija. Fotolaidumo ir fotoluminescencijos charakteringos gesimo spartos yra pateiktos 3.1.3.1 lentelėje.

<b>3.1.3.1 lentelė.</b> Fotolaidumo, $\tau_{PC}$ , ir fotoluminescencijos, $\tau_{PL}$ , gesimo trukmės iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose (žr. 3.1.3.1 pav)										
		ZnSe(Te)		ZnSe(O)		ZnSe(O,Al)		ZnSe		
		$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_1$	$\tau_2$	
Iškait.	$\tau_{PC}$ , $\mu\text{s}$	25	141	7	30	7	310	5	146	
	$\tau_{PL}$ , $\mu\text{s}$	16	52	15	48	1,7	6,5	31	127	
Neiškait.	$\tau_{PC}$ , $\mu\text{s}$	7,2	37,7	0,55	25,3	4,8	97	2,5	12,1	80,6
	$\tau_{PL}$ , $\mu\text{s}$	25	226	2.2	11,6	6	42	2,9	15	--

Po iškaitinimo Zn garuose fotolaidumo ir fotoluminescencijos kinetikos ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose sulėtėja, o ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) – paspartėja.



Reikia pažymėti, kad po iškaitinimo ZnSe(O,Al) kristalo fotolaidumo kinetikoje atsiranda intensyvi lėtoji komponentė. Jos atsiradimą galima paaiškinti tuo, kad kristale atsiranda sekus krūvininkų prilipimo lygmuo. Kinetikų spartų pokytį galima paaiškinti iškaitinimu sukeltu priemaišinių būsenų persiskirstymu ZnSe draustiniame tarpe bei nespindulinės rekombinacijos centrų koncentracijos sumažėjimu.



**3.1.3.1 pav.** Izovalentiškai legiruočių ir iškaitintų (raudonos kreivės) bei neiškaitintų (mėlynos kreivės) mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo (a) ir fotoluminescencijos (b) gesimo kinetikos ( $T=295\text{ K}$ ).

Priemaišinės FL absoliutinės kvantinės išeigos tyrimai, fotoluminescenciją žadinant fotonais, kurių energija mažesnė nei ZnSe draustinis tarpas (centrus sužadinant tiesiogiai), iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose rodo, kad neiškaitintų kristalų kvantinė išeiga yra iki dviejų eilių mažesnė nei iškaitintų (žr. 3.1.5 lentelę). Tai liudija apie intensyvią

nespindulinę rekombinaciją neiškaitintuose ZnSe kristaluose. Tačiau po iškaitinimo Zn garuose nespindulinės rekombinacijos sparta (giliųjų nespindulinės rekombinacijos centrų tankis) ženkliai sumažėja (išsamesni kvantinės išeigos tyrimų rezultatai yra pateikti 4 skyriuje).

<b>3.1.5 lentelė.</b> Maksimali absoliutinė kvantinė išeiga vienodos geometrijos iškaitintuose ir neiškaitintuose kristaluose.				
	<b>ZnSe(Te)</b>	<b>ZnSe(O)</b>	<b>ZnSe(O,Al)</b>	<b>ZnSe</b>
Iškaitintas	21,5%	11,5%	11,5%	9%
Neiškaitintas	4,7%	0,1%	2%	0,1%

Reziumuojant 3.1 skyrelyje pateiktus izovalentiškai legiruotų ir iškaitintų ir neiškaitintų ZnSe rezultatus galima teigti, kad izovalentiškai legiruotuose bei iškaitintuose ir neiškaitintuose ZnSe kristaluose krūvininkai spinduliniu būdu rekombinuoja per du skirtingus priemaišinės rekombinacijos kanalus, už kuriuos yra atsakingi skirtingi defektų kompleksai.

Didžiausią priemaišinės FL absoliutinę kvantinę išeigą turinčių iškaitintų ZnSe(Te) kristalų FL spektruose dominuoja LE liuminescencijos juosta, kurios smailė yra ties 1,92 eV. (dalinis intensyvumas sudaro 98 %). Kristalus legiruojant deguonimi, atsiranda antra liuminescencijos juosta ties ~2,1 eV, kurios dalinis intensyvumas sudaro ~30 %.

Cinko selenido kristalų iškaitinimas Zn garuose leidžia iki dviejų eilių padidinti absoliutinę kvantinę išeigą.

## **3.2. Fotoluminescencijos priklausomybė nuo temperatūros iškaitintuose kristaluose**

### **3.2.1 „Juosta-juosta“ nepusiausvirųjų krūvininkų žadinimas**

#### **FL juostų smailių priklausomybė nuo temperatūros**

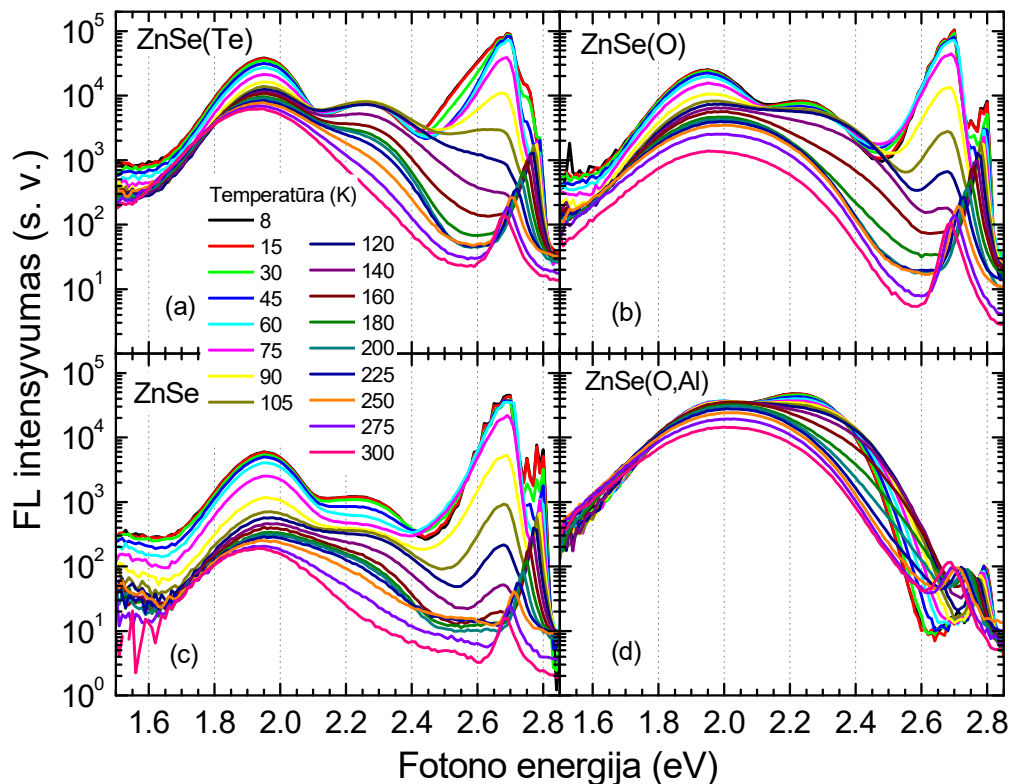
Cinko garuose iškaitintų ZnSe(Te), ZnSe(O), ZnSe(O,Al) ZnSe kristalų fotoluminescencijos spektrai, išmatuoti temperatūrų intervale nuo 8 iki 300 K yra pateikti paveiksluose 3.2.1.1 (a)-(d).

Visų kristalų FL spektrai susideda iš kraštinės bei dviejų persiklojusių LE ir HE priemaišinės liuminescencijos juostų. Ilgabangės LE juostos smailės spektrinė padėtis ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose apytiksliai yra ties 1,95eV (635 nm), o ZnSe(O,Al):Zn kristale LE juosta yra pasislinkusi į didesnių energijų pusę apie 50 meV. Trumpabangės HE juostos smailės spektrinė padėtis skirtinguose kristaluose yra 2,22- 2,25 eV energijų intervale.

Abiejų LE ir HE FL juostų smailių spektrinės padėties kylant temperatūrai, kinta panašiai: kylant temperatūrai žemųjų temperatūrų ruože, apytiksliai iki ~100 K HE ir iki ~160 K LE juostai, smailės slenka į didesniųjų energijų pusę, tačiau aukštesnėse kaip 100-160 K temperatūrose juostos pradeda slinkti į ilgesniųjų bangų pusę.

Verta pastebėti, kad žemose temperatūrose ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristalų FL spektruose yra stebima intensyvi kraštinės liuminescencijos juosta, kurios smailės yra ties ~2,7 eV. Intensyvi asimetrinė kraštinės liuminescencijos juosta tiriamuose ZnSe kristaluose susideda iš glaudžiai persiklojančių juostų, atsirandančių dėl krūvininkų spindulinės rekombinacijos sekliose donorų ir akceptorijų porose (~2,66 eV), rekombinacijos juosta–akceptorius (2,70 eV) bei fononinių pakartojimų juostų. Siaura FL juosta ties ~2,8 eV 8 K temperatūroje atitinka tarpjuostinę arba surišto eksitono rekombinacija. Silpnesnės liuminescencijos juostos ties ~2,78 eV ir ~2,75 eV ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose galima priskirti akceptoriuje surišto eksitono rekombinacijai bei pirmojo fononinio pakartojimo juostai, atitinkamai.. Išilginio optinio fonono (LO)

energija ZnSe yra 31 meV [97], o laisvojo eksitono ryšio energija - 21 meV [98].



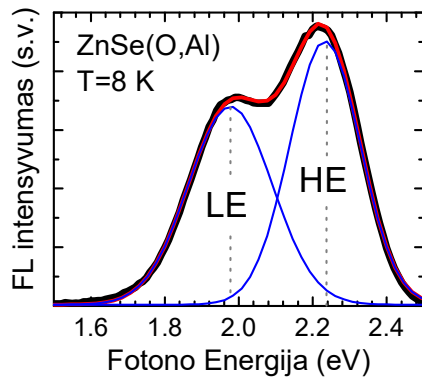
**3.2.1.1 pav.** Izovalentiškai legiruotų ir Zn garuose atkaitintų ZnSe kristalų FL spektrai 8-300 K temperatūrų intervale. Fotoluminescencija žadinama nuolatinės veikos He-Cd lazeriu (3,81 eV), žadinimo galios tankis –  $1,5 \text{ W/cm}^2$ . Bandinių storis – 2 mm.

Reikia pastebėti, kad deguonimi ir aliuminiu legiruotame ZnSe kristale, kraštinė FL yra nuslopinta (žr. 3.2.1.2 pav.). Tai gali būti paaiškinta efektais, susijusias su stipriu ZnSe(O,Al) legiravimu sekliais donoriais ( $\text{Al}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Al}_i$ ,  $\text{Zn}_i$ ). Izoliuotas aliuminis ZnSe formuoja seklius vandenilinio-tipo donorinius lygmenis, kurių ryšio energija lygi  $E_{d0} = 31,5 \text{ meV}$  [99]. Didinant aliuminio koncentraciją, dėl Kuloninės sąveikos tarp donorų, šiluminės jonizacijos energija mažėja proporcingai kubinei šakniai iš donorų koncentracijos,  $\sim N^{1/3}$ , šis sumažėjimas yra aprašomas *Debye–Conwell* dėsniumi [100,101]:

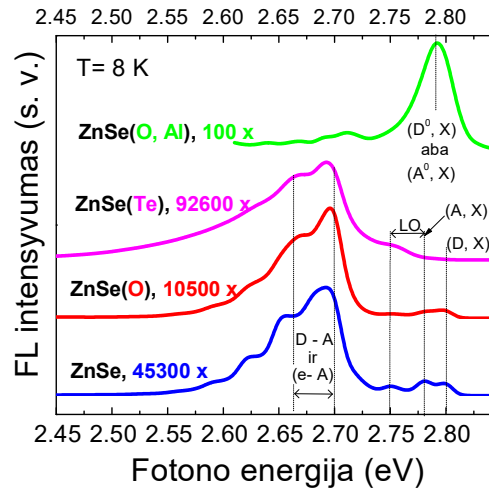
$$E_d = E_{d0} [1 - (N / N_{crit})^{1/3}]$$

Pasiekus donorų kritinį tankį, ZnSe  $N_{crit} = 0,24 / a_{B0}^3 = 5,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , sekliųjų donorų orbitalės pilnai persikloja. Dėl to donoro jonizacijos energija tampa lygi nuliui, puslaidininkis tampa „metališkuoju“. Todėl donorai yra jonizuojami netgi žemose temperatūrose, o seklaus donoro ir akceptoriaus poros susiformavimas tampa neįmanomas.

Antras efektas, galintis paaiškinti sekliųjų DA porų FL juostos slopinimą ZnSe(O,Al) kristale, yra susijęs su Kuloninės sąveikos ekranavimu tarp donoro ir akceptoriaus nepusiausvirųjų krūvininkų plazma [102]. Tiriamuose ZnSe(O,Al) kristaluose aliuminio oksido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koncentracija ZnSe lydale siekė ~0,1 %, todėl galima



**3.2.1.3 pav.** ZnSe(O,Al) kristalo priemaišinės fotoluminescencijos spektras 8 K temperatūroje (juoda kreivė), ir spektro aproksimacija dviguba Gausine funkcija (raudona bei mėlyna kreivės).



**3.2.1.2 pav.** Kraštinės FL spektrai izovalentiškai legiruotuose ir iškaitintuose ZnSe kristaluose 8 K temperatūroje (žr. 3.2.1.1 pav.). Skaičiai virš spektrų atitinka normavimo daugiklius. Spektrai yra laisvai pastumti vertikalčiai.

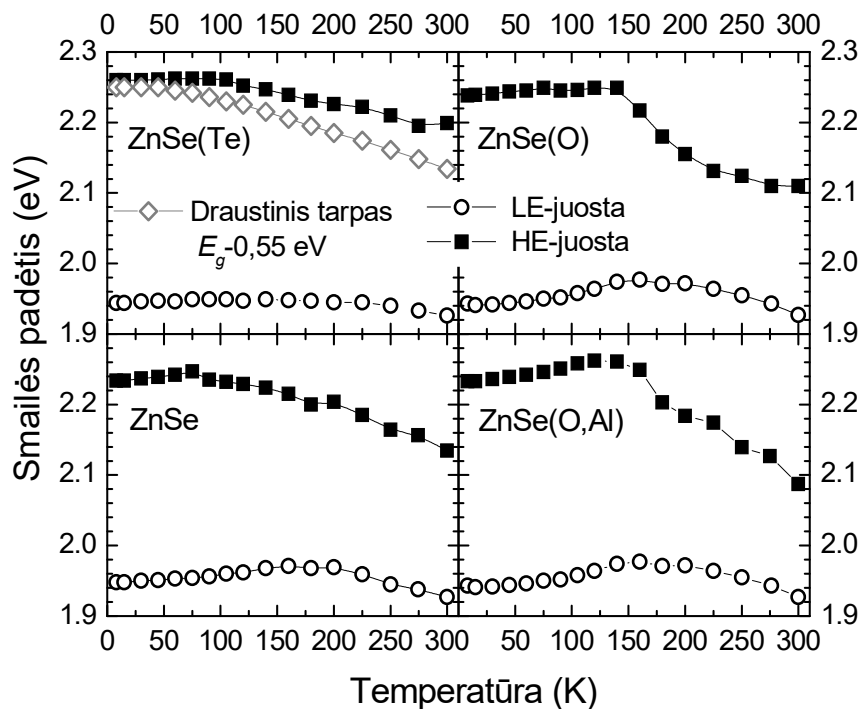
tikėtis, kad sekliųjų donorų ir laisvųjų krūvininkų tankis taipogi yra nemažesnis, nei  $\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eilės. Silpna FL juosta ties ~2,79 eV ZnSe(O,Al) kristalo spektre gali būti priskirta neutraliajame donore arba akseptoriuje surištojo eksitono spindulinei rekombinacijai [103].

Priemaišinės FL spektrai išmatuoti skirtingose temperatūrose buvo aproksimuojamos dviguba Gauso funkcija. Žemoje temperatūroje juostos gerai atsiskiria, todėl LE

juostos smailių spektrinės padėtys buvo laisvai varijuojamos siekiant gauti geriausią sutapimą (mažiausiu kvadratu metodu). Aukštesnėje temperatūroje, kur juostos stipriai persidengia, abiejų juostų smailių padėtys buvo fiksuojamos ir varijuojamos rankiniu būdu, kol buvo gaunamas geriausias sutapimas. Kiti parametrai (pusplotis ir intensyvumas) buvo keičiami kaip laisvi aproksimavimo parametrai. Aproksimuoto spektro pavyzdys iškaitintame ZnSe(O,Al) kristale yra pateiktas 3.2.1.3 pav. Alencevo-Foko metodu dekonvoliuotų ir dviguba Gauso funkcija aproksimuotų LE ir HE FL juostų smailių spektrinė padėtis skirtinguose kristaluose sutampa  $\pm 25$  meV ribose kambario temperatūroje.

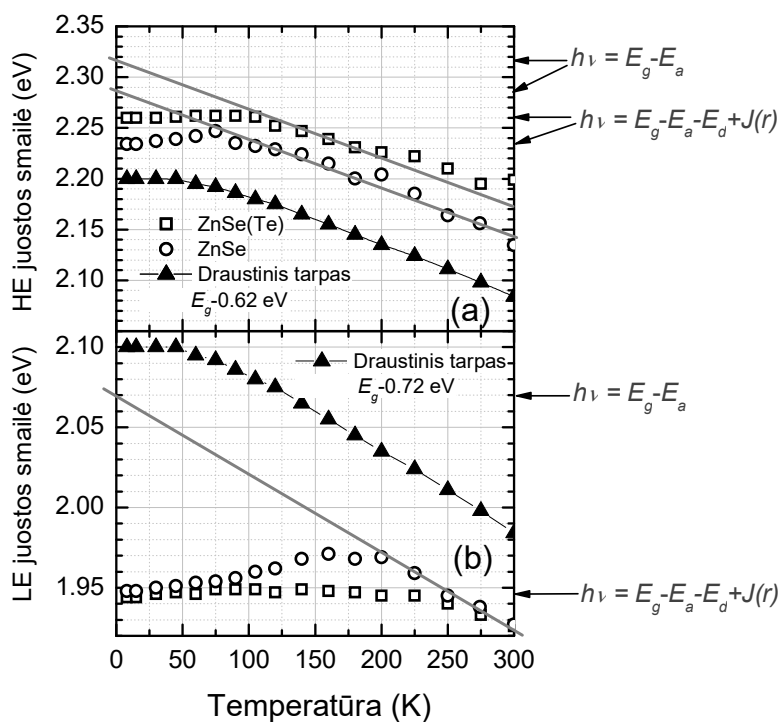
### Juostų smailių priklausomybė nuo temperatūros

Juostų smailių priklausomybė nuo temperatūros yra atvaizduota 3.2.1.4 pav.



**3.2.1.4 pav.** LE (tuščiaviduriai apskritimai) ir HE (juodi kvadratai) priemaišinės liuminescencijos juostų smailių padėties bei draustinio tarpo (tuščiaviduriai rombai) priklausomybė nuo temperatūros (draustinis tarpas pastumtas žemyn per 0,55 eV ).

Žemoje, 8 K, temperatūroje HE juostos spektrinė padėtis ZnSe, ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose yra ties ~2,235 eV, tuo tarpu ZnSe(Te) ji yra pasistūmusi į didesniųjų energijų pusę per 25 meV. Kylant temperatūrai, iki ~100 K ZnSe(Te) ir ZnSe bei iki ~140 K ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, HE juosta stumiasi į didesniųjų energijų pusę. Temperatūrai pakilus aukščiau, HE juosta slenka į mažesniųjų energijų pusę sparta, sutampančia su draustinio tarpo temperatūrinio mažėjimo greičiu tiriamuose ZnSe kristaluose, lygia 0,45 meV/K. Tokia juostos temperatūrinė priklausomybė yra būdinga donorų ir akceptorų porų liuminescencijai [104].



**3.2.1.5 pav.** HE (a) ir LE juostų (b) smailių padėties priklausomybė nuo temperatūros ZnSe(Te) (kvadratai) ir ZnSe (skrituliukai) kristaluose. Draustinių energijų tarpo kreivė yra pastumta žemyn (nurodyta) analizės patogumui. Grafike pažymėtos fotonų energijų vertės atitinka  $h\nu = E_g - E_a$  („juosta-akceptorius“) ir  $h\nu = E_g - E_a - E_d + J(r)$  („donoras-akceptorius“) rekombinaciją.

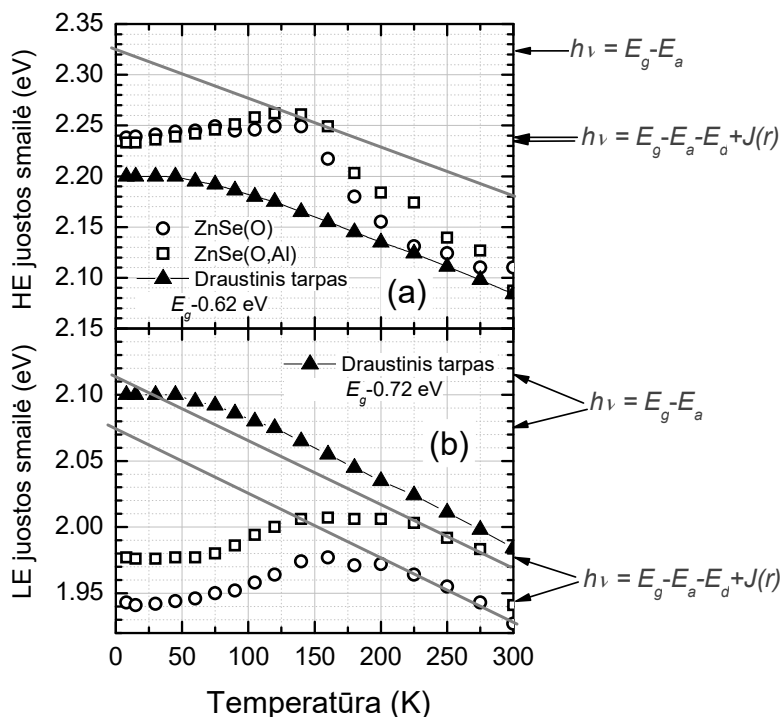
Tokią temperatūrinę spektrinių smailių padėties priklausomybę galima paaiškinti sekančiai. Temperatūrose, daug mažesnėse nei seklaus donoro jonizacijos energija,  $kT \ll E_d$ , nepusiausvirieji krūvininkai yra pagaunami į

donorus ir akceptorius, todėl dominuoja spindulinė rekombinacija DA porose (reikia turėti omenyje, kad labai aukšti sužadavimo lygiai gali užsotinti DA porų rekombinacijos kanalą), o emituojamo fotono energija yra lygi  $h\nu = E_g - E_a - E_d + J(r)$ , kur  $E_g$  yra draustinių energijų tarpas,  $E_a$ ,  $E_d$  yra akceptoriaus ir donoro jonizacijos energija, o  $J(r)$  – Kuloninės sąveikos narys. Didėjant temperatūrai, seklūs donorai yra palaipsniui jonizuojami, dėl ko krūvininkai yra išmetami į laidumo juostą, ir paskiau rekombinuoja į akceptorių arba nespinduliniu būdu. Todėl liuminescencijos juosta slenkasi į didesniųjų energijų pusę. Aukštesnėse temperatūrose seklūs donorai yra pilnai jonizuojami, o dominuojančiu tampa „juosta-akceptorius“ rekombinacijos mechanizmas. Todėl aukštesnėse temperatūrose „juosta-akceptorius“ FL juostos temperatūrinis slinkimas atkartoja draustinių energijų tarpo temperatūrinį slinkimą, o emituojamų fotonų energija yra lygi  $h\nu = E_g - E_a$ . Tokia FL juostos smailės temperatūrinė priklausomybė yra ryškiai būdinga HE juostai, ir kiek silpniau išreikšta LE juostai. Taigi, donoro jonizacijos energiją  $E_d + J(r)$  galima sužinoti pratęsus HE juostos polinkį iki susikirtimo su ordinačių ašimi 0 K temperatūroje (pilkaji tiesė 3.2.1.5 (a) paveiksle). Tuomet gautoji fotono energijos vertė,  $h\nu = E_g - E_a$ , atitiks rekombinaciją juosta-akceptorius. Atėmus gautąją  $E_g - E_a$  vertę iš eksperimentiškai nustatytos HE juostos smailės padėties 8 K temperatūroje, nustatysime narį  $E_d + J(r)$  (žr. 3.2.1.5 pav. (a)). Tokiu metodu nustatyta  $E_d + J(r)$  nario vertė ZnSe(Te) kristale yra lygi 2,316-2,260 = 56 meV, o ZnSe kristalui – 2,287-2,234 = 53 meV. Žinodami  $E_d + J(r)$  vertę, galime įvertinti HE juostos nerelaksavusio akceptoriaus jonizacijos energiją  $E_a = E_g - h\nu - E_d + J(r)$ . ZnSe draustinis tarpas nulinėje temperatūroje yra lygus 2,82 eV, todėl ZnSe(Te)  $E_a = 2,82 - 2,260 - 0,056 = 504$  meV, o nelegiruotajam ZnSe  $E_a = 2,82 - 2,234 - 0,053 = 533$  meV.

Degunimi ir degunimi su aliuminiu legiruotuose kristaluose aukštesnėse temperatūrose, kur dominuoja juosta-akceptorius spindulinės rekombinacijos mechanizmas, HE juosta slenka sparčiau nei draustinis energijų tarpas (3.2.1.6 pav. (a)). Galima manyti, kad spartesnį HE juostos



slinkimą deguonimi legiruotuose kristaluose nulemia deguonies sąlygoto rekombinacijos centro temperatūrinis nestabilumas. Šią prielaidą netiesiogiai patvirtina didelis deguonies difuzijos koeficientas ZnSe (1300 K temperatūroje),  $\sim 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  [105], kuris yra penkiomis eilėmis didesnis už telūro difuzijos koeficientą  $\sim 6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  (1300 K temperatūroje) [106].



**3.2.1.6 pav.** HE (a) ir LE (b) juostų smailės padėties temperatūrinė priklausomybė ZnSe(O) (skrituliukai) ir ZnSe(O,Al) (kvadratai) kristaluose. Draustinių energijų tarpo kreivė yra pastumta žemyn 0.6 eV patogumo dėlei. Grafike pažymėtos fotonų energijų vertės atitinka  $h\nu = E_g - E_a$  („juosta-akceptorius“) ir  $h\nu = E_g - E_a - E_d + J(r)$  („donoras-akceptorius“) rekombinaciją.

Temperatūra, kuriai esant ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose vyksta HE juostos mechanizmų pasikeitimas iš „D-A“ į „e-A“ yra aukštesnė, nei ZnSe(Te) ir ZnSe. Todėl galima manyti, kad deguonimi legiruotų ZnSe kristalų paviršiuje HE juostos seklaus donoro energija yra didesnė nei ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose. Apytikslis įvertinimas rodo, kad HE juostos donoro jonizacijos energija ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose (žr. 3.2.1.6 pav.(a)) yra  $2,323 - 2,235 \approx 90 \text{ meV}$ . Analogiškai galima įvertinti ir LE juostos

nerelaksavusių donorų ir akceptorių šiluminės jonizacijos energijas (žr. 3.2.1.5 pav. (b) ir 3.2.1.6 pav. (b)).

Iš FL smailių spektrinės padėties temperatūrinių priklausomybių įvertintos donorų ir akceptorių šiluminės jonizacijos energijos yra surašytos 3.2.1.1 lentelėje. Apibendrinus 3.2.1.1 lentelę galima teigti, kad visuose tiriamuose ZnSe kristaluose paviršiuje sužadintų nepusiausvirųjų krūvininkų spindulinė rekombinacija HE juostoje vyksta iš seklaus donoro į gilų akceptorių. Tuo tarpu LE juostos donoras ir akceptorius yra gilesni. Kristalą legiruoju telūru, donorų ir akceptorių lygmenys praktiškai nepakinta palyginus su lygmenimis nelegiruotame ZnSe kristale. Legiravimas deguonimi pakeičia donorų ir akceptorių jonizacijos energijas. Taip pat galima pažymėti, kad donoro ir akceptoriaus lygmenų poslinkis ZnSe(O,Al) kristale atžvilgiu nelegiruoto ZnSe yra didesnis, nei lygmenų ZnSe(O) kristale.

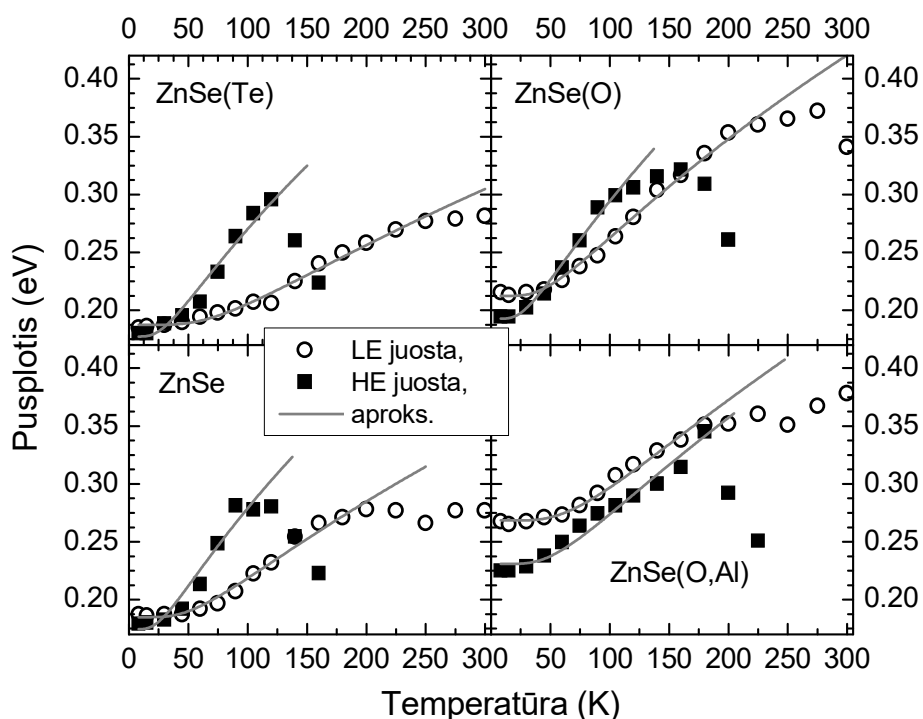
<b>3.2.1.1 lentelė.</b> LE ir HE juostų donorų ir akceptorių jonizacijos energijos 8 K temperatūroje (žr. 3.2.1.5 pav. ir 3.2.1.6 pav.)					
	$E_g$ , eV	„e-A“, eV	„D-A“, eV	$E_d + J(r)$ , eV	$E_a$ , eV
<b>HE juosta</b>					
ZnSe(Te)	2.82	2,316	2,26	<b>0,056</b>	<b>0,5</b>
ZnSe		2,287	2,234	<b>0,053</b>	<b>0,53</b>
ZnSe(O)		2,323	2,235	<b>0,09</b>	<b>0,5</b>
ZnSe(O,Al)		2,323	2,235	<b>0,09</b>	<b>0,5</b>
<b>LE juosta</b>					
ZnSe(Te)	2.82	2,069	1,944	<b>0,125</b>	<b>0,75</b>
ZnSe		2,069	1,948	<b>0,121</b>	<b>0,75</b>
ZnSe(O)		2,073	1,943	<b>0,13</b>	<b>0,75</b>
ZnSe(O,Al)		2,114	1,977	<b>0,137</b>	<b>0,71</b>

### **Priemaišinės liuminescencijos juostų puspločių priklausomybė nuo temperatūros**

Priemaišinės fotoluminescencijos LE ir HE juostų puspločių priklausomybės nuo temperatūros yra pavaizduotos 3.2.1.7 pav.

Augant temperatūrai, LE ir HE juostų puspločiai didėja. Temperatūrų intervale nuo 8 K iki ~150 K HE juostos išplitimas yra pastebimai spartesnis

nei LE juostos. Tačiau temperatūrai pakilus aukščiau 120-150 K, HE juosta staigia pradeda siaurėti. Temperatūra, ties kuria prasideda juostos susiaurėjimas, apytiksliai sutampa su temperatūra, kurioje vyksta rekombinacijos mechanizmo virsmas iš „D-A“ į „e-V“. Todėl manytina, kad spartus HE susiaurėjimas yra susijęs su rekombinacijos mechanizmo pasikeitimu iš „D-A“ į „e-V“. LE juostos pusplotis didėja visuose kristaluose 8-300 K temperatūrų intervale. Galima pažymėti, kad deguonimi legiruotuose kristaluose priemaišinės liuminescencijos juostų išplitimas yra didesnis, nei ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose.



**3.2.1.7 pav.** LE (tuščiaviduriai apkritimai) ir HE juostos (juodi kvadratai) puspločio priklausomybė nuo temperatūros.

Juostų temperatūrinį išplitimą galima paaiškinti didėjančiu elektron-fononinės sąveikos stiprumu. Gauso formos emisijos juostoms pusplotis yra aprašomas dėsnium [107]

$$L_e(T) = L_e(0) \cdot \left[ \text{th}\left(\frac{\hbar\Omega_e}{2kT}\right) \right]^{-1/2}. \quad (3.2.1.1)$$

Čia  $L_e(0)$  yra juostos pusplotis nulinėje temperatūroje,  $\hbar\Omega_e$  – sužadinto centro fonono energija,  $k$  – Bolcmano konstanta. Abiejų LE ir HE juostų eksperimentinės puspločių temperatūrinės priklausomybės žemesniųjų temperatūrų intervale gerai aproksimuojamos (3.2.1.1) lygtimi (pilkos išsitiesinės kreivės paveiksle 3.2.1.7).

Juostos puspločių ir fononų energijų reikšmės yra surašytos lentelėje 3.2.1.2.

**Lentelė 3.2.1.2.** Iškaitintų ZnSe kristalų LE ir HE FL juostų pusplotis nulinėje temperatūroje  $L_e(0\text{ K})$ , juostą formuojančio fonono energija  $\hbar\Omega_e$ , fotoluminescenciją žadinant kristalų paviršiuje

	ZnSe(Te)		ZnSe		ZnSe(O)		ZnSe(O,Al)	
	LE	HE	LE	HE	LE	HE	LE	HE
$L_e(0\text{ K}), \text{ meV}$	187	177	185	175	212	193	268	230
$\hbar\Omega_e, \text{ meV}$	20,6	7,9	15	7,3	13,5	7,9	19,8	15,4

Skirtinguose tiriamuose ZnSe kristaluose abiejų juostų fononų energijos mažesnės už ZnSe gardelės LO fononų energiją ( $\hbar\Omega_{LO} = 31 \text{ meV}$ ). Verta atkreipti dėmesį į neįprastai mažą HE juostos fonono energiją, kuri yra 2-4.3 kartų mažesnė už LO fononų energiją. Harmoninio osciliatoriaus savųjų svyravimų dažnis yra lygus  $\hbar(k_r/M)^{1/2}$ , kur  $k_r$  yra ryšio su gardele konstanta, o  $M$  yra defektą sudarančių virpančių dalelių masė [107]. Todėl, galimai, mažą HE juostos fonono energiją sąlygoja silpnas centro ryšis su kristalo gardele dėl deguonies cheminio aktyvumo arba seleno ir/arba cinko vakansijų, esančių defektų kompleksų sudėtyje. Įterpian deguonį kartu su aliuminiu, HE juostą formuojančio fonono energija padidėja. Tai netiesiogiai patvirtina, kad aliuminis įeina į spindulinės rekombinacijos centrų sudėtį, atsakingų už HE FL juostą. Darbe [108] termodinaminiais skaičiavimais yra parodyta, kad ZnSe legiravimas deguonimi, turinčiu didelį elektroneigiamumą, turėtų skatinti seleno vakansijų  $V_{Se}$  susidarymą, kurios, manoma, atlieka seklaus donoro ( $E_d = 10\text{-}16 \text{ meV}$ ) vaidmenį ZnSe [109]. Kita vertus, plačiatarpiuose puslaidininkiuose, tokiuose kaip GaN [60], gardelės struktūriniai defektai, pvz. dislokacijos, gali „surišti“ priemaišinius atomus, todėl priemaišos, esančios

struktūrinių gardelės defektų riboje taip pat gali būti silpniau surištos su medžiagos atomais.

### Priemaišinės liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros paviršinio sužadinimo sąlygomis

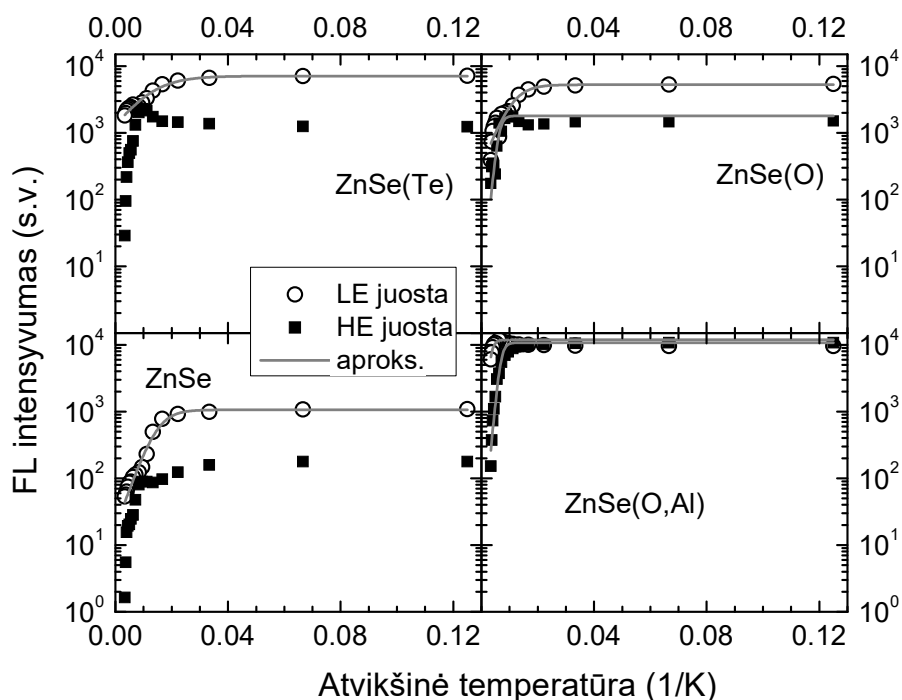
Temperatūrinė LE ir HE juostų integrinių intensyvumų priklausomybė ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose yra pavaizduota 3.2.1.8 pav. Visuose kristaluose, išskyrus ZnSe(O,Al), LE juosta gęsta sparčiau nei HE. Temperatūrai kylant nuo 8 K iki 300 K, dėl intensyvėjančios nespindulinės rekombinacijos ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O), ZnSe(O,Al) kristalų LE ir HE juostų FL intensyvumai sumažėja, atitinkamai, 4, 20, 14, 1.6 ir 43, 110, 9, 71 kartų. Juostų šiluminio gesinimo potencialiniai barjerai buvo nustatomi eksperimentines intensyvumo priklausomybes aproksimuojant Arenijaus lygtimi:  $I(T) = I_0 / (1 + C \exp[-E_a/k_B T])$ . Čia  $I_0$  yra FL intensyvumas nuliniėje temperatūroje,  $E_a$  yra šiluminės jonizacijos barjeras,  $C = p_{nr0}/p_r$  yra parametras, lygus nespindulinės ir spindulinės rekombinacijos spartų santykiui, kai  $T=0$ , o  $k_B$  yra Bolcmano konstanta. Šiluminės jonizacijos  $E_a$  energijos vertės bei spartų santykiai  $C$  yra pateikti lentelėje 3.2.1.3.

<b>Lentelė 3.2.1.3 . LE ir HE juostų šiluminės jonizacijos energijos <math>E_a</math>(meV) ir nespindulinės bei spindulinės rekombinacijos spartų santykis <math>C</math></b>				
		LE juosta	HE juosta	
ZnSe(Te)	$E_a$ (meV)	<b>12</b>	<b>56</b>	170
	C	4,5	87	30000
ZnSe	$E_a$ (meV)	<b>23,5</b>	<b>53</b>	170
	C	58	314	30000
ZnSe(O)	$E_a$ (meV)	<b>22,4</b>	<b>90</b>	
	C	15,7	400	
ZnSe(O,Al)	$E_a$ (meV)	<b>100</b>	<b>90</b>	
	C	37	1300	

Nepusiausvirosius krūvininkus sužadinant kristalo paviršiuje, potencialinis barjeras krūvininkams rekombinuoti nespinduliniu būdu iš HE juostos centrų

yra didesnis, nei LE juostos centras, išskyrus ZnSe(O,Al). HE juostos rekombinacijos centrai ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose turi du nespindulinės rekombinacijos barjerus. Deguonimi legiruotuose ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, HE juostos donoro šiluminės jonizacijos energijos sutampa.

Intensyvią paviršinę nespindulinę rekombinaciją tiriamuose kristaluose galima sieti su mechaniniu paviršiaus pažeidimu poliruojant kristalus, bei cheminiu užteršimu atmosferoje esančiais cheminiais junginiais, pirmiausiai – chemiškai aktyviu deguonim, kurio padidinta koncentracija paviršiniuose sluoksniuose buvo pranešama [110] darbe.



**3.2.1.8 pav.** LE (tuščiaviduriai apkritimai) ir HE juostos (juodi kvadratai) intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros izovalentiškai legiruotuose ir iškaitintuose ZnSe kristaluose. Pilkos kreivės atitinka Arenijaus lygtimi aproksimuotas priklausomybes.

Apibendrinant fotoluminescencijos spektrų temperatūrinių priklausomybių tarpjuostinio žadinimo sąlygomis rezultatus, galima pažymėti, kad visuose kristaluose spindulinė rekombinacija HE juostoje vyksta iš seklaus donoro į gilųjį akceptorį. Tuo tarpu rekombinacijos kanale, atsakingame už

LE juosta, krūvininkai rekombinuojama iš gilesnių, stipriau lokalizuotų donoro ir akceptorinio lygmenų. Kristalą legiruojant telūru ir deguonimi (deguonį aktyvuojant mechaniškai), donoro ir akceptorinio lygmenys praktiškai nepakinta ir sutampa su nelegiruotojo ZnSe atitinkamais lygmenimis. Tuo tarpu legiravimas deguonimi ir aliuminiu pakeičia donoro ir akceptorinio lygmenų energijas, palyginus su nelegiruotu ZnSe.

Abiejose LE ir HE juostuose lokalinių vibracijų modų energijos yra pastebimai mažesnės, nei optinių išilginių fononų energija ZnSe kristale ( $\hbar\Omega_{LO} = 31$  meV). LE juostos fononų energija skirtinguose kristaluose paviršiuje apytiksliai lygi 15-20 meV, o HE fononų energija yra daugiau kaip tris kartus mažesnė už LO fononų energiją ZnSe, ir ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose ji tesiekia  $\sim 8$  meV, o ZnSe(O,Al) kristale ji lygi 15 meV. Mažą HE juostos fonono energiją, galimai, sąlygoja gardelės struktūriniai defektai arba didelė vakansijų ir chemiškai aktyvių atmosferos komponentų koncentracija kristalo paviršiuje. Papildomas kolegiravimas aliuminiu du kartus padidina lokalinių fononų energijas HE juostoje.

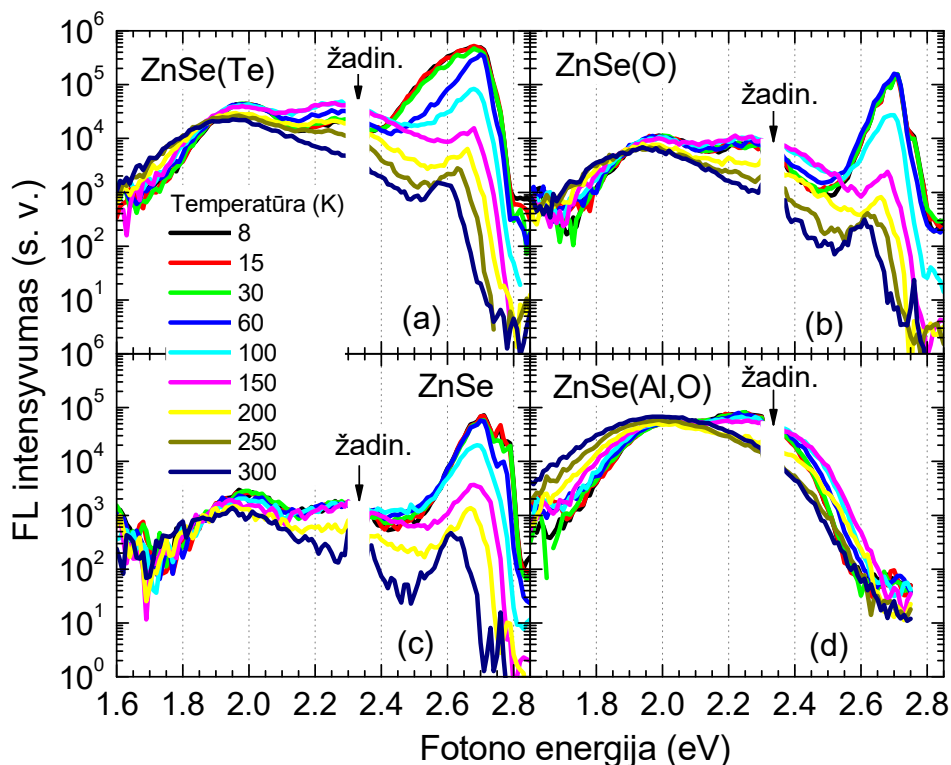
Tarpjuostinio žadinimo sąlygomis, kuomet šviesa sugerama paviršiniame sluoksnyje, pasireiškia intensyvi nespindulinė rekombinacija visuose kristaluose. ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose nespindulinės rekombinacijos barjerai paviršiuje lygūs 12-23 meV, o ZnSe(O,Al) kristale barjerai nespindulinei krūvininkų rekombinacijai yra didesni ir sudaro  $\sim 100$  meV.

### **3.2.2 Dvipakopis nepusiausvirųjų krūvininkų žadinimas**

#### **Fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros, krūvininkus žadinant dvipakopiškai kristalo tūryje**

Paviršiaus įtaką krūvininkų rekombinacijai galima eliminuoti pritaikius dvipakopį kristalo tūryje. Reikia pažymėti, kad naudojant dvipakopį žadinimą tiesinė šviesos sugertis spindulinės rekombinacijos centrais turi didelę įtaką, kas detaliau aptarta 3.4 skyrelyje. Dvipakopiškai sužadintų iškaitintų ZnSe

kristalų fotoluminescencijos spektrai, išmatuoti 8-300 K temperatūrų intervale, yra atvaizduoti 3.2.2.1 pav. Liuminescencijos žadinimui panaudoti šviesos impulsai, kurių fotono energija sudarė 2,33 eV, o impulso trukmė siekė 4 ns, žadinančiosios spinduliuotės galios tankis sudarė 3 MW/cm<sup>2</sup>. FL signalas buvo registruojamas su 0,1 μs delsa žadinančiojo impulso atžvilgiu.



**3.2.2.1 pav.** Dvipakopiškai sužadintų ZnSe(Te) (a) ZnSe(O) (b), ZnSe (c) ir ZnSe(O,Al) (d) kristalų FL spektrai, esant skirtingoms temperatūroms.

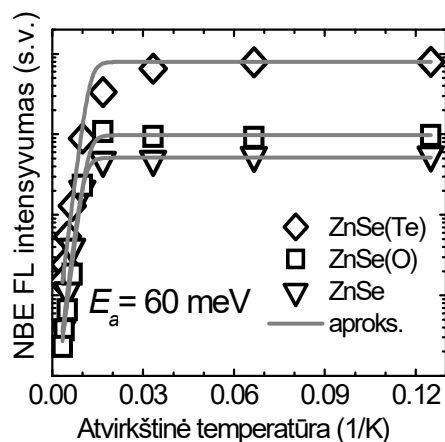
Liuminescenciją žadinant tūryje, ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O) kristalų FL spektrai yra panašūs ir susideda iš intensyvios kraštinės liuminescencijos, bei persiklojančių LE ir HE priemaišinės FL juostų. ZnSe(O,Al) kristaluose yra stebima tik giliųjų centrų liuminescencija, susidedanti iš dviejų glaudžiai persiklojančių liuminescencijos juostų.

Kraštinės fotoluminescencijos integrinio intensyvumo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros iškaitintuose ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose yra atvaizduota paveiksle 3.2.2.2.

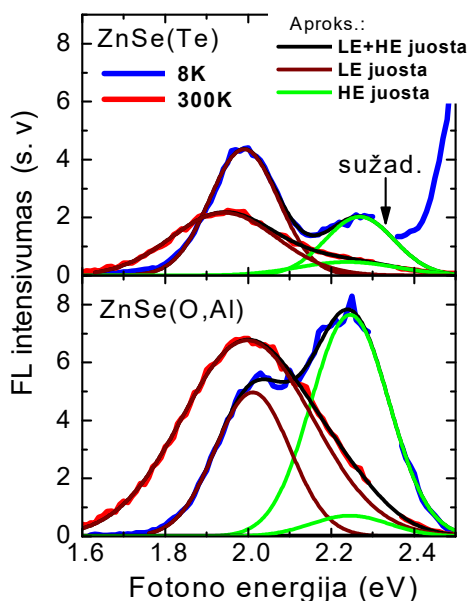


Legiravimas telūru ir deguonim kraštinės FL intensyvumą padidina 15,5 kartų, o deguonimi – 2 kartus, palyginus su nelegiruotu ZnSe kristalu. Kraštinės FL šiluminio gesinimo energija yra lygi 60 meV visuose kristaluose ir gerai sutampa su seklaus akceptoriaus jonizacijos energija ( $E_a=57$  meV), nustatyta iš azotu legiruoto ZnSe FL tyrimų [111]. Kraštinės FL juostos smailė yra ties 2.705 eV visuose kristaluose 8 K temperatūroje, 115 meV žemiau nei ZnSe draustinis tarpas, todėl ją galima susieti su krūvininkų spinduline rekombinacija sekliose donorų ir akceptorių porose.

Giliųjų centrų emisijos spektrai 8 - 300 K temperatūrų intervale buvo aproksimuojami dviguba Gauso funkcija. Juostų smailių spektrinės padėtys buvo fiksuojamos ir keičiamos rankiniu būdu, kiti parametrai paliekami kaip laisvai kintantys. Aproksimuoti FL spektrai, išmatuoti 8 K ir 300 K temperatūroje ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, yra pateikti 3.2.2.3 pav.



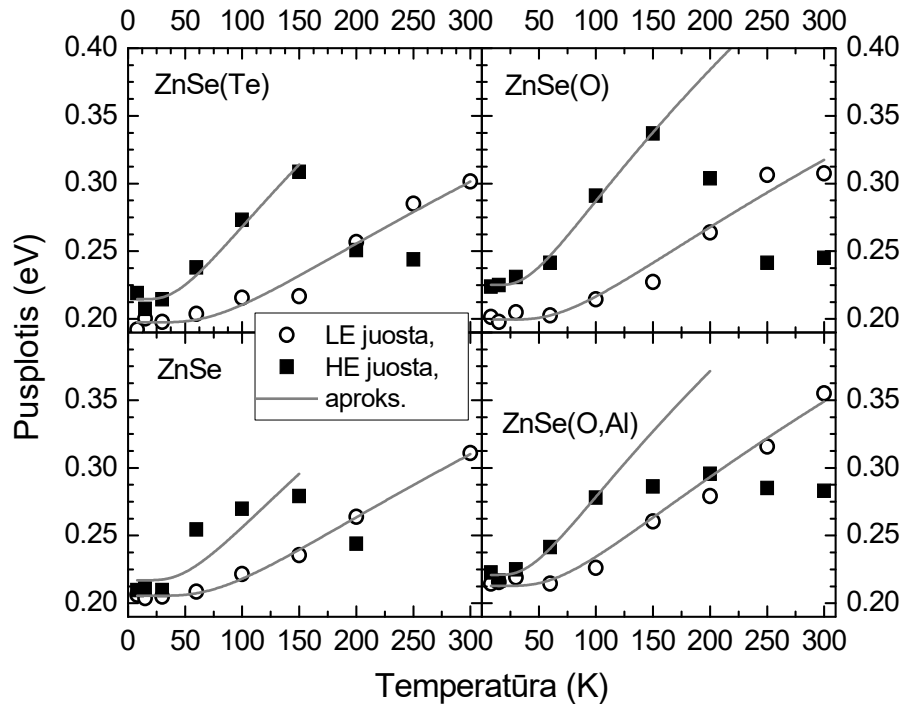
**3.2.2.2 pav.** Kraštinės FL intensyvumo priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros ZnSe(Te) (rombai), ZnSe(O) (kvadratai) ir ZnSe (trikampiai).



**3.2.2.3 pav.** Kristalo tūryje dvipakopiškai sužadintos FL spektrai ZnSe(Te) (a) ir ZnSe(O,Al) (b) kristaluose, išmatuoti 8 K (mėlynos kreivės) ir 300 K (raudonos kreivės) temperatūrose ir jų aproksimuotos komponentės: LE juosta (raudonos kreivės) ir HE juosta (žalios kreivės) bei LE ir HE aproksimuotų juostų suma (juodos kreivės).

## FL juostų pločio priklausomybė nuo temperatūros, krūvininkus žadinant dvipakopiškai kristalo tūryje

Priemaišinės FL abiejų LE ir HE juostų puspločių priklausomybės nuo temperatūros yra pavaizduotos 3.2.2.4 pav.



3.2.2.4 pav. LE (tuščiaviduriai apkritimai) ir HE juostos (juodi kvadratai) puspločio priklausomybė nuo temperatūros.

Kristalo tūryje sužadintos FL juostų puspločių priklausomybės nuo temperatūros yra panašios į puspločių priklausomybes, gautas esant nuostoviam tarpjuostiniam paviršiniam žadinimui (žr. 3.2.1.7 pav.). Kylant temperatūrai, HE juostos temperatūrinis išplitimas yra spartesnis nei LE juostos 8-150 K temperatūrų intervale. Aukštesnėse temperatūrose dėl šiluminio gesinimo ir rekombinacijos mechanizmų pasikeitimo HE juosta siaurėja. Abiejų juostų puspločių priklausomybės nuo temperatūros buvo aproksimuojamos lygtimi (3.2.1.1) mažiausių kvadratų metodu. Abiem FL juostoms nustatytos puspločių ir fononų energijos skirtinguose kristaluose yra pateiktos lentelėje 3.2.2.1.

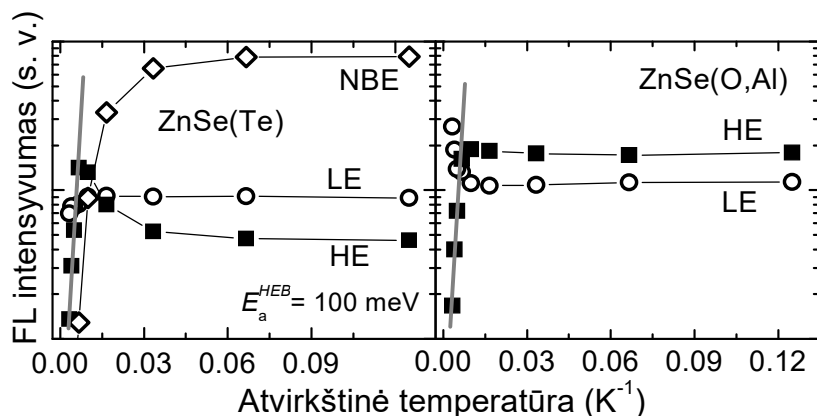
<b>Lentelė 3.2.2.1.</b> Dvipakopiškai kristalo tūryje sužadintų iškaitintų ir izovalentiškai legiruotų ZnSe kristalų LE ir HE FL juostos pusplotis $L_e$ , fonono energija $\hbar\Omega_e$ .								
	<b>ZnSe(Te)</b>		<b>ZnSe</b>		<b>ZnSe(O)</b>		<b>ZnSe(O,Al)</b>	
	LE	HE	LE	HE	LE	HE	LE	HE
Dvipakopis FL sužadinimas								
$L_e$ , meV	197	215	206	217	200	225	213	225
$\hbar\Omega_e$ , meV	23,7	13,1	24,4	15,6	21,6	12,3	20,2	16,5
Juosta-juosta FL sužadinimas (iš lentelės 3.2.1.2.)								
$L_e(0\text{ K})$ , meV	187	177	185	175	212	193	268	230
$\hbar\Omega_e$ , meV	20,6	7,9	15	7,3	13,5	7,9	19,8	15,4

Lyginant parametrus, gautus FL sužadinant tūryje ir paviršiuje, tūrinio dvipakopio žadinimo sąlygomis LE ir HE juostos pastebimai išplinta 8 K temperatūroje ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose. Deguonimi legiruotuose kristaluose tendencija yra priešinga- pereinant nuo paviršinio prie tūrinio žadinimo juostos susiaurėja (išskyrus HE juosta ZnSe(O) kristale).

Keičiant žadinimo sąlygas iš paviršinio į tūrinį, abiejų juostų fononų energijos padidėja visuose kristaluose. Verta pastebėti, kad visuose kristaluose, išskyrus ZnSe(O,Al), HE juostos fononų energija, pereinant iš paviršinio į tūrinį sužadinimą, padidėja apie du kartus. Manytina, kad šis padidėjimas gali būti susijęs su kristalo paviršiaus užteršimu atmosferos elementais (deguonim, ir t.t.). Gautos fononų energijos reikšmės esant dvipakopiam sužadinimui 3.6 skyrelyje bus panaudotos elektron-fononinės sąveikos stiprumo įvertinimui.

### **Priemaišinės liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros, krūvininkus žadinant dvipakopiškai kristalo tūryje**

Priemaišinės ir kraštinės fotoluminescencijos juostų spektriškai integruotų intensyvumų priklausomybė nuo temperatūros dvipakopio žadinimo sąlygomis yra atvaizduota 3.2.2.6 pav. ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose visų liuminescencijos juostų intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros pobūdis yra panašus, todėl 3.2.2.6 pav. atvaizduota tik ZnSe(Te) kristalo FL intensyvumo temperatūrinė priklausomybė.



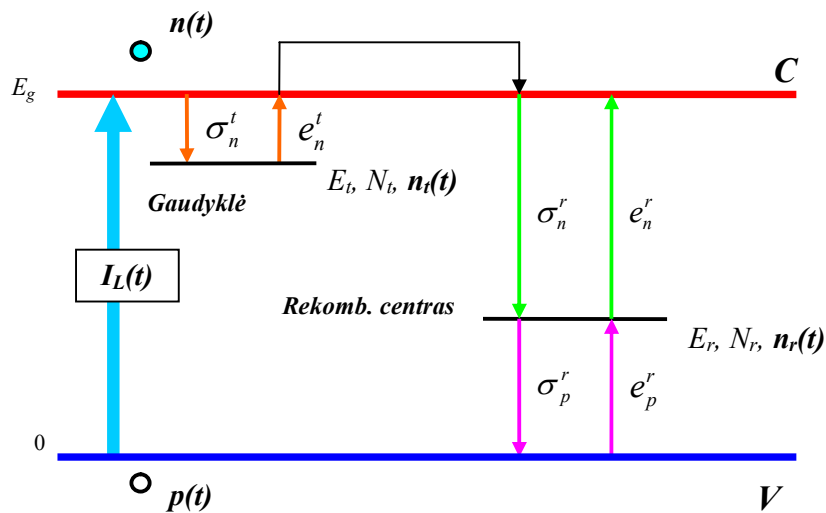
**3.2.2.6 pav.** Priemaišinės HE (kvadratai) LE (apskritimai) ir kraštinės (rombai) liuminescencijos juostų priklausomybė nuo atvirkštinės temperatūros iškaitintuose ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristaluose.

Termiškai stabilios LE juostos intensyvumas ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose silpnai priklauso nuo temperatūros temperatūrų ruože nuo 8 iki 300 K. Tačiau ZnSe(O,Al) kristale LE juostos temperatūrinė priklausomybė yra netipiška kadangi didėjant temperatūrai jos intensyvumas padidėja apie 2 kartus. HE juostos intensyvumas visuose tiriamuose ZnSe kristaluose, išskyrus ZnSe(O,Al), žemesniųjų temperatūrų intervale didėja. Šis HE juostos didėjimas gali būti aiškinamas krūvininkų, termiškai jonizuotų iš seklių DA porų, pagavimu į HE FL juostos centrus. Reikia pabrėžti, kad ZnSe(O,Al) kristale dominuoja spindulinė rekombinacija gardelės defektuose, tuo tarpu kituose ZnSe kristaluose kraštinės liuminescencijos našumas yra beveik eile didesnis.

Temperatūrai pakilus virš ~100 K, HE juostos intensyvumas staigiai mažėja visuose kristaluose, o jos šiluminės aktyvacijos energija sudaro nuo 90 iki 100 meV skirtinguose kristaluose. Reikia pastebėti, kad tarpjuostinio žadinimo sąlygomis HE juostos aktyvacijos energija ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose yra kiek mažesnė, ~55 meV, nei dvipakopio žadinimo sąlygomis, ~100 meV. Tuo tarpu deguonimi legiruočių kristalų HE juostos aktyvacijos energija ir tūryje, ir paviršiuje yra vienoda ir sudaro ~100 meV.

### 3.3 Liuminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas

Eksperimentiškai nustatytas LE juostos intensyvumo padidėjimas kylant ZnSe(O,Al) kristalo temperatūrai yra neįprastas, tačiau gali būti naudingas panaudojant šiuos kristalus scintiliaciniuose detektoriuose. Šis padidėjimas gali būti aiškinamas į prilipimo lygmenis pagautų krūvininkų terminiu sužadimu į laidumo juostą ir paskesni jų pagavimą į centrus, atsakingus už LE FL juostą. Šios prielaidos patikrinimui buvo sudarytas supaprastintas krūvininkų rekombinacijos modelis, kuriame yra vienas krūvininkų pagavimo lygmuo ir vienas rekombinacijos lygmuo. Rekombinacijos schema yra vaizduota 3.3.1 pav.



3.3.1 pav. Krūvininkų rekombinacijos modelis vienam krūvininkų pagavimo ir vienam rekombinacijos lygmeniui.

Šią rekombinacijos schemą matematiškai galima aprašyti kinetinių lygčių sistema (3.3.1)-(3.3.4), kur  $n(t,T)$  ir  $p(t,T)$ , yra laisvųjų elektronų ir skylių tankis,  $n_t(t,T)$  – prilipusiųjų elektronų tankis, o  $n_r(t,T)$  – elektronų tankis rekombinacijos centre [112]:

$$\frac{dn}{dt} = G_L(t) - \sigma_n^t v_{th}^n n (N_t - n_t) + e_n^t n_t - \sigma_n^r v_{th}^n n (N_r - n_r) - e_n^r n_r \quad (3.3.1)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \sigma_n^t v_{th}^n n (N_t - n_t) - e_n^t n_t \quad (3.3.2)$$

$$\frac{dn_r}{dt} = \sigma_n^r v_{th}^n n (N_r - n_r) - e_n^r n_r - \sigma_p^r v_{th}^p p n_r + e_p^r (N_r - n_r) \quad (3.3.3)$$

$$p = n + n_r + n_t - N_t \quad (3.3.4)$$

Čia  $G_L(t)$  – nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos narys (laikoma, kad lazerio spinduliuotės impulsas yra gausinės formos), o  $N_t$  ir  $N_r$  yra prilipimo ir rekombinacijos centrų koncentracijos. Laisvųjų skylių koncentracija (išraiška (3.3.4)) yra gaunama iš krūvių balanso lygties:  $n + N_r^- = p + N_t^+$ , kur  $N_t^+ = N_t - n_t$ ,  $N_r^- = n_r$ . Laikoma, kad pagavimo ir rekombinacijos centrų pagavimo skerspjūviai elektronams (skylėms)  $\sigma_n^t$ ,  $\sigma_n^r$  ( $\sigma_p^r$ ) priklauso nuo temperatūros kaip  $T^{1/2}$  [113,114]. Elektronų ir skylių šiluminio judėjimo greičiai,  $v_{th}^n$  ir  $v_{th}^p$  yra proporcingi  $\sim T^{1/2}$ . Šiluminės jonizacijos spartos  $e_n^t$ ,  $e_n^r$ , ir  $e_p^r$  charakterizuoja elektronų terminę aktyvaciją iš prilipimo ir rekombinacijos centrų ir skylių iš rekombinacijos centro. Šiluminės jonizacijos spartas ir pagavimo skerspjūvius sieja šie sąryšiai:

$$e_n^t = \sigma_n^t v_{th}^n N_c \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), e_n^r = \sigma_n^r v_{th}^n N_c \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right), e_p^r = \sigma_p^r v_{th}^p N_v \exp\left(-\frac{E_g - E_r}{kT}\right). \quad (3.3.5)$$

Čia  $N_c$  ir  $N_v$  yra efektiniai būsenų tankiai laidumo ir valentinėje juostoje, lygūs  $N_{c(v)} = 2(m_{c(v)}^* kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ ,  $k$  yra Bolcmano konstanta. Paprastumo dėlei, laikoma, kad draustinis tarpas yra pastovus ( $E_g = 2,73$  eV) visame temperatūrų intervale.  $E_t$  ir  $E_r$  yra pagavimo ir rekombinacijos centrų šiluminės jonizacijos energijos. Efektinė elektronų masė  $m_e^*$  lygi  $0,145m_0$ , o skylių  $m_h^* = 0,75m_0$ . Rekombinacijos centrų parametrai buvo paimti iš [115]:  $E_r = 700$  meV,  $\sigma_n^r = 2 \times 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>,  $\sigma_p^r = 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> ir  $N_r = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Elektrono pagavimo skerspjūvis į kuloninį traukos pagavimo centrą buvo pasirinktas  $\sigma_n^t = 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> [116,117]. Pagavimo centrų tankis buvo varijuojamas kaip laisvas parametras geriausiam sutapimui gauti (geriausias sutapimas gaunamas, kai  $N_t = 2,7 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>). Buvo pasirinktos kelios pagavimo centrų skerspjūvių vertės intervale

nuo 26 meV (atitinka eksperimentiškai nustatomas vandeniliškojo tipo seklaus donoro energijas ZnSe[99]) iki 150 meV. Skaitiniam lygčių sprendimui buvo laikoma, kad pradinio laiko momentu,  $t_0 = 0$ , visi prilipimo centrai (HE juostos donorai) yra jonizuoti,  $n_r(0) = 0$ , rekombinacijos centrai užpildyti elektronais  $n_r(0) = N_r$ , ir  $n(0) = 0$ .

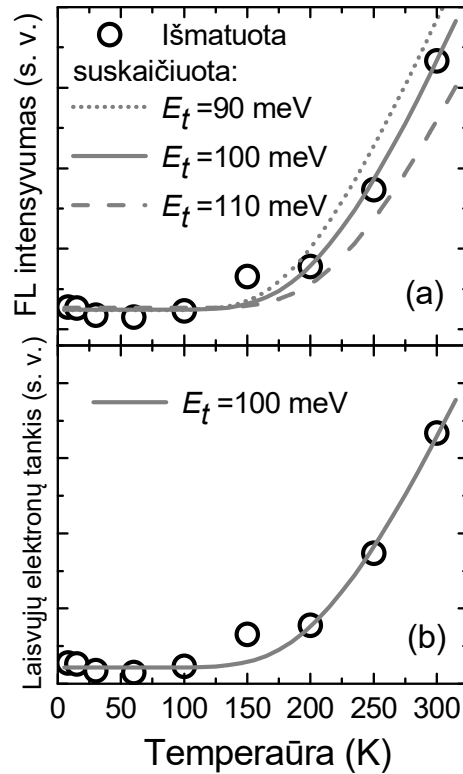
Krūvininkų tankio priklausomybė nuo temperatūros buvo apskaičiuota naudojant lygčių sistemą (3.3.1)–(3.3.5) fiksuotoje temperatūroje ir fiksuotu laiko momentu  $t_f = 2\Delta$ , kur  $\Delta$  yra lazerio impulso trukmė.

Skaitiškai išsprendus (3.3.1)–(3.3.5) lygčių sistemą, fotoluminescencijos intensyvumas buvo skaičiuojamas panaudojus išraišką

$$I_{PL} = \sigma_p^r v_{th}^p n_r(t_f, T) \cdot p(t_f, T) \quad (3.3.6)$$

Suskaičiuota liuminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros esant skirtingoms prilipimo centrų jonizacijos energijoms yra pavaizduota 3.3.2 (a) pav.

Didėjant temperatūrai, FL intensyvumas didėja dėl prilipimo centrų šiluminės jonizacijos. Geriausias suskaičiuotų ir išmatuotų rezultatų sutapimas yra gaunamas, kuomet prilipimo centrų jonizacijos energija yra lygi 100 meV.



**3.3.2 pav.** FL intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros, suskaičiuota pagal lygčių sistemą (3.3.1)–(3.3.5), esant skirtingai prilipimo centrų jonizacijos energijai: 90, 100 ir 110 meV (taškuota, ištisinė ir štrichuota kreivės, atitinkamai) (a) ir laisvųjų elektronų tankio priklausomybė nuo temperatūros (b). Eksperimentiškai išmatuota FL juostos LE intensyvumo priklausomybė nuo temperatūros ZnSe(O,Al) kristale pavaizduota apskritimais abiejose dalyse (a) ir (b).

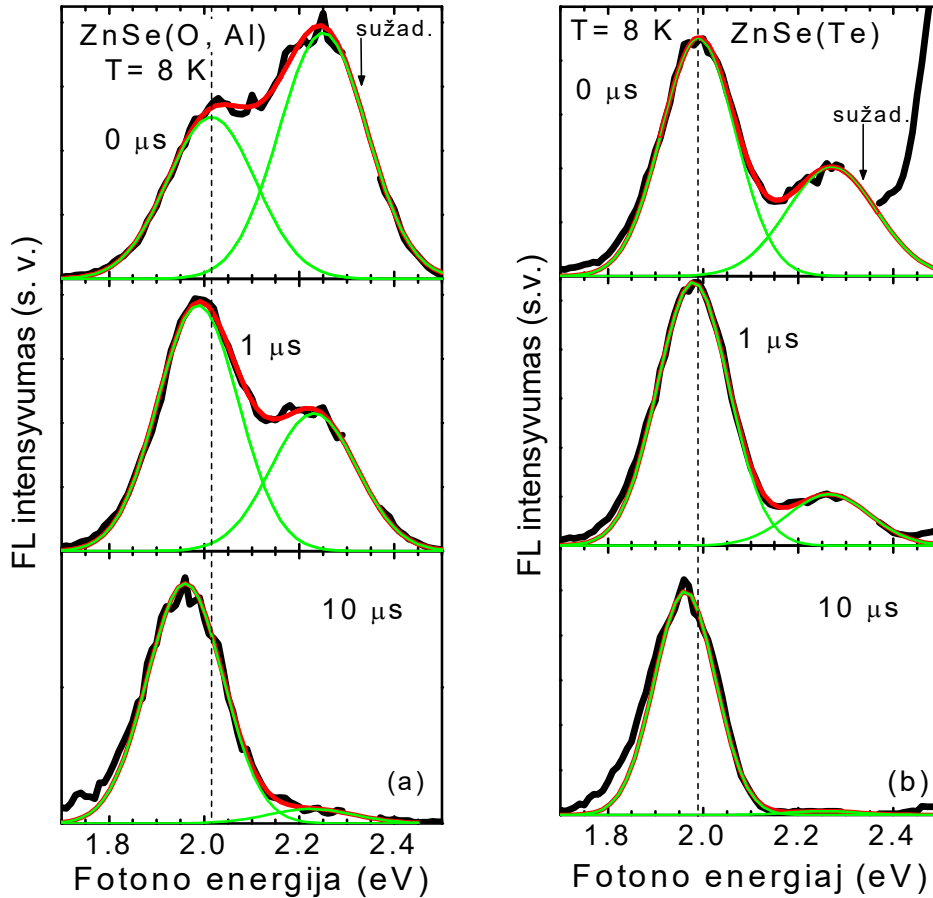
Apskaičiuota laisvųjų elektronų tankio priklausomybė nuo temperatūros, kai prilipimo centro aktyvacijos energija lygi 100 meV, pavaizduota 3.3.2 (b) pav. Elektronų tankio padidėjimas augant temperatūrai koreliuoja su FL intensyvumo temperatūrine priklausomybe. Todėl galima manyti, kad LE liuminescencijos juostos intensyvumo padidėjimas yra sąlygotas elektronų koncentracijos didėjimu, augant temperatūrai.

Vertėtų pažymėti, kad gauta prilipimo centrų jonizacijos energija (100 meV) sutampa su HE juostos šiluminės jonizacijos energija. Tai reiškia, kad didelė dalis elektronų, jonizuotų iš donorų, atsakingų už HE juostą, yra pagaunami į gilesnįjį donorą, atsakingą už LE juostą. Panašiai krūvininkai turi persiskirstyti kituose ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) scintiliatoriuose (žr. 3.2.2.6 pav.), tačiau HE juostos centrų tankis juose yra mažesnis, todėl LE juostos intensyvumas praktiškai nedidėja.

### **3.4 Priemaišinės liuminescencijos spektrų dinamika**

Selektyviai žadinant priemaišinę liuminescenciją, jos spektrai visuose tiriamuose kristaluose susideda iš glaudžiai persiklojančių LE ir HE juostų. Šių komponentų spektrinė padėtis slenkasi didinant užlaikymo trukmę žadinančiojo lazerio spinduliuotės atžvilgiu. Todėl siekiant detaliau iširti juostų laikinę dinamiką, juostos buvo spektriškai išskiriamos kristalus šaldant iki 8 K temperatūros. Spektrai, išmatuoti su 0, 1 ir 10  $\mu$ s užlaikymais žadinančiojo lazerio spinduliuotės impulso atžvilgiu ZnSe(O,Al):Zn ir ZnSe(Te):Zn kristaluose yra pavaizduoti 3.4.1 pav. (a) ir (b). Emisijos spektro šlaitas didesniųjų energijų pusėje ZnSe(Te) kristale atitinka kraštinę FL. Abi LE ir HE priemaišinės liuminescencijos juostos buvo aproksimuotos dviguba Gauso funkcija, kaip pavaizduota paveiksle 3.4.1 žaliosiomis ir raudonosiomis kreivėmis. Vertikalios brūkšninės linijos atitinka LE FL juostos smailės padėtį pradiniu laiko momentu.





**3.4.1 pav.** FL spektrai ZnSe(O,Al) (a) ir ZnSe(Te) (b) kristaluose, išmatuoti 8 K temperatūroje esant skirtingiems užlaikymams (nurodyta) žadinančio lazerio spinduliuotės impulso atžvilgiu. Dviguba Gauso funkcija aproksimuoti LE ir HE FL juostų spektrai yra atvaizduoti žaliomis kreivėmis, o jų suma – raudonosiomis kreivėmis.

Juostų smailių postūmis į mažesniųjų energijų pusę, didėjant užlaikymo trukmei, yra charakteringas DA porų rekombinacijos mechanizmo požymis [89]. Ilgabangį smailės postūmį galima aiškinti mažėjančia kulonine sąveika tarp donorų ir akceptorių [126,118]. Emituojamo fotono energija priklauso nuo donoro ir akceptoriaus jonizacijos energijų bei vidutinio atstumo tarp jų  $\langle r \rangle$ :

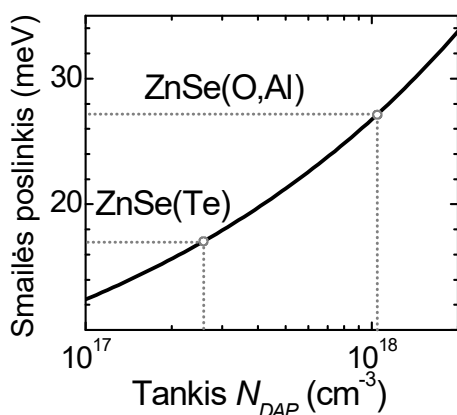
$$h\nu(\langle r \rangle) = E_g - (E_a + E_d) + \frac{e^2}{\epsilon_r \langle r \rangle} \quad (3.4.2)$$

Čia  $E_d$  ir  $E_a$  yra izoliuotų donoro ir akceptoriaus jonizacijos energijos. Vidutinis atstumas tarp donoro ir akceptoriaus DA porose yra proporcingas jų tankiui  $\langle r \rangle = (3/(4\pi N_{DAP}))^{1/3}$ , kur  $N_{DAP}$  yra sužadintų DA porų tankis.

Intensyvaus žadinimo sąlygomis emisijos smailės padėtis spektre priklauso nuo  $N_{DAP}$ . Esant didesnėms užlaikymo trukmėms, kuomet didesnioji dalis artimųjų porų yra rekombinavusi, smailės padėtis spektre nustoja priklausyti nuo užlaikymo trukmės. Todėl didėjant užlaikymo trukmei, juostos poslinkis leidžia įvertinti sužadintų donorų ir akceptorijų porų tankį  $N_{DAP}$ . Reikia pastebėti, kad didėjant užlaikymo trukmei nuo 0 iki 1  $\mu$ s, LE juostos intensyvumas didėja ir pasiekia didžiausią intensyvumą pirmąją užlaikymo mikrosekundę. Tai leidžia manyti, kad maksimalus sužadintų DA porų tankis taipogi yra pasiekiamas esant 1  $\mu$ s užlaikymui žadinančiosios lazerio spinduliuotės impulso atžvilgiu.

Kuloninės sąveikos energijos (paskutinis narys (3.4.2) lygtyje) priklausomybė nuo sužadintų porų tankio,  $N_{DAP}$ , yra atvaizduota 3.4.2 pav.

Eksperimentiškai nustatyti LE liuminescencijos juostų smailių poslinkiai yra  $\sim 17$  meV ZnSe(Te) ir  $\sim 27$  meV ZnSe(O,Al) kristaluose, o atitinkami sužadintų DA porų tankiai (esant vienodoms žadinimo sąlygoms) yra  $2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ir  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .



**3.4.2 pav.** FL juostos poslinkio dėl Kuloninės sąveikos donorų ir akceptorijų porose priklausomybė nuo DA porų tankio (ištininė kreivė) ZnSe. Taškais pažymėtos poslinkio vertės, nustatytos iš FL spektrų smailių poslinkių ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristaluose.

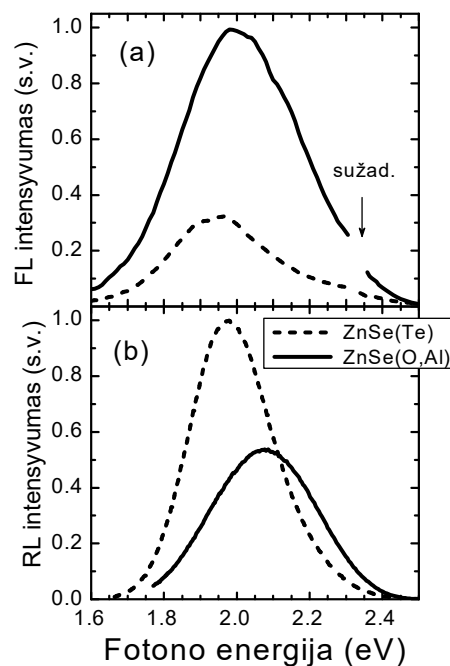
Reikia pažymėti, kad iš eksperimentinių juostos poslinkių nustatytos sužadintų DA porų tankių  $N_{DAP}$  reikšmės gali būti kiek mažesnės už pilnai sužadintų DA porų tankį. Taip atsitinka dėl to, kad eksperimente didžiausias užlaikymas buvo 10  $\mu$ s, todėl paskutinis narys (3.4.2) išraiškoje galėjo išnykti nepilnai. Be to, artimiausioms DA poroms be kuloninės sąveikos nario reiktų įskaičiuoti Van der Valso sąveiką ir pataisos narius dėl DA porų banginių funkcijų persiklojimo (kuloninis

integralas) ir koreliacinės elektronų ir skylių sąveikos [118]. Tačiau nepaisant šių tikslumą ribojančių faktorių, įvertinimas rodo, kad

ZnSe(O,Al) sužadintų DA porų tankis maždaug eile viršija sužadintų DA porų tankius kituose kristaluose. Eksperimentinių tyrimų metu buvo pastebėta, kad scintiliacinius kristalus vienodomis sąlygomis žadinant šviesa, intensyviausiai šviečia ZnSe(O,Al) kristalas. Jo priemaišinės FL intensyvumas viršija ZnSe(Te) FL intensyvumą 3,3 kartus. Tačiau liuminescenciją sužadinant Rentgeno spinduliuote, didžiausias efektyvumas stebimas ZnSe(Te) kristaluose, kurių rentgenoliuminescencijos (RL) našumas yra 1,6 kartų didesnis nei ZnSe(O,Al) našumas. Foto- ir rentgenoliuminescencijos spektrai, išmatuoti kambario temperatūroje, pavaizduoti 3.4.3 pav.

Šiuos skirtumus, atsirandančius taikant skirtingus žadinimus, galima aiškinti skirtingais optinės ir Rentgeno spinduliuotės ( $U_a = 20$  kV,  $i_a = 25$   $\mu$ A, vario anodas) liuminescencijos žadinimo efektyvumais. Kadangi ZnSe(O,Al) kristalo optinis sugerties kraštas (2,44 eV) yra per 140 meV pasistūmęs į ilgabangę pusę nuo ZnSe(Te) sugerties krašto (2,58 eV). Todėl kristalus žadinant dvipakopiškai, liuminescencija ZnSe(O,Al) yra žadinama efektyviau, nei ZnSe(Te). Tačiau didėjant žadinančiosios šviesos kvanto energijai, ZnSe(Te) giliųjų centrų žadinimo (sugerties) efektyvumas didėja.

Reikia pastebėti, kad šviesa sužadintųjų centrų tankis gali ženkliai viršyti Rentgeno spinduliuote sužadintųjų centrų tankį. Žadinimui naudojant 2,33 eV fotonus, FL gali vykti dėl



**3.4.3 pav.** Liuminescencijos spektrai ZnSe(Te) (brūkšninės kreivės) ir ZnSe(O,Al) (ištisinės kreivės), krūvininkus žadinant šviesa ( $h\nu_{exc} = 2.33$  eV) (pažymėta strėle) (a) ir rentgeno spinduliuote (b) kambario temperatūroje.

tiesioginio centrų sužadavimo arba dėl dvipakopio nepusiausvyrų krūvininkų sužadavimo ir paskesnės jų rekombinacijos spindulinės rekombinacijos centruose. Tiesioginio centrų sužadavimo atveju, FL intensyvumas bus proporcingas sugeriamų fotonų skaičiui  $G = \alpha I_{Las}/\hbar\omega \approx 8,5 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , kur tiesinės sugerties koeficientas ZnSe(Te) yra lygus  $\alpha = 1,06 \text{ cm}^{-1}$   $\hbar\omega = 2,33 \text{ eV}$  fotonams (žr. 3.1.2.3 pav.), žadinančiosios spinduliuotės galios  $I_{Las} = 3 \text{ MW/cm}^2$ . Dvipakopė generacija  $\beta I_{Las}^2/2\hbar\omega \approx 4,8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , kur  $\beta = 0,04 \text{ cm/MW}$  yra dvipakopės sugerties koeficientas ZnSe [119], yra daugiau kaip trimis eilėmis silpnesnė už tiesinę. Liuminescencijos intensyvumas žadinant Rentgeno spinduliuote yra proporcingas nepusiausvyrų krūvininkų tankiui, kurį galima apytiksliai įvertinti žinant Rentgeno spinduliuotės kvantų srauto tankį [120,121]

$$\Phi = \frac{P_T \eta_{eff}}{4\pi r^2 \times e \langle hv \rangle}. \quad (3.4.3)$$

Čia  $P_T = U_a i_a = 0,5 \text{ W}$  anode sklaidoma elektrinė galia,  $\langle hv \rangle = hv_{MAX}/3 = 20 \text{ keV}/3 \approx 6,7 \text{ keV}$  yra vidutinė emituojamų Rentgeno spinduliuotės kvantų energija [122],  $e$ - elektrono krūvis,  $r = 20 \text{ cm}$  yra atstumas nuo Rentgeno vamzdžio iki bandinio,  $\eta_{eff} = 9 \times 10^{-10} \times Z \times U_a \approx 6 \times 10^{-4} = 0,06 \%$  yra Rentgeno vamzdžio emisijos efektyvumas [123], kur  $Z = 29$  yra vario atominis numeris. Įstačius šių dydžių reikšmes į (3.4.3), gauname  $\Phi = 5,6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  arba kvantų srautas  $N_{OR} = \Phi \times S = 5,6 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , kur bandinio plotas  $S = 1 \text{ cm}^2$ . Sugertos Rentgeno spinduliuotės intensyvumas kristale mažėja eksponentiškai  $N_R = N_{OR} \times \exp[-\mu d]$  [124], kur  $\mu$  – energijos sugerties koeficientas (10 keV Rentgeno spinduliuotės kvantams ZnSe  $\mu = 71,3 \text{ cm}^{-1}$  [120]), kristalo storis  $d = 0,2 \text{ cm}$ . Vidutinis sugertų kvantų skaičius yra lygus

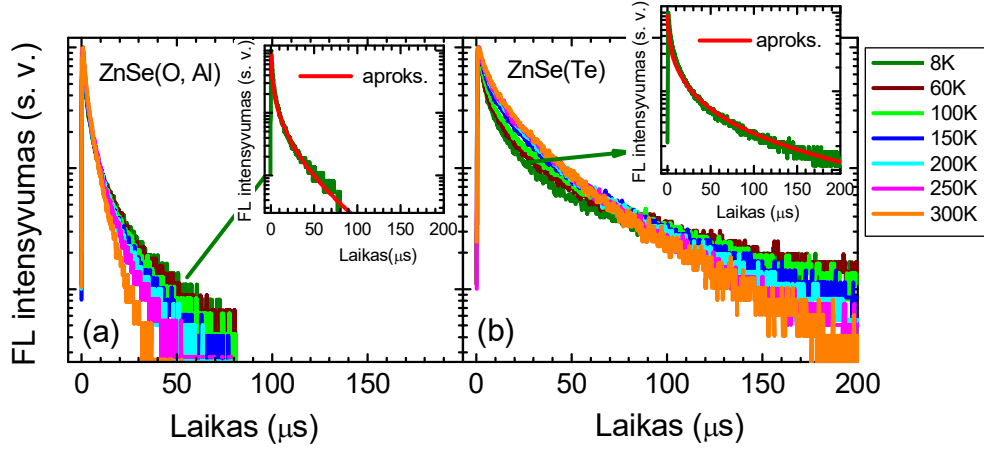
$$\begin{aligned} \langle N_R \rangle &= \frac{\int_0^d N_R(x) dx}{\int_0^d dx} = -\frac{N_{OR}}{d} \int_0^d \exp(-\mu x) dx = \\ &= \frac{N_{OR}}{\mu d} [1 - \exp(-\mu d)] \xrightarrow{\mu d \gg 1} \frac{N_{OR}}{\mu d}. \end{aligned} \quad (3.4.4)$$

Iš (3.4.4) seka, kad  $\langle N_R \rangle = 5,6 \times 10^{10} / 14,3 = 3,9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Žadinant elektron-skylines poras Rentgeno spinduliuote, vienos poros sukūrimo energija apytiksliai siekia  $3E_g$  [125] ir ZnSe yra lygi 8,1 eV. Todėl vienas 6,7 keV energijos kvantas gali sukurti iki ~830 e-h porų ZnSe. O bendras kristalo tūryje sužadintų elektron-skylinių (e-h) porų skaičius per laiko vienetą gali siekti iki  $\sim 3,3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  ( $1 \times 1 \times 0,2 \text{ cm}$  išmatavimų kristale atitinkamas tankis yra  $3,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Taigi, šviesa sužadintų rekombinacijos centrų tankis apie dešimt eilių gali viršyti Rentgeno spinduliuote sužadintųjų centrų tankį. Todėl esant dideliame žadinančiosios galios tankiui, rekombinacijos kanalai ZnSe(Te) yra greičiau užsotinami, nei ZnSe(O,Al), dėl ko ZnSe(O,Al) FL intensyvumas yra didesnis nei ZnSe(Te).

### 3.5 Priemaišinės fotoluminescencijos kinetika

Praktiniu ZnSe scintiliatorių taikymo požiūriu yra svarbu suprasti ir charakterizuoti krūvininkų rekombinacijos kinetiką centruose, atsakinguose už termiškai stabilią LE juostą. Trumpabangės HE juostos įnašas į bendrąjį gesimą kambario temperatūroje yra palyginus mažas, kadangi ji turi žemą šiluminio gesinimo barjerą. Krūvininkų HE juostos rekombinacijos centruose charakteringoji krūvininkų gyvavimo trukmė yra  $\sim 0,7 \mu\text{s}$  visuose kristaluose. Tuo tarpu ZnSe scintiliacinių detektorių greitaveiką nulemia LE juostos gesimo sparta. ZnSe(Te) kristale gesimo trukmė gali būti iki keliasdešimt mikrosekundžių [89]. Todėl tikslinga nagrinėti krūvininkų spindulinės rekombinacijos kinetiką LE liuminescencijos juostoje našiam ZnSe(Te) ir sparčiame ZnSe(O,Al) scintiliatoriuose. LE juostų kinetika buvo matuojama ties juostos smailės spektrine padėtimi: 1,94 eV ZnSe(Te) ir 1,95 eV ZnSe(O,Al) scintiliatoriuje, temperatūrų intervale nuo 8 iki 300 K. Siekiant išvengti stiprios nespindulinės rekombinacijos kristalų paviršiuje, liuminescencija buvo žadinama dvipakopiškai antrąja Nd:YAG lazerio emisijos harmonika ( $h\nu_{exc} = 2,33 \text{ eV}$ ). Liuminescencijos intensyvumo gesimo kinetikos ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristaluose yra pateiktos 3.5.1 pav. (a) ir

(b). Visos kinetikos skirtingose temperatūrose yra neeksponentinės, o emisijos mechanizmas, kaip parodyta aukščiau, gali būti priskirtas krūvininkų rekombinacijai donorų ir akceptorių porose.



**3.5.1 pav.** LE liuminescencijos juostos intensyvumo sunormuotos gesimo kinetikos, išmatuotos skirtingose temperatūrose (nurodyta) ZnSe(O,Al) ties 1,95 eV (a) ir ZnSe(Te) ties 1,94 eV (b). Intarpuose pateiktos geriausios aproksimacijos, pavaizduotos ištisinėmis kreivėmis.

Krūvininkų rekombinacijos sparta DA porose priklauso nuo atstumo tarp donoro ir akceptoriaus. Donorų ir akceptorių porų FL gesimo kinetika ties fiksuotu bangos ilgiu yra išreiškiamą šia lygtimi (lygtis yra pateikta CGS vienetų sistemoje skaičiavimo patogumui) [126]:

$$I_E(t) = 4\pi N_d \left(\frac{e^2}{\epsilon_r}\right)^3 \frac{1}{E^4} W_0 \left\{ \exp\left[-\frac{2e^2}{\epsilon_r E a_B} - W_0 t \exp\left\{-\frac{2e^2}{\epsilon_r E a_B}\right\}\right] \right\} \times \quad (3.5.1)$$

$$\times \exp\left[4\pi N_d \int_0^\infty \left\{ \exp[-W(r)t] - 1 \right\} r^2 dr\right].$$

Čia  $E = E_g - (E_A + E_D) - hv$  yra DA porų kuloninės sąveikos energija fiksuotoje spektro padėtyje  $hv$ ,  $\epsilon_r = 16\epsilon_{opt}\epsilon_{stat} / (11\epsilon_{opt} + 5\epsilon_{stat})$  – efektinė dielektrinė skvarba poliniuose puslaidininkiuose [127],  $\epsilon_{opt} = 6,66$  [128],  $\epsilon_{stat} = 8,66$  [129], efektinė dielektrinė skvarba ZnSe  $\epsilon_r = 7,92$ ,  $N_d$  yra pagrindinių priemaišų tankis ( $n$ - tipo puslaidininkyje – donorų,  $p$ - tipo – akceptorių),  $W(r) = W_0 \exp(-2r/a_B)$  – DA porų rekombinacijos sparta,  $r$  – atstumas tarp donoro ir akceptoriaus DA poroje,  $W_0$  rekombinacijos sparta ties fiksuota spektro padėtimi, kai  $r \rightarrow 0$ ,  $a_{Bd}$  yra donoro Boro radiusas.

Sekliųjų donorų ir akceptorų porai  $W_0$  vertė yra suskaičiuojama teoriškai. ZnSe ji yra lygi  $2,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  [130]. Sparta  $W_0$  stipriai priklauso nuo donorų ir akceptorų banginių funkcijų persiklojimo integralo ir yra proporcinga akceptoriaus,  $a_{Ba}$ , ir donoro,  $a_{Bd}$ , Boro radiusų santykiui  $W_0 = 64A(a_{Ba} / a_{Bd})^3$ , kur  $A$  yra medžiagos parametras [131,132,133]. Todėl galima manyti, kad rekombinacijos sparta  $W_0$  stipriai lokalizuotiems elektronams ir skylėms yra žymiai mažesnė už  $2,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Spartų  $W_0$  santykio apytiksliam įvertinimui ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, atitinkami donorų ir akceptorų Boro radiusai buvo vertinami naudojantis išraiška  $a_{Ba,d} = (2m^* E_{a,d} / \hbar^2)^{-1/2}$ , atitinkamos akceptoriaus ir donoro jonizacijos energijos buvo paimtos iš lentelės 3.2.1.1. Vertinimas rodo, kad rekombinacijos sparta  $W_0$  ZnSe(O,Al) kristale yra apie 1,3 kartus didesnė, nei ZnSe(Te) kristale.

Modeliuojant DA porų gesimo kinetikas lygtimi (3.5.1) ZnSe(Te) kristale, buvo varijuojami du laisvieji parametrai: i) rekombinacijos sparta  $W_0$  buvo parenkama pagal geriausią sutapimą, fiksuojant Boro radiusą ir kuloninės sąveikos energiją  $E$ , kuri buvo nustatoma iš laike išskirtų liuminescencijos spektrų tyrimų, pateiktų 3.4 skyrelyje, tačiau ne didesnė, nei apskaičiuojama teoriškai sekliems centrams ( $2,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ); ii) donorų koncentracija  $N_d$  buvo parenkama kaip laisvas parametras pagal geriausią sutapimą. ZnSe(O,Al) kristale  $W_0$  apskaičiuojama iš sąlygos, kad yra apytiksliai 1,3 kartus didesnė nei ZnSe(Te) kristale (geriausias sutapimas gaunamas kuomet spartų santykis yra lygus 1,5). Parametrai yra pateikti lentelėje 3.5.1.

<b>3.5.1 lentelė.</b> Parametrai, naudojami LE juostos DA porų gesimo kinetikai apskaičiuoti pagal išraišką (3.5.1).		
	ZnSe(Te)	ZnSe(O,Al)
$W_0, \text{ s}^{-1}$	$6 \times 10^7$	$9 \times 10^7$
$a_B, \text{ nm}$	1,5	1,3
$N_d, \text{ cm}^{-3}$	$2,4 \times 10^{18}$	$4,7 \times 10^{18}$
$E, \text{ meV}$	20	30

Apibendrinant kinetikų modeliavimo rezultatus, galima pabrėžti, kad krūvininkų rekombinacija ZnSe(O,Al) yra spartesnė nei ZnSe(Te) kristale dėl didelio optiškai aktyviųjų už LE juostą atsakingų rekombinacijos centrų tankio ir didesnės krūvininkų rekombinacijos spartos  $W_0$  juose.

### 3.6 Priemaišinės fotoluminescencijos sužadinimo spektrų modeliavimas

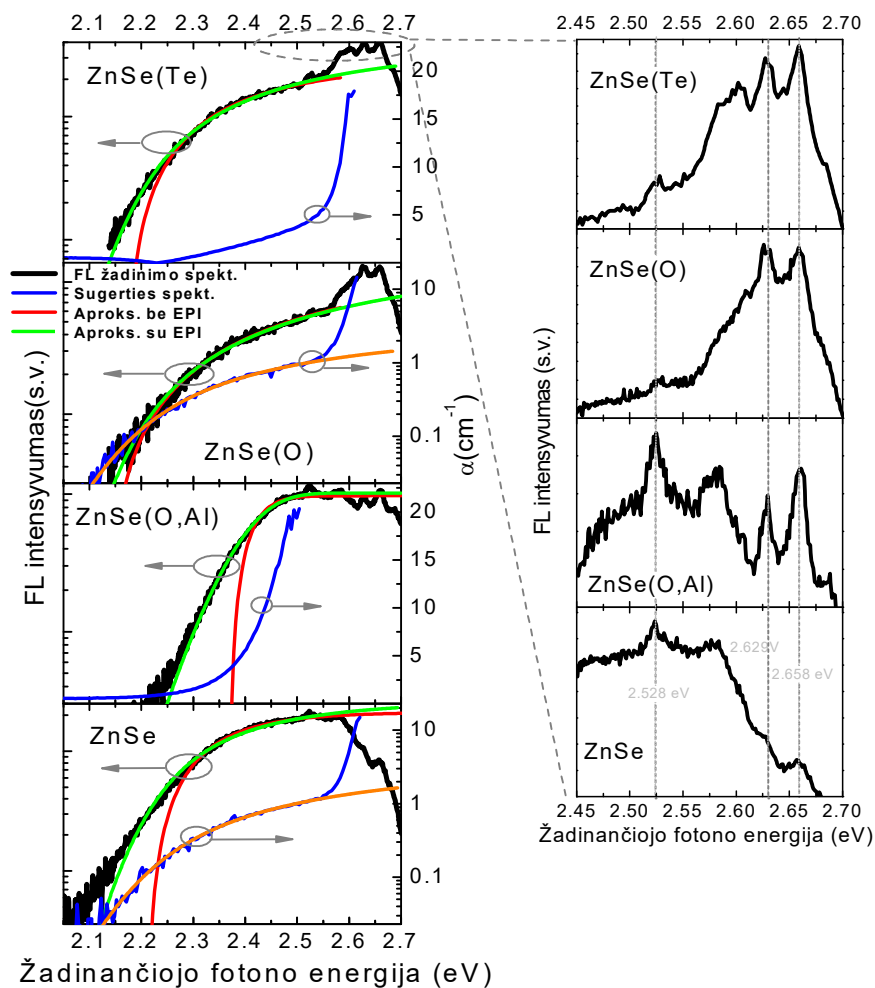
Priemaišinės fotoluminescencijos žadinimo spektrai (PLE) išmatuoti išskatintuose ZnSe(Te), ZnSe(O), ZnSe(O,Al) ir ZnSe kristaluose kambario temperatūroje yra atvaizduoti paveiksle 3.6.1. PLE spektrų matavimai buvo atliekami automatizuotu fluorescencijos spektrometru *LUMINA (Thermo Fisher Scientific)*, žadinimui naudojant monochromuotą ksenono dujų lempos šviesą. PLE spektrų matavimai buvo atlikti ties fiksuota spektro padėtimi ties juostos smaile: 1,94 eV (640 nm) ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose, 1,97 eV (630 nm) ZnSe(O) ir 2,07 eV (600 nm) ZnSe(O,Al) kristaluose.

Visuose tiriamuose kristaluose PLE spektrai susideda iš dviejų skirtingų ruožų: i) FL intensyvumo augimas didėjant žadinančiojo fotono energijai nuo 2 iki 2.6 eV yra susijęs su donor-akceptorinių porų fotojonizacijos efektyvumo augimu, ii) o priemaišinės FL intensyvumo sumažėjimas virš sugerties krašto (sugerties kraštas atvaizduotas mėlynąja kreive 3.6.1 pav., sugerties spektrus taip pat žr. 3.1.2.3 pav.) yra susijęs su intensyvia nespinduline rekombinacija kristalų paviršiuje.

Kaip buvo parodyta ankstesniuose skyreliuose, LE juosta tiriamuose scintiliaciniuose kristaluose susidaro dėl krūvininkų rekombinacijos donorų ir akceptorinių porose. Todėl LE juostos intensyvumo priklausomybė nuo žadinančiojo fotono energijos gali būti paaiškinama taip. Aukštose temperatūrose dalis DA porų yra termiškai jonizuotos, dėl to elektronas iš akceptorius gali būti fotojonizuojamas į laidumo juostą, sugeriant atitinkamo fotono energiją. Vėliau elektronai rekombinuodami fotojonizuotame akceptoriuje emituoja fotonus. Didėjant sugeriamų fotonų dažniui, sugerties efektyvumas didėja, todėl didėja ir FL efektyvumas. Kuomet sugeriamų fotonų



energija prilygsta DA porų befononės sugerties juostai, liuminescencijos intensyvumas staigiai didėja. Staigus FL padidėjimas yra registruojamas ZnSe(Te) ir ZnSe(O) PLE spektruose arti sugerties krašto. Nelegiruotame ZnSe spartus priemaišinės FL didėjimas arti sugerties krašto nebuvo užregistruotas, galimai, dėl intensyvios paviršinės nespindulinės rekombinacijos tiriamame ZnSe bandinyje. Reikia pastebėti, kad ZnSe(O,Al) kristale PLE spektro ilgabangis sparnas yra pastebimai pasistūmęs į didesniųjų energijų pusę, palyginus su kitais kristalais.



**3.6.1 pav.** Išmatuoti PLE spektrai (juodos kreivės), sugerties kraštas (mėlynos kreivės) ir sumodeliuoti PLE spektrai atsižvelgus (žalios kreivės) ir neatsižvelgus (raudonos kreivės) į elektron-fononinę sąveiką izovalentiškai legiruotuose ir iškaitintuose ZnSe kristaluose ( $T = 295$  K). Sumodeliuotas optinės sugerties spektras, taikant (3.6.4), nelegiruotame ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose atvaizduoti oranžinėmis kreivėmis. Intarpuose pateikti detalesni PLE spektrai 2,45 eV - 2,70 eV ruože.

Priemaišinę FL žadinant 2,45-2,70 eV fotonais, visų bandinių PLE spektruose yra registruojamos kelios siauros justos ties 2,528 eV, 2,629 eV ir 2,658 eV (žr. intarpus 3.6.1 pav.). Šitų siaurų PLE spektro juostų prigimtį galima būtų priskirti sekliųjų priemaišų fotojonizacijai.

Priemaišinės FL efektyvumo augimą didėjant žadinančiojo fotono energijai galima susieti su optinės sugerties efektyvumo didėjimu. Tuo tikslu nesudėtingais skaičiavimais galima parodyti, kad sugerties intensyvumas kristale yra lygus (seka iš Beer-Lambert-Buger'io dėsnio)

$$I_a(T, h\omega) = I_0(1 - \exp[-d\sigma(T, h\omega)N]). \quad (3.6.1)$$

Čia  $d$  yra kristalo storis,  $\sigma(T, h\omega)$  - fotojonizacijos skerspjūvis (priklauso nuo fotono energijos  $h\omega$  ir temperatūros  $T$ ),  $N$  - priemaišų koncentracija,  $I_0$  - žadinančiosios spinduliuotės intensyvumas kristalo paviršiuje.

Fotoluminescencijos intensyvumas yra proporcingas sugertos spinduliuotės intensyvumui

$$I_{PL}(T, h\omega) = QY \times I_0(1 - \exp[-d\sigma(T, h\omega)N]). \quad (3.6.2)$$

Čia  $QY$  yra kvantinė išeiga. Toliau modeliuojant PLE spektrus yra tariama, kad  $QY$  yra pastovus ir nuo fotonų energijos silpnai priklausantis dydis (detalesni  $QY$  priklausomybės nuo žadinančiųjų fotonų energijos tyrimai yra pateikti 4 skyriuje). Toliau įvertinkime fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybę nuo fotonų energijos. Paprastesniu atveju teoriškai skaičiuojant giliųjų centrų fotojonizacijos skerspjūvį žemose temperatūrose - daromos prielaidos, kad: i) gardelė yra visiškai standi (neatsižvelgiama į elektron-fononinę sąveiką), ii) o erdvėje stipriai lokalizuotas gilusis centras yra aprašomas delta potencialu. Šis modelis literatūroje dažnai vadinamas Lukovskio arba delta-potencialo modeliu (angl. *Lucovsky model*) [134]. Taikant Lukovskio modelį, fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo fotono energijos  $h\omega$  yra aprašoma lygtimi

$$\sigma(h\omega) = const \times \sqrt{E_i} \frac{(h\omega - E_i)^{M/2}}{(h\omega)^3} \quad (3.6.3)$$

Čia  $E_i$  yra fotojonizacijos slenkstis,  $M$  yra sveikas skaičius (nusakomas laidumo juostos ir gilaus centro simetrijos), ir yra lygus 1 leistiniems šuoliams

(fotoneutralizacija), arba 3- draustiniams šuoliams (fotojonizacija),  $const$  – konstanta, priklausanti nuo medžiagos ir gilaus centro parametrų [135,136].

Tačiau aukštesnėse temperatūrose yra būtina atsižvelgti į fononų įtaką fotojonizacijos skerspjūviui. Fotojonizacijos skerspjūvio priklausomybė nuo jonizuojančio fotono energijos, įskaičius EPI, yra aprašoma lygtimi [135,137,138]

$$\sigma(h\omega, T) = \frac{\sigma_0}{h\omega\sqrt{\pi\Theta}} \int_1^{\infty} \frac{(t-1)^{N/2}}{t^2} \exp\left[-\frac{(t-h\omega/E_i)^2}{\Theta}\right] dt. \quad (3.6.4)$$

Čia  $\sigma_0$  yra koeficientas nepriklausantis nuo temperatūros ir silpnai priklausantis nuo fotono energijos,  $t$ - bedimensinis integravimo parametras,  $\Theta = (a_{EPI}h\Omega/E_i)^2 (\coth(h\Omega/2kT) - 1)$  - parametras, priklausantis nuo temperatūros ir fononų energijos ir nusakantis fotojonizacijos skerspjūvio temperatūrinį išplitimą, kur  $a_{EPI}$  - yra bedimensinė elektron-fononinės sąveikos konstanta,  $h\Omega$  - fonono energija,  $E_i$  - fotojonizacijos slenksčio energija,  $T$  – temperatūra,  $N = 1$  arba  $N = 3$  leistiniems ir draustiniems šuoliams, atitinkamai.

Kambario temperatūros PLE spektrai buvo modeliuojami skaitiškai sprendžiant (3.6.2) ir (3.6.4) lygtis. Modeliavimai parodė gerą eksperimentinių duomenų ir sumodeliuotų kreivių sutapimą, kuomet laikoma, kad šuoliai yra draustiniai ( $N = 3$ ). Taip pat fononų įtakos fotojonizacijos slenksčio energijos įvertinimui, (3.6.2) lygtis taip pat buvo sprendžiama laikant, kad fotojonizacijos skerspjūvis yra aprašomas Lukovskio modeliu (3.6.3), kuriame EPI nėra įskaitoma (žalios ir raudonos kreivės paveiksle 3.6.1).

Spektrus aproksimuojant lygtimis (3.6.2) ir (3.6.4) temperatūra  $T = 295$  K, bandinio storis  $d = 0,1$  cm, PLE amplitudė  $QY \times I_0 = A$ , ir fononų energija  $h\Omega$ , kuri skirtingiems bandiniams buvo paimta iš lentelės 3.2.2.1, buvo laikomi fiksuotais parametrais. EPI konstanta  $a_{EPI}$  buvo „surišama“ su LE juostos smailės spektrine padėtimi bei fotojonizacijos slenksčiu sąryšiu  $E_i = E_{PL} + a_{EPI}^2 h\Omega$ , kur  $E_{PL}$  yra LE juostos smailė, atitinkanti juosta-akceptorius rekombinaciją lygi 1,907 eV ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose, bei 1,923 eV ZnSe(O,Al) (žr. 4 skyrių, paveikslą 4.2.2.1),  $a_{EPI}^2 h\Omega$  yra Stokso

poslinkis [138]. Fotojonizacijos slenksčio energija  $E_i$  ir parametras eksponentės rodiklyje lygus sandaugai  $\alpha_0 = \sigma_0 N$  yra laisvai varijuojami siekiant gauti geriausią sutapimą, taikant mažiausių kvadratų metodą. Nustatytos fotojonizacijos slenksčio ir EPI konstantos reikšmės yra surašytos 3.6.1 lentelėje.

Fotoluminescencijos sužadavimo spektrų modeliavimas parodė, kad akceptorinio lygmens fotojonizacijos slenksčio energija pakankamai gerai sutampa tiek laikant, kad fotojonizacijos skerspjūvis aprašomas Lukovskio modeliu, tiek modeliu, įskaitančiu EPI (3.6.4 lygtis). Aproximuojant optinės sugerties spektrus ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose (3.6.4) lygtimi, fotojonizacijos slenksčiai gerai sutampa su slenksčiais, gautais aproksimuojant PLE spektrus, kas patvirtina naudojamo modelio PLE spektrų aprašymui teisingumą. Visuose trijuose ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose bedimensinė EPI konstanta nustatyta iš PLE spektrų aproksimavimo yra panaši ir lygi  $\sim 3$ . Tačiau kristalo legiravimas deguonim ir aliuminiu pastebimai sustiprina elektron-fononinę sąveiką.

Žinodami  $a_{EPI}$  konstantą ir fonono energiją, galime įvertinti Franko-Kondono energijos postūmį  $\Delta_{FC} = a_{EPI}^2 \hbar \Omega / 2$  [138], bei relaksavusio centro energiją  $E_m = E_g - E_{PL} - \Delta_{FC}$ , kur  $E_g = 2,7$  eV yra draustinis tarpas kambario temperatūroje.

Apibendrinant šio skyrelio rezultatus, galima teigti, kad PLE tyrimai leidžia charakterizuoti priemaišinės liuminescencijos centrus bei elektron-fononinės sąveikos įtaką spindulinei krūvininkų rekombinacijai. Puslaidininkinių ZnSe scintiliacinių kristalų tyrimai parodė, kad kambario temperatūroje ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose LE juostos relaksavusio akceptorius lygmuo yra apie 0.67 eV aukščiau VBM, o elektron-fononinės sąveikos konstanta  $a_{EPI} = 3,3$ . Verta pastebėti, kad šios  $E_M$  ir  $a_{EPI}$  vertės sutampa su analogiškais dydžiais, anksčiau nustatytais iš lazeriu moduluotos dvipakopės sugerties tyrimų ZnSe(Te) kristale ( $E_M = 0,67$  eV,  $a_{EPI} = 3,2$  eV [9]). Cinko selenidą kolegiruojant deguonim ir aliuminiu, LE juostos

akceptorius lygmuo sumažėja apie 170 meV (skylės akceptoriuose tampa mažiau lokalizuotos), palyginus su kitais kristalais, o centrų relaksacija emituojant fononus padidėja. Spartesnė spindulinė rekombinacija ZnSe(O,Al) nei kituose tiriamuose kristaluose gali būti aiškinama mažesne skylių lokalizacija akceptoriuose.

**3.6.1 lentelė** Fotojonizacijos slenksčių  $E_i$ , palyginimas, aproksimuojant PLE ir sugerties spektrus (3.6.2), (3.6.3) ir (3.6.4) lygtimis draustiniams ( $N = 3$ ) šuoliams; LE juostos smailė  $E_{PL}$ , Franko-Kondono energijos poslinkis  $\Delta_{FC}$ , bedimensinė elektron-fononinės sąveikos konstanta  $a_{EPI}$ , fonono energija  $\hbar\Omega$ , relaksavusio centro energija  $E_M$ .

	ZnSe(Te)	ZnSe	ZnSe(O)	ZnSe(O,Al)
$E_{PL}$ , eV	1.907	1.907	1.907	1.923
$E_i$ , eV (lygtis 3.6.3)	2,17	2,21	2,13	2,37
$E_i$ , eV (lygtis 3.6.4)	2.158	2.179	2.144	2.470
$E_i$ , eV (iš sugerties spekt. )	--	2,183	2.154	--
$\Delta_{FC}$ , eV	0.125	0.133	0.118	0.273
$a_{EPI}$ (iš PLE)	3.3	3.3	3.3	5.2
$a_{EPI}$ (iš sugerties sp.)	--	4.1	4,1	--
$\hbar\Omega$ , eV	0.0237	0.0244	0.0216	0.0202
$E_M$ , eV	0.668	0.660	0.675	0.504

### 3.7 Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Izovalentiškai legiruotuose ZnSe kristaluose krūvininkai spinduliniu būdu rekombinuoja per du skirtingus priemaišinės rekombinacijos centrus, už kuriuos yra atsakingi skirtingi defektų kompleksai.
2. Našiausiame telūru legiruotame ir iškaitintame scintiliaciniame ZnSe(Te) monokristale dauguma nepusiausvirųjų krūvininkų spinduliniu būdu rekombinuoja vieno tipo giliuose centruose, kurie yra atsakingi už liuminescencijos juostą, kurios smailė yra ties 1,92 eV.
3. Kristalus legiruojant deguonimi arba deguonimi ir aliuminiu sustiprėja antra priemaišinės liuminescencijos juosta, kurios smailė

yra ties 2.1 eV. Tokiuose kristaluose per šį spindulinės rekombinacijos kanalą rekombinuoja nuo trečdaliu iki pusės visų per priemaišinius lygmenis spinduliniu būdu rekombinuojančių krūvininkų.

4. Tiek nelegiruotų, tiek izovalentinėmis priemaišomis legiruotų ZnSe kristalų iškaitinimas cinko garuose leidžia sumažinti nespindulinės rekombinacijos spartą bei padidinti spindulinės rekombinacijos centrų koncentraciją.
5. Telūru legiruotuose ZnSe kristaluose donorų ir akceptorinių lygmenų padėtys praktiškai nepakinta ir sutampa su atitinkamomis lygmenų padėtimis nelegiruotame ZnSe. Tuo tarpu kolegiravimas deguonimi ir aliuminiu pakeičia donorų ir akceptorinių jonizacijos energijas.
6. Izovalentiškai legiruotuose ir iškaitintuose ZnSe kristaluose spindulinė rekombinacija trumpabangėje priemaišinėje juostoje vyksta iš seklaus donoro į gilųjį akceptorinį. Akceptorinio lygmuo yra nutolęs nuo valentinės juostos  $\sim 0,5$  eV, o donoro lygmuo –  $\sim 0,1$  eV. Rekombinacijos kanale, atsakingame už ilgabangę 1,92 eV priemaišinę liuminescencijos juostą, krūvininkai rekombinuoja iš stipriau lokalizuotų donoro ir akceptorinio lygmenų nei 2,1 eV juostoje. Nerelaksavusių lygmenų padėtys žemose temperatūrose ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose yra nutolę nuo juostų  $\sim 0,12$  eV ir 0,75 eV, o ZnSe(O,Al) – 0,14 eV ir 0,71 eV.
7. Esant tarpjuostiniam žadinimui, priemaišinės liuminescencijos intensyvumą mažina stipri paviršinė nespindulinė rekombinacija. Šios rekombinacijos barjeras krūvininkams, kuriems rekombinuojant atsiranda liuminescencijos juosta su smaile ties 1,92 eV, lygus 12-23 meV ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose, ir 100 meV ZnSe(O,Al) kristale.
8. Fononų, dalyvaujančių vykstant spindulinei rekombinacijai, atsakingai už liuminescencijos juostas, kurių smailės yra ties 1,92 eV ir 2,1 eV, energijos yra mažesnės nei optinių išilginių

fononų energija ZnSe ( $h\Omega_{LO} = 31$  meV). Liuminescenciją žadinant kristalų paviršiuje, ilgabangės juostos fononų energija skirtinguose kristaluose apytiksliai lygi 15-20 meV. Trumpabangės juostos fononų energija ZnSe(Te), ZnSe ir ZnSe(O) kristaluose yra daugiau kaip tris kartus mažesnė už LO fononų energiją ir siekia ~8 meV, ir ZnSe(O,Al) kristale – 15 meV. Maža HE FL juostos fonono energija yra, galimai, sąlygota didelės gardelės defektų (vakansijų) ir chemiškai aktyvių atmosferos komponentų koncentracijos kristalo paviršiuje. Aliuminiu kolegiruotame ZnSe(O,Al) kristale ji yra du kartus didesnė nei kituose kristaluose.

9. Krūvininkus žadinant dvipakopiškai kristalo tūryje, nespindulinės rekombinacijos įtaka sumažėja. ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O) kristaluose didesnioji dalis krūvininkų rekombinuoja sekliųjų donorų ir akceptorijų porose. Tačiau ZnSe(O,Al) kristaluose kraštinės liuminescencijos juosta yra silpna, o krūvininkai spinduliniu būdu rekombinuoja per gardelės defektus, sudarančius giliuosius centrus.
10. Liuminescenciją žadinant dvipakopiškai kristalo tūryje, už juostą, kurios smailė yra ties 2,1 eV, atsakingų centrų šiluminės jonizacijos energija yra 90-100 meV ZnSe(Te), ZnSe, ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, kambario temperatūroje ji yra stipriai termiškai nugesinama. Ilgabangės 1,92 eV FL juostos intensyvumas 8-300 K intervale pakinta nežymiai.
11. Dvipakopio tūrinio sužadavimo sąlygomis, abiejų 1,92 eV ir 2,1 eV juostų fononų energijos ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose padidėja 1,2-1,6 ir 1,6-2,1 kartų 1,92 ir 2,1 FL juostoms, atitinkamai, palyginus su paviršiniu sužadavimo sąlygomis. ZnSe(O,Al) kristale abiejų juostų fononų energijos nuo sužadavimo sąlygų beveik nepriklauso.
12. Liuminescenciją žadinant tūryje, 2,1 eV FL juostos fononų energija yra du kartus mažesnė nei išilginių optinių fononų energija ZnSe,

dėl, galimai, į kompleksinio defekto sudėtį įeinančių cinko arba seleno vakansijų.

13. Didėjant temperatūrai nuo 8 K iki 300 K, FL intensyvumas ZnSe(O,Al) kristale padidėja tris kartus. Liuminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo temperatūros modeliavimas parodė, kad ZnSe(O,Al) kristale elektronų pagavimo centrų arba centrų, atsakingų už 2,1 eV juostą, tankis lygus  $2,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , o jų šiluminės jonizacijos energija yra 100 meV, todėl intensyvumo padidėjimą galima aiškinti iš prilipimo centrų jonizuotų elektronų pagavimu į rekombinacijos centrus, atsakingus už 1,92 eV juostos.
14. Liuminescencijos gesimo kinetikų modeliavimai parodė, kad tiriamuose monokristaluose ilgabangės juostos liuminescencijos gesimą galima gerai aprašyti donorų ir akceptorijų porų liuminescencijos gesimo dėsnium. Spartesnis 1,92 eV FL juostos gesimas ZnSe(O,Al) kristale yra nulemtas didelio optiškai aktyvių už šią juostą atsakingų centrų tankio, siekiančio  $\sim 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ir mažesne skylių akceptorijuose bei stipresne elektronų donoruose lokalizacija. Optiškai aktyvių centrų tankis ZnSe(Te) yra mažesnis –  $\sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
15. Kambario temperatūroje ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe kristaluose LE juostos relaksavusio akceptoriaus lygmuo yra apie 0,67 eV aukščiau valentinės juostos maksimumo, o elektron-fononinės sąveikos konstanta  $a_{EPI} = 3,3$ . Šios vertės gerai sutampa su ankščiau nustatytais iš lazeriu moduluotos dvipakopės sugerties tyrimų ZnSe(Te) kristale ( $E_M = 0,67 \text{ eV}$ ,  $a_{EPI} = 3,2 \text{ eV}$  [9]). Cinko selenidą koleguojant deguonim ir aliuminiu, LE juostos akceptoriaus lygmuo sumažėja apie 170 meV, ir sustiprėja centrų relaksacija emituojant fononus ( $a_{EPI} = 5,2 \text{ eV}$ ).



#### 4. Priemaišinė liuminescencija ZnSe scintiliatoriuose kolegiruotuose retųjų žemės metalų oksidais

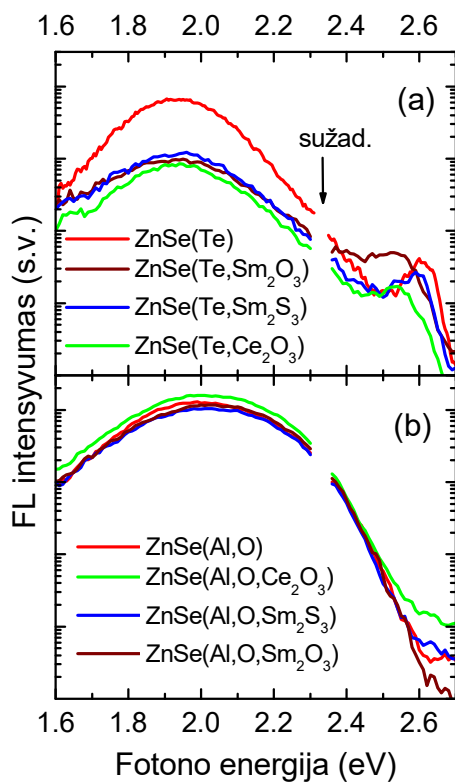
Pošvytis yra svarbus scintiliacinių kristalų parametras, charakterizuojantis likutinę liuminescencijos šviesą. Įprasta jį matuoti 1-10 ms po scintiliatoriaus sužadavimo jonizuojančiąja spinduliuote. Pošvytis nulemia radiacijos detektoriaus greitaveiką bei skiriamąją gebą radiacijos vaizdavimo įrenginiuose. Sparčiuose jonizuojančiosios spinduliuotės registravimo prietaisuose, tokiuose kaip kompiuteriniai tomografai, pramoniniai introskopai, didelės pošvyčio vertės, siekiančios ~1 %, padidina foninę triukšmą bei sukelia šviesos impulsų samplaiką, dėl ko prastėja detektoriaus skiriamoji geba bei greitaveika [73,74]. Todėl sparčiuose pramonės bei medicinos prietaisuose pošvyčio mažinimas yra svarbus uždavinys.

Pošvytis scintiliaciniuose CsI(Tl), ZnSe(Te) kristaluose ir kt. scintiliatoriuose gali būti sumažintas kristalus kolegiruojant retųjų žemių (RŽ) metalais. Tradiciškai pramonėje naudojamo CsI(Tl) kristalo kolegiravimas retųjų žemės metalais leidžia pošvytį sumažinti iki 0,3 % po 50 ms. Tuo tarpu ZnSe pagrindu auginamų scintiliacinių kristalų papildomas kolegiravimas retųjų žemės metalų oksidais leidžia, praktiškai, panaikinti pošvytį. Pramoninėje introskopijoje naudojamo standartinio ZnSe(Te) ir greito ZnSe(O,Al) scintiliacinių kristalų papildomas kolegiravimas RŽ oksidais ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) pošvytį jau po 10 ms leidžia sumažinti, atitinkamai, iki 0,008 % ir 0,007 %, . Scintiliatoriaus ZnSe(Te) kolegiravimas dukart sumažina liuminescencijos našumą ir neįtakoja ZnSe(O,Al) scintiliatoriaus liuminescencijos našumo.

Šitame skyriuje bus pristatyti retųjų žemės metalų oksidais kolegiruotų ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) scintiliacinių kristalų priemaišinės liuminescencijos tyrimų rezultatai. Retųjų žemės metalų oksidų įtaka liuminescencijos našumui bei spektrams aptariama skyrelyje 4.1. Skyrelyje 4.2 yra pateikti liuminescencijos gesimo kinetikų tyrimų rezultatai bei aptariamas deguonies vaidmuo. Skyriuje pateiktų tyrimų rezultatai yra reziumuojami skyrelyje 4.3.

#### 4.1. Kolegiravimo retųjų žemės metalų oksidais įtaka priemaišinės liuminescencijos spektrams

Paveikslėlyje 4.1.1 yra pateikti fotoluminescencijos spektrai ZnSe legiruotame telūru (4.1.1 (a)) ir deguonimi bei aliuminiu (4.1.1 (b)) bei kolegiruotuose retųjų žemės metalų oksidais ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Nepusiausvirieji krūvininkai yra dvipakopiškai ( $h\nu_{\text{EXC}} = 2,33 \text{ eV}$ ) sužadinami visame kristalo tūryje, todėl į paviršinę nespindulinę rekombinaciją galima neatsižvelgti. Fotoluminescencijos signalas buvo registruojamas su  $1 \mu\text{s}$  užlaikymu žadinančios spinduliuotės impulso atžvilgiu. Iš pateiktų spektrų matyti, kad ZnSe(Te) kristalo kolegiravimas retųjų žemės metalų oksidais sumažina fotoluminescencijos našumą. Tačiau ZnSe(O,Al) liuminescencijos kolegiravimas našumui įtakos neturi. Analogiška retųjų žemės metalų junginių



**4.1.1 pav.** Priemaišinės fotoluminescencijos spektrai ZnSe kristaluose legiruotuose telūru (a) ir deguonimi bei aliuminiu (b) bei kolegiruotuose retųjų žemės metalų oksidais (nurodyta).

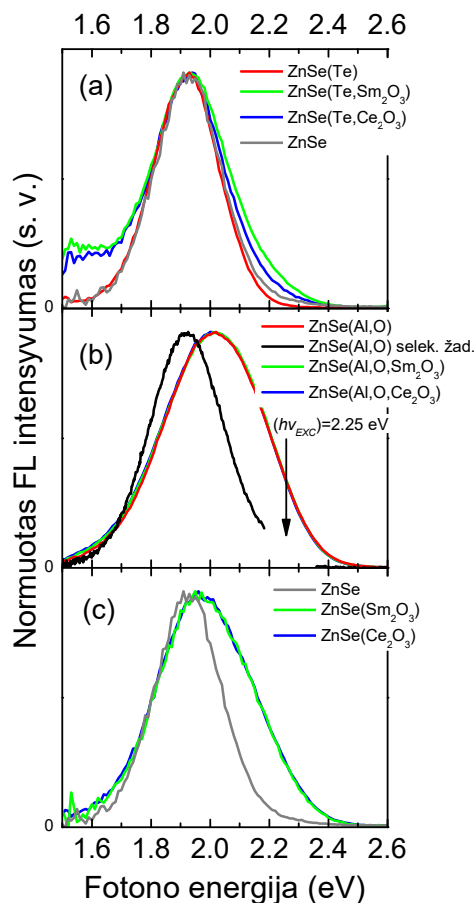
įtaka liuminescencijos efektyvumui buvo pastebėta kolegiruotų ZnSe scintiliatorių Rentgeno liuminescencijos tyrimuose [75].

Kolegiravimas retųjų žemės metalų junginiais keičia ir liuminescencijos spektrų formą. Normuoti kolegiruotų ZnSe(Te), ZnSe(O,Al) ir ZnSe kristalų liuminescencijos spektrai yra pateikti 4.1.2 pav. Spektrai išmatuoti esant stacionariam tarpjuostiniam žadinimui ( $h\nu_{\text{EXC}} = 3,81 \text{ eV}$ ). Kolegiruotų kristalų liuminescencijos juostos pusplotis yra didesnis nei nekolegiruotuose kristaluose. Reikia pastebėti, kad ZnSe(O,Al) kristalo kolegiravimas neįtakoja jo liuminescencijos spektrų

formos. Todėl ZnSe(O,Al) FL spektrai buvo papildomai selektyviai sužadinti monochromuota halogeninės lempos šviesa ( $h\nu_{exc}=2,25$  eV) (juodoji kreivė 4.1.2 pav. (b)) siekiant nustatyti spektrų pakitimų priežastį visuose tiriamuose kolegiuotuose kristaluose. Tuo tikslu buvo atliekama 3 skyriuje aprašyta Foko-Alencevo spektrinės dekonvoliucijos procedūra [88], kurios rezultatai yra aptariami žemiau.

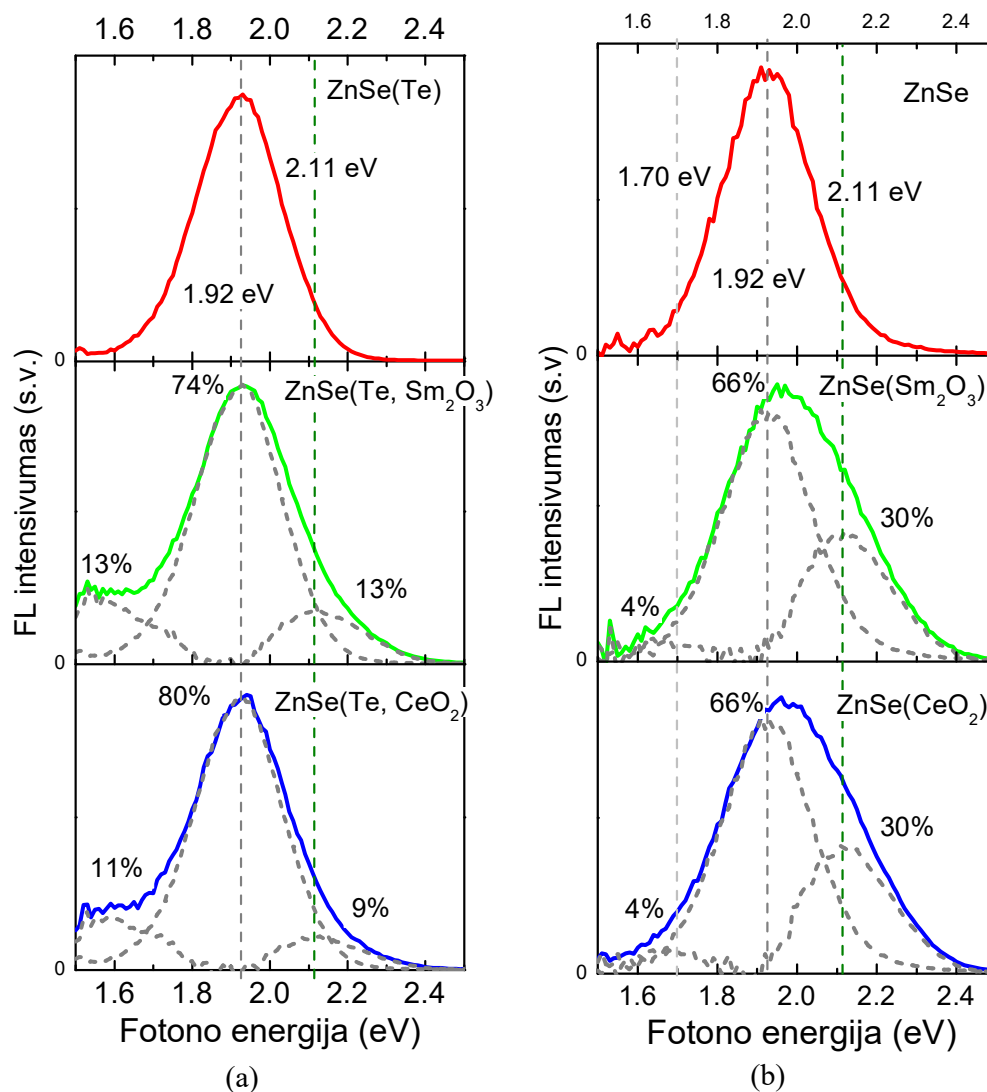
Spektrinės dekonvoliucijos procedūra ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose buvo atliekama tarpusavyje lyginant kolegiuotų ir nekolegiuotų kristalų spektrus, t.y. palyginami ZnSe(Te+RŽ) ir ZnSe(Te) kristalų liuminescencijos spektrai. Dekonvoliuoti ZnSe(Te+RŽ) ir ZnSe(RŽ) kristalų liuminescencijos spektrai yra pateikti, atitinkamai, paveikslėliuose 4.1.3 (a) ir (b).

Kolegiuotų ZnSe(O,Al) kristalų FL spektrų dekonvoliucijos procedūra yra sudėtingesnė, kadangi RŽ junginiai neįtakoja spektrų formos. Tačiau ZnSe(O,Al+RŽ) kristalų FL spektrų forma kinta, keičiant žadinimo sąlygas, todėl dekonvoliucijos procedūra buvo atliekama operuojant selektyviai ir tarpjuostiškai sužadintais FL spektrais. Selektviai sužadintos liuminescencijos spektro smailė yra ties 1,92 eV, tuo tarpų žadinant tarpjuostiškai – ties 2,01 eV. Taigi, skirtingos formos ZnSe(O,Al+RŽ) spektrai gali būti dekonvoliuti taikant



**4.1.2 pav.** Normuoti priemaišinės FL spektrai, išmatuoti ZnSe(Te) (a), ZnSe(O,Al) (b) ir ZnSe (c) kristaluose kolegiuotuose retųjų žemės metalų oksidais (nurodyta) krūvininkus žadinant stipriai sugerama šviesa.

Alencevo-Foko dekonvoliucijos metodiką. Dekonvoliutos spektrinės ZnSe(O,Al, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) komponentės yra atvaizduotos 4.1.4 pav.



**4.1.3 pav.** Normuoti priemaišinės FL spektrai ZnSe(Te) (a) ir ZnSe (b) kristaluose, kolegiuotuose retųjų žemės metalų oksidais. Dekonvoliutos juostos yra atvaizduotos pilkosiomis brūkšninėmis linijomis (procentais žymimas dalinis juostos intensyvumas)

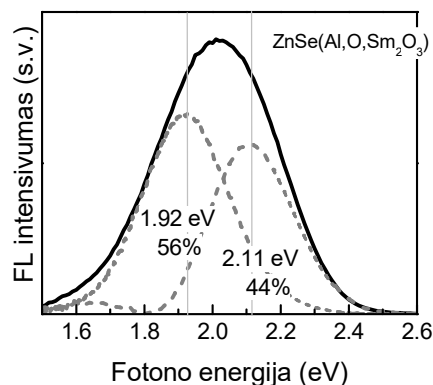
Kolegiuotų ZnSe kristalų spektrai susideda iš trijų stipriai persiklojančių HE, LE ir infraraudonosios liuminescencijos juostų, kurių spektrų smailės yra, atitinkamai, ties 2,11, 1,92 ir žemiau 1,7 eV. Telūru legiruotame ZnSe kristale

be retųjų žemės metalų oksidų LE juosta yra dominuojanti, o jos dalinis intensyvumas yra beveik 100 %.

Cinko selenide, legiruotame telūru ir

kolegiruotame retaisiais žemės metalų oksidais, LE juostos dalinis intensyvumas skirtinguose kristaluose sumažėja nuo 74 % iki 80 %. Tačiau visuose ZnSe(O,Al) kristaluose LE juostos dalinis intensyvumas yra mažesnis ir sudaro 56 %, o HE juostos

gerokai padidėja ir sudaro 44 %. Infraraudonoji juosta, kurios spektro smailė ties 1,55 eV, yra pasistūmusi į ilgabangę pusę, ir stipriau pasireiškia tik ZnSe(Te+RŽ) kristaluose. Čia jos dalinis intensyvumas apytiksliai lygus HE juostos intensyvumui ir siekia ~10 %. Pažymėtina, kad kolegiruoto grynojo ZnSe FL spektrai yra panašūs į ZnSe(O,Al) kristalų liuminescencijos spektrus: išplitę ir pasistūmę į trumpabangę pusę (žr. 4.1.2 (c) pav.). Jų spektras susideda mažiausiai iš dviejų persiklojančių LE ir HE liuminescencijos juostų, kurių daliniai intensyvumai yra, atitinkamai, 66% ir 34%. Reikia atkreipti dėmesį, kad HE liuminescencijos juosta atsiranda visuose kristaluose, kurių sudėtyje yra deguonies priemaišų, į kristalo tūrį įvedamo retųjų žemės metalų oksidų arba aliuminio oksido pavidalu. Todėl galima manyti, kad HE liuminescencijos juostą sąlygoja optinė pernaša gardelės kompleksiniuose defektuose, kurių sudėtyje yra deguonies atomai. Sekančiame skyrelyje yra detaliau aptariama deguonies įtaka priemaišinės liuminescencijos spektrams.

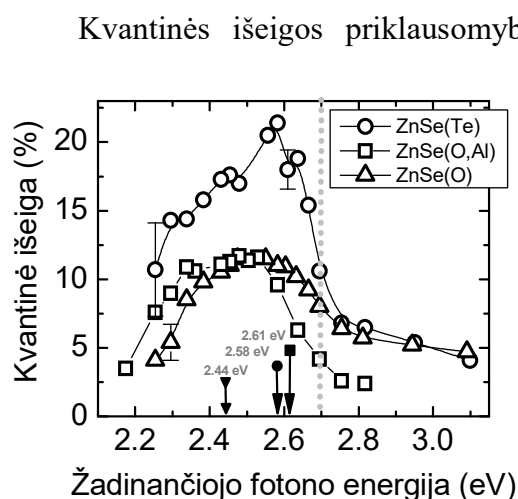


**4.1.4 pav.** FL spektras, išmatuotas ZnSe(O,Al,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ištisinė kreivė). Dekonvoliutos juostos yra atvaizduotos pilkosiomis brūkšninėmis linijomis.

## 4.2 Deguonies įtaka ZnSe kolegeruojant retųjų žemės metalų oksidais

### 4.2.1 Absoliutinė kvantinė išeiga deguonimi ir telūru legiruotuose ZnSe kristaluose

Deguonies įtaka priemaišinės liuminescencijos efektyvumui bei spektrų sudėčiai buvo tiriama matuojant absoliutinės kvantinės išeigos priklausomybę nuo žadinančiojo fotono energijos bei selektyviai sužadintus FL spektrus ZnSe monokristaluose legiruotuose telūru ir deguonimi, deguonį į kristalo tūrį įvedant skirtingais būdais. Kvantinės išeigos (QY) priklausomybė nuo žadinančiojo fotono energijos ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) monokristaluose yra pateiktos 4.2.1.1 pav.



**4.2.1.1 pav.** Priemaišinės fotoluminescencijos kvantinės išeigos priklausomybė nuo žadinančiojo fotono energijos ZnSe(Te) (apskritimai), ZnSe(O) (kvadratai), ZnSe(O,Al) (trikampiai). Spalvotos rodyklės žymi atitinkamų kristalų optinį draustinį tarpą, grynojo ZnSe elektroninis draustinis trapas kambario temperatūroje pažymėtas taškine pilka linija.

galima suskirstyti į du skirtingus ruožus. Kvantinės išeigos mažėjimas didesniųjų žadinančiojo fotono energijų pusėje, aukščiau draustinio tarpo, yra sąlygotas nespindulinės krūvininkų rekombinacijos kristalo paviršiuje, kadangi fotonai dėl stiprios tarpjuostinės sugerties yra sugeriami kristalo paviršiniame sluoksnyje. Kvantinė išeiga visuose tiriamuose kristaluose pradeda mažėti, kuomet žadinančiojo fotono energija viršija  $\sim 2.58$  eV ir nustoja mažėti ties 2,75 eV. Sugerties koeficientas 2,58 eV energijos fotonams ZnSe(Te) ir ZnSe(O) kristaluose yra  $\sim 20$  cm<sup>-1</sup> (žr. 3.1.2.3 pav.), o 2,75 eV

fotonams –  $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [86]. Atitinkami efektyvūs sugerties gyliai yra  $500 \mu\text{m}$  ir  $0,25 \mu\text{m}$ . Todėl didinant žadinančiojo kvanto energiją efektinis sugerties gylis mažėja, ir santykinė paviršiuje sugeriamų fotonų dalis didėja eksponentiškai. Tiriamų kristalų schematinė sandara yra atvaizduota 4.2.1.2 pav. Bendras dviejų sluoksnių emituojamas fotonų skaičius yra lygus  $N_i = N_{ip} + N_{it} = QY_p N_{sp} + QY_t N_{st}$ , o bendras kristale sugertas fotonų skaičius yra  $N_s = N_{sp} + N_{st}$ . Čia indeksais  $p$  ir  $t$  žymimas dydis priskiriamas, atitinkamai, paviršiui arba tūriui. Todėl kristalo suminė kvantinė išėiga yra lygi

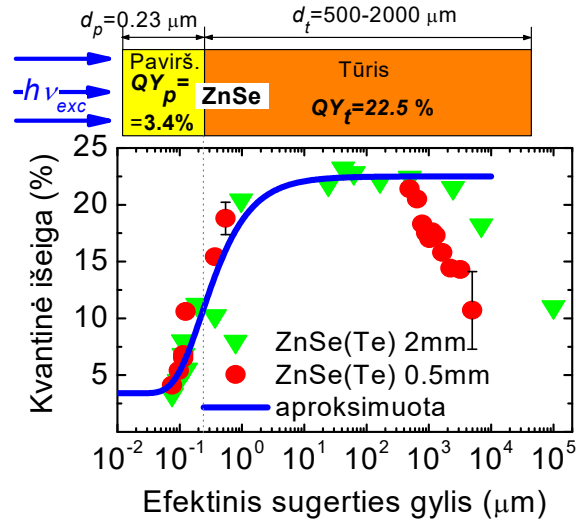
$$QY = \frac{QY_p N_{sp} + QY_t N_{st}}{N_{sp} + N_{st}} = \frac{QY_p}{1 + \frac{N_{st}}{N_{sp}}} + \frac{QY_t}{1 + \frac{N_{sp}}{N_{st}}} \quad (4.2.1.1)$$

Čia paviršiuje ir tūryje sugertų fotonų skaičius yra atitinkamai lygūs  $N_{sp} = N_o(1 - \exp[-\alpha d_p])$  ir  $N_{st} = N_o \exp[-\alpha d_p](1 - \exp[-\alpha d_t])$ , kur  $N_o$  – į kristalą patenkančių fotonų skaičius,  $\alpha$  sugerties koeficientas  $d_p$  ir  $d_t$  yra paviršinio ir tūrinio sluoksnių storai, atitinkamai. Todėl į (4.2.1.1) lygtį įstačius  $N_{sp}$  ir  $N_{st}$  išraiškas ir supaprastinus, suminė kvantinė išėiga yra lygi

$$QY = \frac{QY_p}{1 + \frac{1 - \exp[-\alpha d_t]}{\exp[\alpha d_p] - 1}} + \frac{QY_t}{1 + \frac{\exp[\alpha d_p] - 1}{1 - \exp[-\alpha d_t]}} \quad (4.2.1.2)$$

Iš (4.2.1.2) seka, kad kuomet tūrinis optinis tankis stipriai viršija paviršinį optinį tankį,  $\alpha d_t \gg \alpha d_p$ , kvantinė išėiga artėja  $QY \rightarrow QY_p$ , priešingu atveju, kai  $\alpha d_t \ll \alpha d_p$ ,  $QY$  artėja į  $QY_s$ . Todėl galima manyti, kad kvantinės išėigos mažėjimas žadinančiojo fotono energijai viršijant draustinį tarpą susijęs su stiprėjančia sugertimi pažeistame paviršiniame sluoksnyje.

Žinant sugerties koeficiento reikšmes skirtingiems bangos ilgiams, eksperimentiškai išmatuotą kvantinės išėigos priklausomybę nuo žadinančiojo fotono energijos galima aprašyti (4.2.1.2) lygtimi. Sugerties koeficiento vertės žadinančiai šviesai, kurios fotonų energija yra nuo 2 iki 2,58 eV ir nuo 2,58 eV iki 3,1 eV buvo nustatomos iš sugerties spektrų, atitinkamai, pateiktų 3.1.2.3 pav. ir straipsnyje [87]. Kvantinės išėigos priklausomybė nuo sugerties gylio 2 mm ir 0.5 mm kristaluose yra atvaizduota 4.2.1.2 pav.



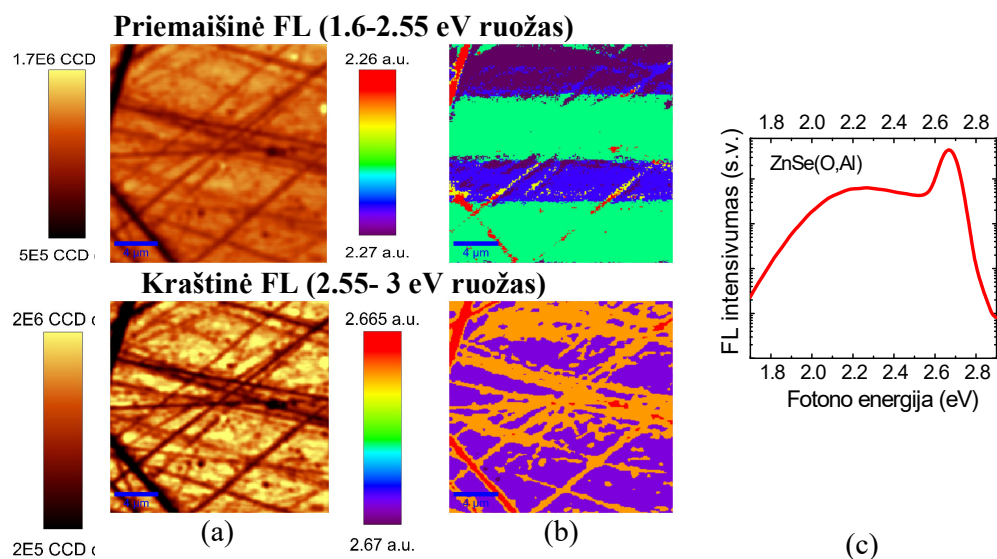
**4.2.1.2 pav.** Tūrinio ZnSe kristalo kvantinės išeigos priklausomybė nuo žadinančiosios spinduliuotės sugerties efektinio sugerties gylio skirtingo storio ZnSe(Te) kristaluose: 0,5 mm (skrituliukai) ir 2 mm (trikapiai). Apskaičiuota kreivė pažymėta mėlynąja ištisine kreive.

Aproksimuojant eksperimentines  $QY$  priklausomybes nuo sugerties koeficiento (arba efektinio sugerties gylio  $d=1/\alpha$ ) kvantinė išeiga tūryje,  $QY_t=22,5\%$ , ir paviršiuje,  $QY_p=3,5\%$ , bei kristalo storis  $d_t=500$  arba  $2000\ \mu\text{m}$ , yra laikomi pastoviais fiksuotais parametrais, o pažeisto paviršinio sluoksnio efektinis storis yra varijuojamas kaip laisvas parametras. Geriausias sutapimas gaunamas, kai efektinis paviršinio sluoksnio storis yra lygus  $d_t=230\ \mu\text{m}$ . Verta pastebėti, kad kvantinė išeiga labai staigiai pradeda mažėti (eksponentiškai), kuomet efektinis sugerties gylis abiejuose kristaluose pradeda viršyti jų storį.

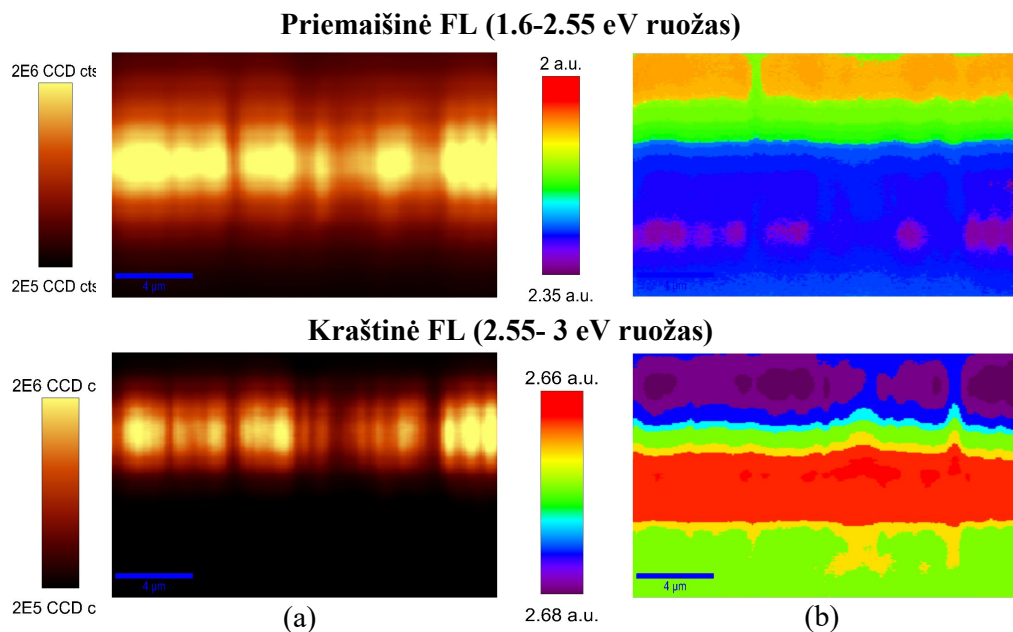
Stiprią nespindulinę rekombinaciją kristalo paviršiuje galimai sukelia du veiksniai: i) cheminis paviršinio sluoksnio užteršimas deguonies ir kitomis atmosferos priemaišomis ir ii) mechaniniai pažeidimai, atsirandantys kristalo paviršiaus mechaninio apdirbimo ir poliravimo metu. Kraštinės ir priemaišinės fotoluminescencijos integrinio intensyvumo bei FL juostų smailių pasiskirstymą  $20\times 20\ \mu\text{m}$  ZnSe(O,Al) kristalo paviršiaus plote iliustruoja konfokalinio mikroskopo darytas atvaizdas, žr. 4.2.1.3 (a) ir (b). Atitinkamų FL juostų integrinio intensyvumo ir spektrų smailių pasiskirstymas kristalo



gylį atvaizduotas paveiksle . 4.2.1.4 (a) ir (b). (žadinančiojo kvanto energija,  $h\nu_{\text{exc}} = 3,06 \text{ eV}$  atitinka tarpjuostinį žadinimą, galios tankis  $715 \text{ kW/cm}^2$ ).



**4.2.1.3 pav.** ZnSe(O,Al) kristalo paviršiaus  $20 \times 20 \mu\text{m}$  plotelyje spektriškai integruotos priemaišinės ir kraštinės FL intensyvumo (a) ir FL juostos smailės padėties (b) pasiskirstymai bei tame plotelyje integruotos FL spektras (c).



**4.2.1.4 pav.** Spektriškai integruotos priemaišinės ir kraštinės FL intensyvumo (a) ir juostos smailės (b) pasiskirstymai į  $10 \mu\text{m}$  gylį ZnSe(O,Al) bandinyje ( $20 \mu\text{m}$  ilgio atkarpoje).

Iš pateiktų priemaišinės ir tarpjuostinės liuminescencijos intensyvumų ir juostos smailės erdvinių pasiskirstymų matyti, kad kristalo paviršiaus mechaninių pažeidimų/cheminio užteršimo srityse tiek tarpjuostinės, tiek priemaišinės FL intensyvumas yra daugiau kaip eile mažesnis nei nepažeistose srityse, o kai kuriose paviršiaus vietose pažeidimo gylis siekia iki 8-10  $\mu\text{m}$ .

Krūvininkus žadinant kristalo tūryje, FL QY ZnSe(Te) kristale viršija ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristalų FL QY  $\sim 1,9$  karto (analogiška tendencija buvo aptikta ir kituose tirtuose ZnSe bandiniuose). Viena iš priežasčių, nulemiančių mažesnę liuminescencijos QY deguonimi legiruotuose kristaluose yra intensyvesnė nespindulinė rekombinacija kristalo tūryje, palyginus su tradiciniu ZnSe(Te) scintiliatoriumi. Abiejuose deguonimi legiruotuose kristaluose, maksimali kvantinės išėigos vertė siekia 12 %, nors deguonis buvo įvedamas skirtingais metodais: vienu atveju aktyvuojant mechaniškai, o kitu atveju įterpiant į lydalą  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , todėl skirtingos defektų sąlygotos

liuminescencijos kvantinės išėigos gali būti nulemtos skirtingų cheminių bei fizikinių izovalentinių atomų  $\text{O}_{\text{Se}}$  ir  $\text{Te}_{\text{Se}}$  savybių:  $\text{O}_{\text{Se}}$  turi didesnę elektroneigiamumą ir mažesnę kovalentinį/joninį radiusą, tuo tarpu izovalentinis  $\text{Te}_{\text{Se}}$ , priešingai, turi mažesnę elektroneigiamumą ir didesnę joninį/kovalentinį radiusą, palyginus su Se atomu, todėl gardelės defektai, besiformuojantys aplink  $\text{Te}_{\text{Se}}$  ir  $\text{O}_{\text{Se}}$ , turėtų pasižymėti skirtingomis optinėmis savybėmis [63,69,139,140,141].

#### **4.2.2 Selektiviai žadinami spektrai deguonimi ir telūru legiruotuose kristaluose**

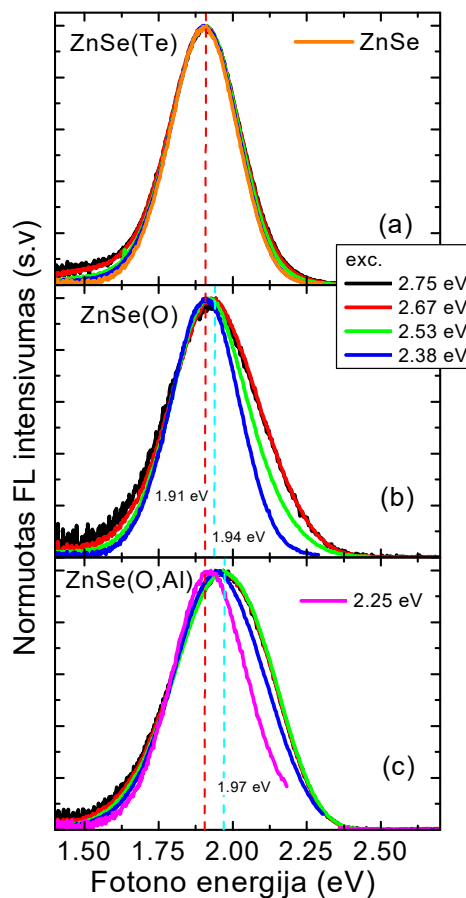
Priemaišinės FL spektrai ZnSe(Te), ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, išmatuoti žadinant skirtingos energijos fotonais, yra pavaizduoti 4.2.2.1 pav. Visi spektrai yra sunormuoti patogesniam jų formos palyginimui.

Fotoluminescencijos spektrų smailės ZnSe(Te) ir ZnSe kristaluose yra ties 1,91 eV, o spektrų forma nepriklauso nuo žadinančiojo fotono energijos. Šitie

spektrai gali būti gerai aproksimuojami Gauso funkcija. Tuo tarpu ZnSe(O) bei ZnSe(O,Al) kristalų fotoluminescencijos spektrų forma kinta, ir jie stumiasi į ilgabangę pusę, atitinkamai, per 30 meV ir 60 meV, kai žadinančiojo fotono energija mažinama nuo tarpjuostinio žadinimo iki 2,25 eV. Liuminescencijos spektrų priklausomybė nuo žadinančiojo fotono energijos parodo, kad deguonimi legiruotų kristalų giliųjų centrų liuminescencijos spektrai kambario temperatūroje yra kompleksiniai ir susideda iš skirtingų konkuruojančių liuminescencijos juostų.

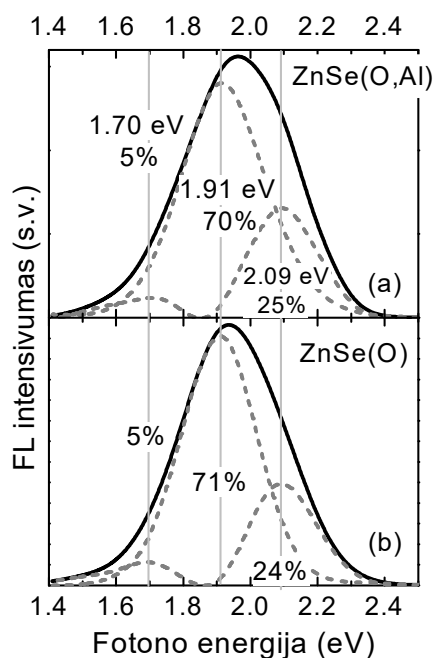
Deguonimi legiruotų kristalų liuminescencijos spektrai buvo dekonvoliuojami į atskiras juostas naudojant Alencevo-Foko dekonvoliucijos algoritimą. Dekonvoliucija buvo atliekama

operuojant spektrais, išmatuotais esant tarpjuostiniam žadinimui ir  $h\nu_{exc} < 2,3$  eV, žadinančiojo kvanto energiją parenkant taip, kad viena iš juostų taptų dominuojančia. Dekonvoliuoti ZnSe(O,Al) ir ZnSe(O) kristalų FL spektrai yra pateikti 4.2.2.2 pav. Abiejų kristalų FL spektrai susideda iš infraraudonosios, LE ir HE juostų, kurių smailės yra, atitinkamai, ties 1,70 eV, 1,91 eV ir 2,09 eV, o jų daliniai intensyvumai yra panašūs abiejuose kristaluose (žr. 4.2.2.2 pav.)



**4.2.2.1 pav.** Normuoti priemaišinės FL spektrai, išmatuoti ZnSe(Te) (a), ZnSe(O) (b) ir ZnSe(O,Al) (c), esant skirtingoms žadinančiojo fotono energijoms (nurodyta). Spektras nelegiruotame ZnSe, sužadintame fotonais, kurių energija didesnė nei draustinis tarpas (oranžinė kreivė dalyje (a)), yra pateiktas palyginimui.

Abiejuose deguonimi legiruotuose kristaluose FL spektrų sudėtis yra identiška retųjų žemės metalų oksidais kolegiruotų kristalų FL spektrams. Kolegiravimas retųjų žemės metalų oksidais nekeičia liuminescencijos spektrų sudėties, ir taip pat įtakoja priemaišinę liuminescenciją, kaip ir legiravimas vien deguonimi, todėl galima manyti, kad lemiamą įtaką spektrų formos pakitimui turi deguonis.



**4.2.2.2 pav.** Liuminescencijos spektrai išmatuoti ZnSe(O,Al) (a) ir ZnSe(O) (b) esant „juosta-juosta“ žadinimui (išsitiesinės kreivės) ir spektriškai Dekonvoliutos spektrinės komponentės (brūkšniuotos pilkos linijos). Juostų daliniai intensyvumai ir smailių padėty nurodytos grafikuose.

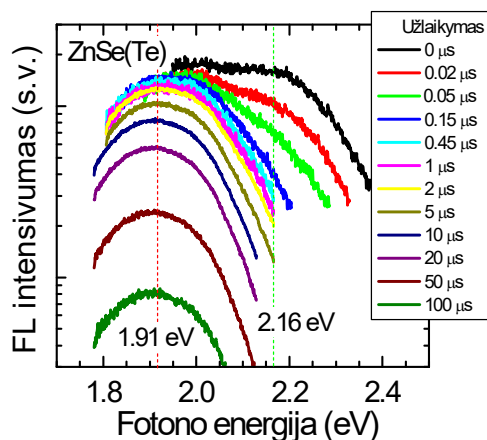
Spektrinė HE juostos padėtis smarkiai priklauso nuo žadinančiosios spinduliuotės galios tankio. Juosta slenka į trumpabangę pusę nuo 2.09 iki 2.29 eV, žadinimo galios tankiui didėjant nuo  $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  iki  $480 \text{ kW}/\text{cm}^2$ .

Didinant žadinančiosios spinduliuotės intensyvumą, didėja ir sužadintų donorų ir akceptoriu porų tankis, dėl ko vidutinis atstumas tarp DA porų sumažėja. Kuloninė sąveika DA porose, kur tarp donoro ir akceptoriaus yra mažesnis atstumas, padidėja. Stiprėjančia Kulonine sąveika tarp sužadintų donorų ir akceptorijų galima paaiškinti smailės postūmį į didesniųjų energijų pusę augant žadinimo galios tankiui.

### 4.3. Liuminescencijos kinetika kolegiruotuose ZnSe scintiliatoriuose

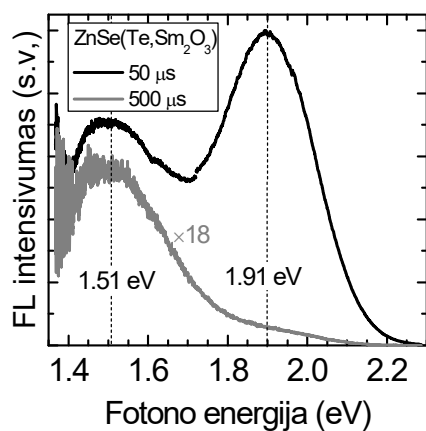
Kolegiruotų kristalų liuminescencijos gesimo kinetikų tyrimui buvo panaudota fotoluminescencijos su laikine skyra matavimo metodika.

Fotoluminescencijos spektrai su skirtingais užlaikymais žadinančiojo šviesos impulso atžvilgiu, išmatuoti kambario temperatūroje tradiciniame ZnSe(Te) scintiliatoriuje, yra pateikti 4.3.1 pav. Žadinančiojo fotono energija  $h\nu_{exc}=2,58$  eV, galios tankis  $9 \text{ MW/cm}^2$ .



**4.3.1 pav.** Priemaišinės FL spektrai ZnSe(Te) scintiliatoriuje, esant skirtingiems užlaikymams (nurodyta) po žadinančiojo šviesos impulso ( $h\nu_{exc}=2,58$  eV).

Liuminescencijos susideda iš dviejų glaudžiai persiklojančių LE ir HE liuminescencijos juostų, kurių smailės esant nuliniam užlaikymui yra, atitinkamai, ties 1,91 eV ir 2,16 eV. Abi juostos buvo stebimos visų koleguruotų ZnSe scintiliatorių liuminescencijos spektruose. Didėjant užlaikymui, HE juostos smailė stumiasi į mažesniųjų energijų pusę. Be to, HE gęsta žymiai sparčiau nei LE juosta, ir po sužadavimo impulso nugęsta greičiau kaip per 1  $\mu\text{s}$ . Taigi, scintiliacinių ZnSe kristalų greitaveika yra apsprendžiama krūvininkų gesimo sparta spindulinės

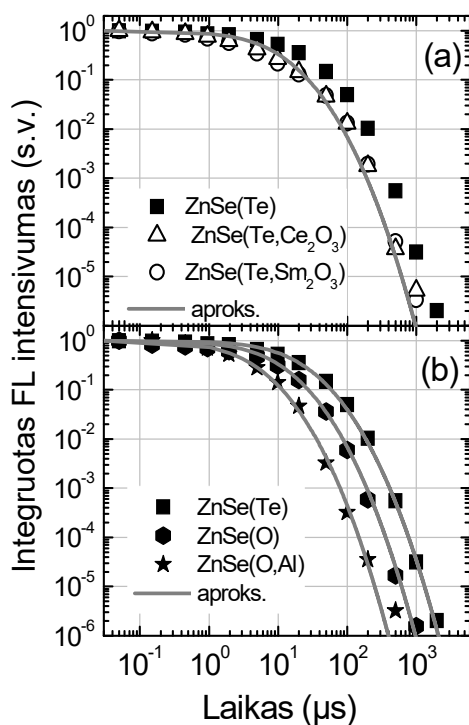


**4.3.2 pav.** FL spektrai ZnSe(Te,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kristale, esant 50  $\mu\text{s}$  (juodoji kreivė) ir 500  $\mu\text{s}$  (pilkoji kreivė) delsai žadinančiojo šviesos impulso atžvilgiu. Normavimo daugiklis nurodytas.

rekombinacijos kanale, atsakingame už LE juostą. Todėl toliau detaliau bus aptarinėjama tik LE juostos gesimo kinetika. Reikia pastebėti, kad ZnSe(Te,Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kristalo spektre buvo aptikta ir papildoma lėtai gęstanti infraraudonoji juosta, kurios smailė yra ties 1,51 eV (820 nm) (žr. 4.3.2 pav.). Kituose kristaluose, esant  $9 \text{ MW/cm}^2$  žadinančios spinduliuotės galios tankiui, ši 1,51 eV juosta nebuvo aptikta. Ankščiau panaši

liuminescencijos juosta su smaile ties 1,51 eV buvo aptikta ZnSe/MoO<sub>3</sub> kristale, tačiau jos prigimtis detaliau neaprašoma [142]. Antra vertus, FL juosta ties 1,51 eV atitinka efektyvų draustinį tarpą ZnO-ZnSe heterosandūroje [143]. Deguonis ZnSe turi tendenciją klasterizuotis į mikroblokus, kurių tankis gali viršyti 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup> [54]. Todėl manytina, kad 1,51 eV FL juostos atsiradimą sąlygoja iš/i ZnO mikroklasterus difunduojančių nepusiausvirujų krūvininkų spindulinė rekombinacija.

Normuotos spektriškai integruoto FL intensyvumo gesimo kinetikos telūru ir deguonimi legiruotuose bei RŽ oksidais kolegiruotuose ZnSe kristaluose yra pateiktos 4.3.3 pav.



**4.3.3 pav.** Spektriškai integruotos ir sunormuotos FL gesimo kinetikos, išmatuotos izovalentiškai legiruotuose ZnSe ir papildomai kolegiruotuose retųjų žemės metalų oksidais (nurodyta). Ištisinėmis kreivėmis pažymėtos paskaičiuotos kinetikos.

Fotoluminescencija įprastiniame ZnSe(Te) gęsta lėčiau nei ZnSe(O) ir ZnSe(O,Al) kristaluose, tačiau ZnSe(Te) kristalo kolegiravimas RŽ oksidais paspartina krūvininkų spindulinę rekombinaciją gardelės defektuose (žr. 4.3.3 (a) pav.). Sparčiausias FL gesimas yra ZnSe(O,Al) scintiliatoriuje.

Fotoluminescencijos gesimo kinetikos visuose kristaluose yra neeksponentinės. Galima daryti prielaidą, kad jos gali būti aprašomos krūvininkų rekombinacijos modeliu donorų ir akceptorių porose. Spektriškai integruotos liuminescencijos intensyvumo DA porose laikinė priklausomybė yra aprašoma tokia funkcija [126]:

$$I(t) = \{4\pi N_d \cdot \int_0^\infty [W(r) \exp[-W(r)t] r^2 dr] \times \exp[4\pi N_d \cdot \int_0^\infty \{\exp[-W(r)t] - 1\} r^2 dr]\} \quad (4.3.1)$$

Čia  $N_d$  – dominuojančių priemaišų (donorų arba akceptorijų) koncentracija,  $W(r) = W_0 \exp(-2r/a_B)$  yra spindulinės rekombinacijos sparta DA porose,  $r$  – atstumas tarp donorų ir akceptorijų,  $W_0$  – rekombinacijos sparta DA porose, kai  $r \rightarrow 0$ , o  $a_B$  yra seklausios priemaišos Boro radiusas.

Rekombinacijos sparta  $W_0$  ir donorų tankis  $N_d$  buvo varijuojami kaip laisvieji nepriklausomi parametrai, kol buvo gaunamas geriausias sutapimas tarp teorinės DAP ir eksperimentinės gesimo kinetikos kreivių. Efektyvusis Boro radiusas  $a_B$  buvo pasirinktas atsižvelgus į sekliųjų donorų šiluminės jonizacijos energijas (3.2.1.1 lentelė): 1,5 nm ZnSe(Te) ir ZnSe(Te+RŽ), 1,5 nm ZnSe(O), ir 1,3 nm ZnSe(O,Al). Aproximacijos parametų vertės yra surašytos 4.3.1 lentelėje.

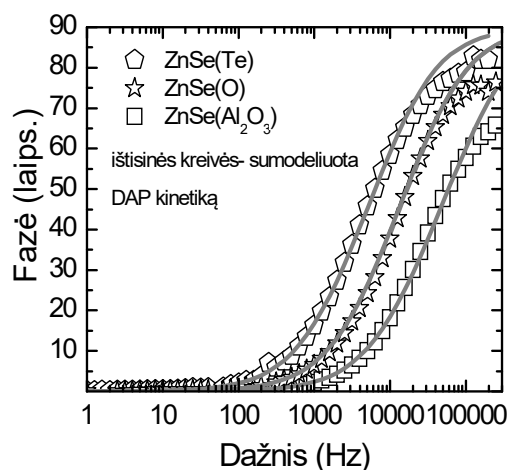
4.3.1 lentelė. Parametrai, naudojami kinetikos gesimo aproksimacijai donor-akceptorinių porų modelių				
	ZnSe(Te)	ZnSe(Te+RE)	ZnSe(O)	ZnSe(O,Al)
$N_d \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	1,9			3
$W_0 \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2	4,3	4,3	10

### Kinetikų matavimai su fazine skyra, esant silpnam sužadimui

Cinko selenido scintiliatoriai įprastai dirba mažų sužadimo lygių režime. Todėl yra svarbu gesimo kinetiką charakterizuoti esant mažiems sužadimo lygiams. Tuo tikslu liuminescencijos gesimo kinetikų tyrimams buvo pritaikytas gesimo kinetikos su fazine skyra matavimo metodas. Mažas sužadimo lygis buvo realizuotas krūvininkus žadinant mėlyną šviesą emituojančiu šviestuku. Fazinio poslinkio tarp žadinančios spinduliuotės ir harmoniškai moduluotos šviestuko šviesos priklausomybė nuo moduliacijos dažnio ZnSe(Te), ZnSe(O), ir ZnSe(O,Al) kristaluose yra pateikta 4.3.4 pav.

Išmatuotos fazinių poslinkių dažninės priklausomybės buvo aproksimuojamos liuminescencijos gesimą DA porose aprašančia funkcija, atlikus (4.3.1) išraiškos Furjė transformaciją. Gautas geras eksperimentinių ir teorinių kreivių sutapimas. Furjė transformuotoje funkcijoje (4.3.1) buvo naudojami tie patys parametrai, kaip matavimuose su laikine skyra (pateikti 4.3.1 lentelėje).

Spartesnis FL gesimas ZnSe(O) ir ZnSe(Te+RŽ) gali būti aiškinamas didesne DA porų rekombinacijos sparta  $W_0$  palyginus su ZnSe(Te). Reikia pastebėti, kad rekombinacijos sparta ir DA porų tankis ZnSe(O,Al) yra gerokai didesni, nei ZnSe(Te) kristale, tačiau rentgenoliuminescencijos intensyvumas yra 1,6 karto silpnesnis nei ZnSe(Te), kas gali būti paaiškinta intensyvia nespinduline rekombinacija ZnSe kristale, legiruotame deguonimi kartu su aliuminiu.



**4.3.4 pav.** Fazinio poslinkio tarp moduluotos žadinančios šviesos ir fotoluminescencijos atsako signalo dažninė priklausomybė ZnSe(Te) (pentagonas), ZnSe(O) (žvaigždė) ir ZnSe(O,Al) (kvadratas) ( $h\nu_{exc} = 2.58$  eV,  $T = 295$  K).

#### 4.4. Kompleksinių defektų su izovalentinėmis priemaišomis struktūros analizė

Spartesnis liuminescencijos gesimas ZnSe kristaluose, legiruotuose deguonimi, gali būti paaiškinta kompleksinių defektų, susiformuojančių dėl telūro arba deguonies įvedimo, struktūros skirtumais, kuriuos nulemia skirtingos izoelektroninių  $Te_{Se}$  and  $O_{Se}$  priemaišų cheminės sąlybės. Pakaitinis  $Te_{Se}$  atomas lokaliai deformuoja kristalo gardelę dėl didesnio Te kovalentinio radiuso nei Se: 1,28 Å ir 1,07 Å [144]. Be to, mažesnis  $Te_{Se}$  elektroneigiamumas nei Se, 2,16 ir 2,43 pagal *Allen* skalę [145,146], sąlygoja krūvininkų tankio persiskirstymą atomo aplinkoje, dėl kurio pakinta  $Te_{Se}$



atomo efektinis krūvis. Telūras  $\text{Te}_{\text{Se}}$  atstumia artimiausią cinko atomą  $\text{Zn}_i$  ir suformuoja cinko vakansiją  $\text{V}_{\text{Zn}}$  taip, kad yra suformuojamas stabilus kompleksinis defektas  $\{\text{Te}_{\text{Se}} + \text{V}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_i\}$ , kuris ir yra atsakingas už LE liuminescencijos juostą [9,50,51]. Kompleksinių defektų susidarymo mechanizmas deguonimi legiruotame kristale yra panašus, kaip ir  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  [54,64]. Tačiau deguonies atomo kovalentinis radiusas yra mažesnis, 0,57 Å, o elektroneigiamumas didesnis, 3,61, palyginus su Se anijonu, todėl  $\text{O}_{\text{Se}}$  pritraukia  $\text{Zn}_i$  ir atstumia  $\text{V}_{\text{Zn}}$ , todėl  $\{\text{O}_{\text{Se}} + \text{Zn}_i + \text{V}_{\text{Zn}}\}$  defekte  $\text{Zn}_i$  ir  $\text{V}_{\text{Zn}}$  konfigūracija yra skirtinga nuo konfigūracijos defekte  $\{\text{Te}_{\text{Se}} + \text{V}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_i\}$ . Dėl skirtingų cheminių  $\text{Te}_{\text{Se}}$  ir  $\text{O}_{\text{Se}}$  savybių, kompleksinių defektų, kuriuos jie suformuoja, efektiniai krūviai yra skirtingi. Atitinkamai skiriasi ir skylių pagavimo į juos skerspjūviai. Efektyvųjį  $\text{Te}_{\text{Se}}$  ir  $\text{O}_{\text{Se}}$  priemaišų krūvį cinko selenide galima įvertinti paskaičius cheminių ryšių joniškumą [147,148]. Tuo tikslu turi būti paskaičiuojami atitinkamų ryšių efektiniai krūviai  $e_{\text{ZnSe}}^*$ ,  $e_{\text{ZnTe}}^*$  ir  $e_{\text{ZnO}}^*$  (elektrono krūvio vienetais  $e$ ), kuriuos cheminiams ryšiams su  $sp^3$  orbitalių hibridizacija galima paskaičiuoti pasinaudojus išraiška [147]

$$e^* = n \cdot \lambda . \quad (4.4.1)$$

Čia  $n$  yra izoelektroninės priemaišos valentiškumas,  $\lambda = 1 - \exp[-0.5 \cdot (x_{(\text{Se,Te,O})} - x_{\text{Zn}})^2]$  yra atitinkamo ryšio joniškumas, o  $x_{\text{Se}}$ ,  $x_{\text{Te}}$ ,  $x_{\text{O}}$ ,  $x_{\text{Zn}}$  yra atitinkamų atomų elektroneigiamumai. Įstačius  $x_{\text{Se}} = 2,43$ ,  $x_{\text{Te}} = 2,16$ ,  $x_{\text{O}} = 3,61$  ir  $x_{\text{Zn}} = 1,59$ , atitinkamų ryšių efektiniai krūviai yra lygus  $e_{\text{ZnTe}}^* = 0,30$ ,  $e_{\text{ZnSe}}^* = 0,59$  ir  $e_{\text{ZnO}}^* = 1,74$ . Esant mažoms  $\text{Te}_{\text{Se}}$  ir  $\text{O}_{\text{Se}}$  priemaišų koncentracijoms, jų efektiniai krūviai gali būti paskaičiuojami kaip skirtumas tarp atitinkamų ryšių efektinių krūvių:  $\beta_{\text{Te}}^* = e_{\text{ZnSe}}^* - e_{\text{ZnTe}}^* = 0,29$  ir  $\beta_{\text{O}}^* = e_{\text{ZnSe}}^* - e_{\text{ZnO}}^* = -1,15$ . Efektiniai  $\text{Te}_{\text{Se}}$  ir  $\text{O}_{\text{Se}}$  krūviai yra priešingo ženklo.

Cinko vakansijos krūvio nustatymui buvo atlikti elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) tyrimai skirtinguose bandiniuose skysto azoto temperatūroje keičiant mikrobangų galią bei dažnį X ruože. Tačiau nei kambario, nei skysto azoto temperatūroje EPR signalas nebuvo užregistruotas.

Todėl galima daryti prielaidą, kad cinko vakansija nesužadintoje būsenoje turi porinį elektronų skaičių. Didžiausias galimas tarpmazginio cinko  $Zn_i$  krūvis pagrindinėje būsenoje yra +2. Todėl  $\{O_{Se}^{-1.15} + Zn_i + V_{Zn}^{-}\}$  kompleksas yra įkrautas neigiamai, palyginus su  $\{Te_{Se}^{0.29} + V_{Zn}^{-} + Zn_i\}$  kompleksu. Neigiamas kompleksinio defekto krūvis, į kurį įeina  $O_{Se}$ , sąlygoja didelį skylių pagavimo skerspjūvį (Onsager'io radiusą), palyginus su defektais, kuriuos suformuoja  $Te_{Se}$ . II-VI puslaidininkuose spindulinės rekombinacijos procesas DA porose vyksta trimis etapais [149]: i) laisvos skylės pagavimas į akceptorinį lygmenį, ii) laisvojo elektrono pagavimas į donorinį lygmenį, iii) pagautųjų elektrono ir skylės rekombinacija. Todėl didelis  $O_{Se}$  sąlygotas skylių pagavimo skerspjūvis į gilų akceptorinį lygmenį sąlygoja spartesnę LE liuminescencijos juostos gesimą.

Reikia pastebėti, kad ZnSe legiravimas telūru skatina cinko vakansijų formavimąsi  $Te_{Se}$  pirmoje koordinacinėje sferoje ( $\{Te_{Se} + V_{Zn}\}$  defekto egzistavimas eksperimentiškai buvo patvirtintas EPR metodu G.D. Watkins darbuose [91]), tuo tarpu legiravimas deguonimi skatina tarpmazginio cinko formavimąsi  $O_{Se}$  pirmoje koordinacinėje sferoje [31]. Todėl ZnSe kristalo legiravimas telūru kartu su deguonimi gali kompensuoti kompleksinių defektų, atsakingų už spindulinę rekombinaciją, susidarymą. Be to, efektinis  $O_{Se}$  krūvis yra priešingo ženklo ir pagal modulį 4 didesnis už  $Te_{Se}$  efektinį krūvį. Todėl net ir neženklūs  $O_{Se}$  koncentracijos gali perturbuoti defektų struktūrą bei krūvio tankio pasiskirstymą ZnSe(Te) kristale ir mažinti spindulinės rekombinacijos efektyvumą. Taigi, vienas iš galimų veiksnių, nulemiančių liuminescencijos intensyvumo sumažėjimą kolegiruotame ZnSe(Te+RŽ) scintiliatoriuje yra deguonies priemaišų, įvedamų kartu su retaisiais žemės metalais, sąveika su kitais gardelės defektais, atsakingais už spindulinę rekombinaciją.

#### 4.5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Scintiliacinių ZnSe(Te) kristalų kolegiravimas retųjų žemės metalų oksidais keičia priemaišinės liuminescencijos spektrų formą, paspartina krūvininkų spindulinę rekombinaciją gardelės defektuose, ir sumažina fotoluminescencijos efektyvumą. Analogiškai legiruojant scintiliacinius ZnSe(O,Al) kristalus, šie poveikiai nepasireiškia.
2. ZnSe(Te) ir ZnSe(O,Al) scintiliatorius kolegiruojant retųjų žemės metalų oksidais, priemaišinės FL savybių pokyčius lemia ne retųjų žemės elementų atomai, o į kristalą patenkantis deguonis.
3. Priemaišinės liuminescencijos spektrai ZnSe kristaluose, legiruotuose deguonimi arba retųjų žemės metalų oksidais susideda iš trijų stipriai persiklojančių liuminescencijos juostų, kurių smailės yra ties 1,51 – 1,7 eV, 1,91 eV ir 2,10 eV. Deguonies įvedimas į kristalą didina 2,10 eV juostos intensyvumą. Dėl žemo, ~100 meV, potencinio barjero šiluminei jonizacijai iš lygmens, atsakingo už rekombinaciją per šį kanalą deguonimi legiruotuose kristaluose nespinduliniu būdu rekombinuoja didesnė dalis krūvininkų nei ZnSe(Te) scintiliatoriuje.
4. Fotoluminescencijos absoliutinė kvantinė išeiga siekia 12 % deguonimi legiruotuose kristaluose, nepriklausomai nuo to, ar deguonis įvedamas mechaninės aktyvacijos metu, ar į lydalą auginimo metu įterpiant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Telūru legiruotuose kristaluose kvantinė išeiga ~2 kartus didesnė nei deguonimi legiruotuose kristaluose.
5. Fotoluminescencijos gesimo kinetikos visuose tirtuose kristaluose gerai aprašomos krūvininkų rekombinacija donorų ir akceptorijų porose. Šis aprašymas galioja plačiame žadinimo galios tankių ruože.

6. Fotoluminescencijos gesimas deguonimi legiruotuose ir retųjų žemės metalų oksidais kolegeruotuose ZnSe(Te) kristaluose yra spartesnis nei įprastiniame ZnSe(Te) scintiliatoriuje.
7. Spartesnę fotoluminescencijos gesimą deguonimi legiruotuose kristaluose lemia deguonies sąlygotas kompleksinis defektas su dideliu neigiamu efektiniu krūviu, dėl kurio padidėja skylių pagavimo į šiuos centrus skerspjūvis. Telūro sąlygoto defektų komplekso efektinis krūvis yra teigiamas  $O_{Se}$  centro atžvilgiu, todėl skylių pagavimo skerspjūvis į  $Te_{Se}$  sąlygotus centrus yra mažesnis.

## 5. Protonais sužadintos liuminescencijos ZnSe *in situ* tyrimas

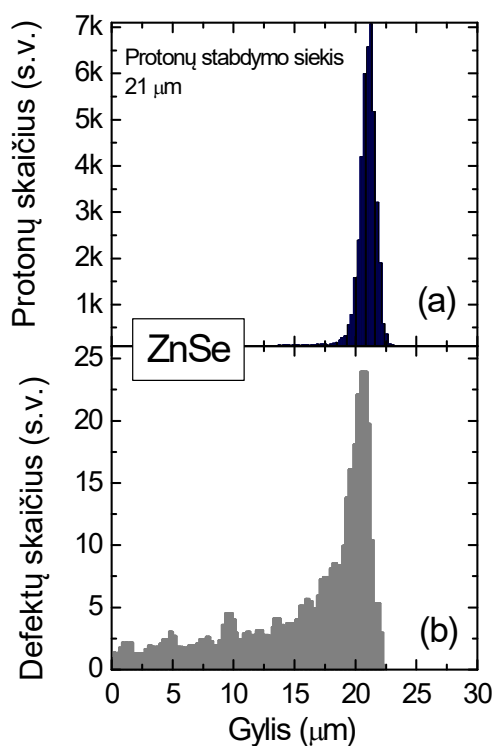
Vienas iš svarbių uždavinių kuriant jonizuojančiosios spinduliuotės scintiliacinius detektorius yra jų parametrų stabilumas ir atsparumas jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui. Komerciniu požiūriu detektavimo trakto dalis gali sudaryti ženklia galutinės prietaiso vertės dalį. Scintiliacinių parametrų atsparumo jonizuojančiajai spinduliuotei tyrimai leidžia optimizuoti scintiliatorių darbo režimus, sumažinti komercinio prietaiso aptarnavimo išlaidas ir padidinti jo patikimumą.

Pramonėje Rentgeno ir  $\gamma$  spinduliuotės detektavimui taikomi ZnSe(Te) scintiliatoriai pasižymi dideliu atsparumu. Jų scintiliaciniai parametrai praktiškai nekinta ekvivalenčios apšvitos dozę didinant iki 500 Mrad, ir 3-4 eilėmis viršija pramonėje plačiai naudojamo CsI(Tl) scintiliatoriaus radiacinį atsparumą. Tačiau ZnSe scintiliatorių sąveika su hadronais bei radiacinis atsparumas apšvitai hadronais yra mažai ištirtinėti. Šiame skyriuje bus pateikti 1.6 MeV protonais apšvitinto telūru legiruoto ZnSe scintiliatoriaus liuminescencijos fotolaidumo tyrimų rezultatai. Protonais generuojamų radiacinių defektų bei liuminescencijos spektrinių bei laikinių charakteristikų pakitimai ZnSe(Te) scintiliatoriuje yra pristatyti poskyryje 5.1, nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos ir rekombinacijos mechanizmų ypatumų, žadinant protonais ir šviesa, aptarimas yra pristatytas poskyryje 5.2.

### 5.1. Apšvitinimo protonais įtaka spektrinėms ir laikinėms liuminescencijos charakteristikoms

Radiacinių defektų pasiskirstymo profilis protonais apšvitintame ZnSe(Te) buvo sumodeliuotas panaudojant laisvai platinamą *TRIM* (angl. *T*Ransport of *I*on in *M*atter) programą [150]. *TRIM* programoje didelės energijos (10 eV-2 GeV) hadronų (protonų, neutronų) sąveikai su medžiaga yra panaudojamas statistinis *Monte Carlo* skaičiavimo algoritmas, leidžiantis atsitiktine tvarka realizuoti protonų ir medžiagos sąveikos aktus, vėliau juos

suvidurkinant visame nagrinėjamame švitinamame sluoksnyje. Protonų ir medžiagos sąveikos akto aprašymui yra naudojamas ekranuotos Kuloninės sąveikos potencialas, bei yra įskaitoma pakaitinė ir koreliacinė sąveikos tarp persiklojančių elektronų debesėlių. Elektroninių bei plazmoninių sužadintų protonais nagrinėjamoje terpėje aprašymui yra naudojamas ilgojo nuotolio sąveikos potencialas, kartu apibrėžiant medžiagos elektroninę ir tarpatominių ryšių struktūrą. Sąveikai su medžiaga aprašyti programoje protono krūvis yra aprašomas „efektyviojo krūvio“ modeliu, kuriame atsižvelgiama į krūvio priklausomybę nuo dalelės greičio bei ekranavimo medžiagos „elektronų jūroje“ efektus [151].



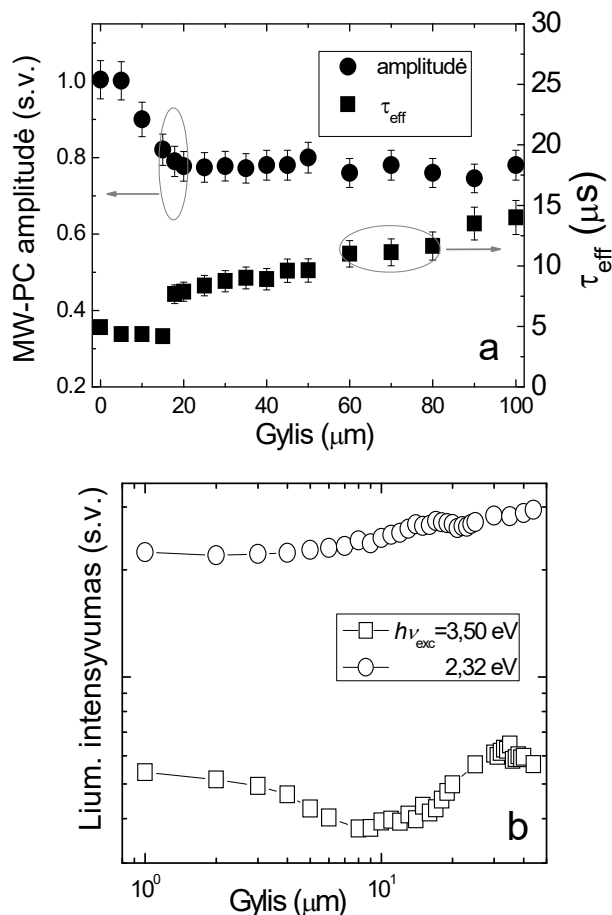
**5.1.1 pav.** TRIM sumodeliuotas 1.6 MeV protonų stabdymo pasiskirstymas į gylį ZnSe (a) bei radiacinių defektų pasiskirstymo į gylį profilis protonais apšvitintame ZnSe sluoksnyje (b).

Ekspertiškai apšvitinimo protonais įtaka krūvininkų gyvavimo trukmei ZnSe(Te) buvo įvertinta matuojant mikrobangomis zondojuojamo fotolaidumo (MW-PC) bei liuminescencijos intensyvumo pasiskirstymą į gylį

Protonų sustabdymo siekis bei radiacinių defektų tankio pasiskirstymo profilis yra pavaizduoti 5.1.1 pav., atitinkamai, (a) ir (b) dalyse.

Monokristaliniame ZnSe 1.6 MeV protonų stabdymo siekis (angl. *stopping range*) sudaro 21 μm (5.1.1 (a) pav.). Didžiausias radiacinių defektų tankis yra 21 μm gylyje nuo švitinamo sluoksnio paviršiaus. Tai gerai koreliuoja su protonų sustabdymo siekiu. Arti apšvitinto paviršiaus radiacinių defektų tankis, didėjant prasiskverbimo gyliui, didėja nežymiai, tačiau staigiai išauga ~10 kartų ties gyliu, atitinkančiu protonų stabdymo siekį.

apšvitintame ZnSe(Te) sluoksnyje. Fotolaidumo bei liuminescencijos pasiskirstymo profiliai yra pateikti 5.1.2 pav., atitinkamai, (a) ir (b). Intensyviausias fotolaidumo atsakas (5.1.2 pav. (a)) buvo užregistruotas arti protonų pluošteliu apšvitinto ZnSe(Te) kristalo paviršiaus, gyliui neviršijant protonų sustabdymo siekio ( $\sim 21 \mu\text{m}$ ).



**5.1.2 pav.** Krūvininkų efektinės gyvavimo trukmės ir mikrobangomis zondojuamo fotolaidumo atsako (krūvininkus sužadinant tūryje,  $h\nu_{\text{exc}} = 2.33 \text{ eV nm}$ ) (a) ir priemaišinės fotoluminescencijos intensyvumo krūvininkus sužadinant paviršiuje,  $h\nu_{\text{exc}} = 3,50 \text{ eV}$ , ir tūryje,  $h\nu_{\text{exc}} = 2,33 \text{ eV}$  (b) pasiskirstymo į apšvitinto ZnSe(Te) gylį profiliai.

Arčiau paviršiaus radiacinių defektų tankis yra santykinai mažas, o mikrobangomis zondojuamas fotolaidumas yra sąlygotas nepusiausvirųjų krūvininkų sužadinamų paviršiuje. Kadangi radiacinių defektų tankis protonų sustabdymo siekio aplinkoje yra santykinai nedidelis bei tolygiai pasiskirstęs, radiacinių defektų įtaka *in situ* fotolaidumo matavimuose nėra žymi, kadangi

mikrobanginis zondas buvo pozicionuojamas tiriamo ZnSe(Te) kristalo paviršiuje, švitinamame protonų pluoštelio. Efektyvi nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmė  $\tau_{eff}$  buvo nustatoma kaip laikas, per kurį pradinis fotolaidumo signalas sumažėja  $e$  kartų. Gylyje, neviršijančiame 1,6 MeV protonų stabdymo nuotolį, efektyvi gyvavimo trukmė yra mažesnė nei likusiame kristalo tūryje, o fotolaidumo zondavimo gylį didinant nuo paviršiaus iki 15  $\mu\text{m}$ ,  $\tau_{eff}$  mažėja nuo 4,93 iki 4,17  $\mu\text{s}$ . Reikia pastebėti, kad mažos efektinės krūvininkų gyvavimo trukmės  $\tau_{eff}$  gylyje nuo 15  $\mu\text{m}$  koreliuoja su sumodeliuotu 1,6 MeV protonų stabdymo siekiu bei radiacinių defektų tankio pasiskirstymu. Todėl galima manyti, kad *in situ* mikrobangomis suzonduojamo fotolaidumo matavimas protonų pluoštelio švitinamo kristalo paviršiuje korektiškai atspindi krūvininkų tankio *in situ* pokytį protonais švitinamame kristale.

Liuminescencijos spektrai tiriamame ZnSe(Te) kristale susideda iš dviejų charakteringų ruožų, tiek žadinant 1,6 MeV protonais, tiek lazerio spinduliuote. Liuminescencijos juosta kurios smailė yra mėlynajame spektro ruože ties 2,59 eV (479 nm) atitinka kambario temperatūros kraštinę liuminescencija ZnSe. Raudona liuminescencijos juosta, kurios smailė yra ties 1,93 eV (641 nm), atsiranda dėl krūvininkų spindulinės rekombinacijos ZnSe gardelės defektuose, kurių tankis yra padidinamas kristalus legiruojant izoelektronine telūro priemaiša ir legiuotus kristalus iškaitinant Zn garuose.

Liuminescencijos intensyvumo pasiskirstymo į gylį profilis, nepusiausvirosius krūvininkus žadinant paviršiuje ( $h\nu_{exc}=3,50$  eV) bei tūryje ( $h\nu_{exc}=2,33$  eV), yra pateiktas 5.1.2 (b) pav. Krūvininkus žadinant tūryje, liuminescencijos intensyvumas auga didėjant signalo registracijos gyliui, tačiau krūvininkus žadinant paviršiuje, liuminescencijos intensyvumas mažėja, didėjant liuminescencijos signalo registracijos gyliui. Liuminescencijos intensyvumo apšvitintame sluoksnyje mažėjimas patvirtina modeliavimo rezultatus. Iš to seka, kad apšvita 1,6 MeV protonais generuoja defektus tik paviršiniame sluoksnyje, todėl liuminescencijos efektyvumas mažėja tik paviršiniame apšvitintame ZnSe(Te) sluoksnyje. Todėl galima manyti, kad *in*

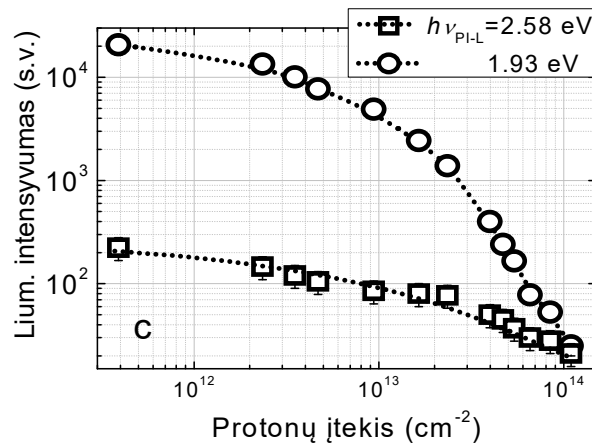
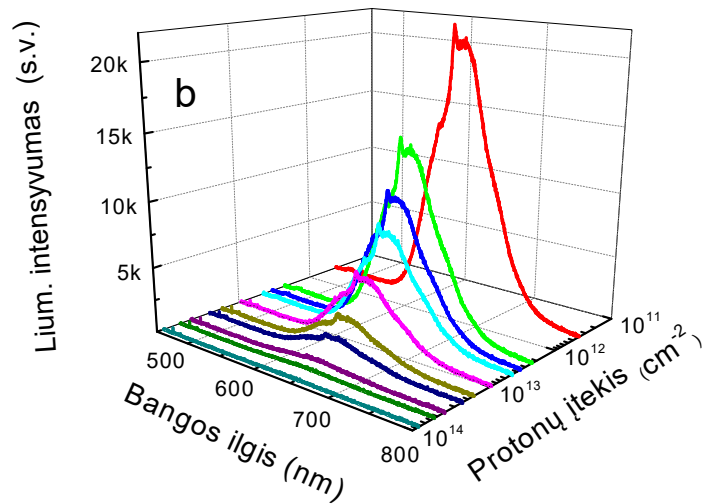
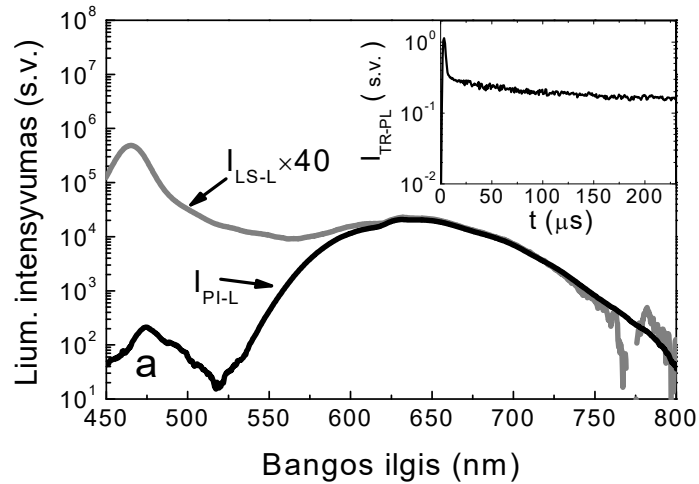


*situ* liuminescencijos intensyvumo kitimas apšvitos protonais metu yra korektiškai charakterizuojamas liuminescencijos signalą surenkant iš protonais švitinamo kristalo paviršiaus.

Fotolaidumo bei liuminescencijos pasiskirstymo į gylį profilio matavimai buvo atliekami praėjus porai savaitių po ZnSe(Te) apšvitos. Kristalas buvo išlaikomas kambario temperatūroje. Atlikti tyrimai parodė, kad paviršiniame kristalo sluoksnyje protonais sugeneruotų radiacinių gardelės defektų dviejų savaitių relaksacija matavimų paklaidų ribose įtakos neturėjo.

Skirtingų protonų įtėkių sąlygoti krūvininkų rekombinacijos parametru pokyčiai buvo tiriami sinchroniškai matuojant laike integruotos liuminescencijos spektrus bei mikrobangomis zonduojamą fotolaidumą protonais švitinamame plotelyje. Laike integruotos liuminescencijos spektrai neapšvitintame ZnSe(Te), sužadinti lazerio spinduliuote (LS-L) bei protonų pluošteliumi (PI-L) esant mažiems protonų įtėkiams, yra pavaizduoti 5.1.3a pav. Šiame paveiksle fotoliuminescencijos spektras yra sunormuotas siekiant palyginti 1,93 eV priemaišinės liuminescencijos juostas. Liuminescencijos spektrai, sužadinti 1.6 MeV protonais esant skirtingiems protonų įtėkiams, yra atvaizduoti 5.1.3 b pav.

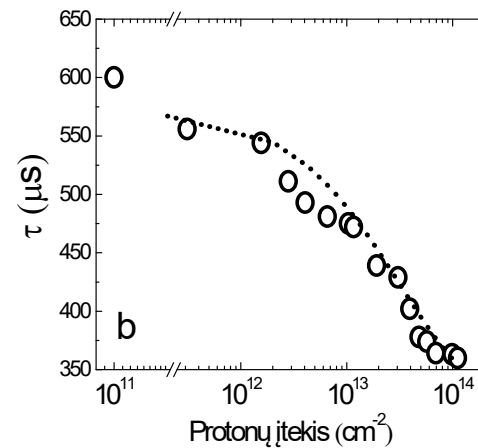
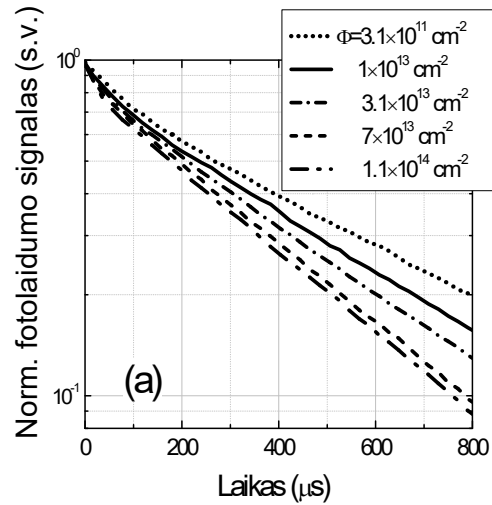
Kraštinės bei priemaišinės liuminescencijos juostų pikinių intensyvumų priklausomybė nuo protonų įtėkio yra pateikta 5.1.3 (c) pav. Didėjant protonų įtėkiui, abiejų juostų intensyvumas mažėja, o įtėkiui  $\Phi$  viršijus  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , liuminescencijos intensyvumo kritimas paspartėja. Esant silpnam 1,6 MeV protonų įtėkiui ( $<10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), priemaišinės liuminescencijos gesimas yra atvirkščiai proporcingas kvadratinei šakniai iš įtėkio:  $\Delta I_{P-L} \sim \Phi^{-0,5}$  ir gali būti aiškinamas augančia krūvininkų nespinduline rekombinacija radiaciniuose defektuose, kurių tankis didėja, augant apšvitos ekspozicijos laikui bei įtėkiui. Protonų įtėkiui viršijus  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , priemaišinės liuminescencijos intensyvumas mažėja sparčiau nei kraštinės:  $\Delta I_{P-L} \sim \Phi^{-2,6}$ . Spartesnis priemaišinės liuminescencijos juostos intensyvumo mažėjimas ties didesniais protonų →



**5.1.3 pav.** Neapšvitinto ZnSe(Te) fotoluminescencijos spektras (pilkoji kreivė) ir protonais sužadintos liuminescencijos spektras esant silpnam protonų įtekiiui (juodoji kreivė) (a), liuminescencijos spektrai išmatuoti prie skirtingų protonų įtekiių (b), ir kraštinės bei priemaišinės liuminescencijos amplitudinių intensyvumų priklausomybė nuo protonų įtekio (c).

įtėkiais, matomai, yra sąlygotas spinduliuotės poveikiu technologškai įvedamiems kompleksiniams defektams. Todėl galima manyti, kad technologškai stabilų kompleksinių defektų struktūra ZnSe(Te) scintiliatoriuje išlieka stabili esant mažesniems kaip  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  protonų įtėkiams.

Mikrobangomis zonduojamo fotolaidumo sunormuotos kinetikos, išmatuotos esant skirtingiems protonų įtėkiams, yra pateiktos 5.1.4(a) pav. Fotolaidumo kinetikos susideda iš lėtosios bei sparčiosios komponentių. Lėtosios komponentės gesimo trukmės  $\tau$  priklausomybė nuo 1,6 MeV protonų įtėkio atvaizduota 5.1.4(b) pav. Lėtosios komponentės gesimo trukmė mažėja nuo 600  $\mu\text{s}$  neapšvitintame kristale iki 350  $\mu\text{s}$  protonų įtėkiui pasiekus  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Verta pastebėti, kad efektyviosios gesimo trukmės mažėjimas koreliuoja su liuminescencijos intensyvumo mažėjimu, augant protonų įtėkiui.



**5.1.4 pav.** MW-PC gesimo kinetikos protonais švitinamame kristale, esant skirtingiems protonų įtėkiams (nurodyta) (a) ir krūvininkų efektyviosios gyvavimo trukmės priklausomybė nuo protonų įtėkio (b).

## 5.2. Nepusiausvirujų krūvininkų generacijos ir rekombinacijos mechanizmų ypatumai žadinant protonais ir šviesa

Aukščiau buvo parodyta, kad 1,6 MeV energijos protonų sustabdymo nuotolis cinko selenide siekia 21  $\mu\text{m}$ . Todėl švitinamo kristalo liuminescencijos signalas *in situ* matavimų metu buvo surenkamas 20  $\mu\text{m}$  storio švitinamame sluoksnyje. Radiacinių defektų generavimo spartai įvertinti buvo atlikti kalibraciniai matavimai, leidžiantys nustatyti nepusiausvirujų krūvininkų tankį liuminescenciją žadinant lazerio spinduliuote bei protonais. Kalibraciniuose fotoluminescencijos matavimuose, nepusiausvirujų krūvininkų sužadimui buvo naudojama 3,59 eV (345 nm) lazerio spinduliuotė. Lazerio žadinančiojo kvanto energija buvo parinkta taip, kad būtų stipriai sugerama kristalo paviršiuje, išvengiant fotonų sugerties stipriai protonų pažeistame sluoksnyje. Žadinančios spinduliuotės (3,59 eV) efektinis sugerties gylys siekia  $\sim 50$  nm (sugerties koeficientas  $\beta = 1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [87]), todėl stipriai protonais pažeistas medžiagos sluoksnis nebuvo sužadinamas. Didžiausias radiacinių defektų tankis yra generuojamas 21  $\mu\text{m}$  gylyje, atitinkančiame 1,6 MeV protonų sustabdymo nuotolį. Todėl nespindulinę rekombinaciją pažeistame sluoksnyje galima nagrinėti kaip nepusiausvirujų krūvininkų difuzijos nuotolio apribotą paviršinę nespindulinę rekombinaciją 21  $\mu\text{m}$  gylyje. Nepusiausvirujų krūvininkų tankio pasiskirstymas  $\sim 21$   $\mu\text{m}$  storio švitintame sluoksnyje nusistovi per laiką, lygų krūvininkų difuzijos trukmei

$$t_D \cong d^2 / D = 2,7 \mu\text{s}. \quad (5.2.1)$$

Čia  $D$  yra ambipolinės difuzijos koeficientas  $D = 1,6 \text{ cm}^2/\text{s}$  [152]. Impulsiškai sužadintų nepusiausvirujų krūvininkų relaksacijos trukmė buvo nustatyta iš fotoluminescencijos gesimo kinetikos ir yra lygi  $\sim 3$  ns (žr. įterptinį grafiką 5.1.3 a pav.). Eksperimente naudojamo lazerio pluoštelio skerspjūvio plotas ( $A_L = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ) bei adatinio zondo išmatavimai yra žymiai mažesni nei protonų pluoštelio skerspjūvio plotas  $A_P \approx 2 \text{ cm}^2$ . Todėl mikrobangomis

zonduojamo fotolaidumo bei liuminescencijos spektrų *in situ* matavimai gali būti atliekami sinchroniškai.

Protonais sužadintos liuminescencijos signalas buvo surenkamas į daugiapluoštį zondą, kurio šviesos surinkimo apertūros plotas yra  $A_{pr} = 3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Siekiant išvengti sklaidomos lazerio spinduliuotės sukeliama optinio triukšmo, daugiapluoščio zondo surinkimo apertūra buvo kiek atitolinta nuo lazerio pluoštelio padėties, esančios protonų apšvitos plote. Paveikslėlyje 5.1.3 (a) yra pavaizduoti liuminescencijos spektrai, sužadinti lazerio emisija bei 1,6 MeV protonais esant mažam įtėkiui. Žadinančiojo fotono energija yra 3,50 eV, o vieno lazerinio šviesos impulso energija yra  $E_L = 0,11 \text{ } \mu\text{J}$ . Protonais sužadintos liuminescencijos spektrai, atvaizduoti 5.1.3 pav. buvo išmatuoti leidžiant  $i_p = 25 \text{ nA}$  protonų pluoštelio srovę.

Protonų srauto sugeneruoto nepusiausvirųjų krūvininkų tankio įvertinimui bei jo sąryšio su priemaišinės liuminescencijos juostos intensyvumu nustatymui, liuminescencijos spektrai, išmatuoti žadinant lazerine spinduliuote ir protonų pluošteliu, buvo sulyginami tarpusavyje. Paveiksle 5.1.3 (a) atvaizduoti liuminescencijos spektrai buvo sunormuoti taip, kad priemaišinės liuminescencijos juostos sutaptų. Tiksliesniajam nepusiausvirųjų krūvininkų tankio įvertinimui yra atsižvelgiama į lazerinės spinduliuotės laikinį netolygumą bei liuminescencijos signalo laikinio integravimo įtaką. Fotosužadintųjų nepusiausvirųjų krūvininkų tankis yra lygus

$$n_0 = \frac{\beta E_L}{A_L E_1} \quad (5.2.2)$$

Čia  $E_L = 0,11 \text{ } \mu\text{J}$  yra lazerinio impulso, naudojamo kalibraciniams matavimams, energija,  $A_L = 3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  – lazerio pluoštelio skerspjūvio plotas,  $E_1 = 3,59 \text{ eV}$  – žadinančiojo kvanto energija, o  $\beta = 1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  – sugerties koeficientas. Įstačius šias parametrų vertes į (5.2.2), kalibraciniuose matavimuose nepusiausvirųjų krūvininkų tankis sudaro  $n_0 = 1,1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Nepusiausvirųjų krūvininkų tankis eksponentiškai mažėja didėjant sugerties gyliui  $x$ :  $n(x) = n_0 \times \exp[-\beta x]$ . Vidutinė nepusiausvirųjų krūvininkų vertė kristalo

gylyje, atitinkančiame protonų sustabdymo siekį  $d$ , gali būti įvertinta panaudojus išraišką

$$\langle n_L \rangle_d = \frac{n_0}{\beta d} [1 - \exp(-\beta d)] \quad (5.2.3)$$

Apšvitintame sluoksnyje vidutinis nepusiausvirųjų fotosužadintų krūvininkų tankis  $\langle n_L \rangle_d \cong 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Ekvivalentus nuostoviai protonais sužadinamas nepusiausvirųjų krūvininkų tankis  $n_P$  yra lygus fotogeneruojamų krūvininkų vidutiniam tankiui  $\langle n_L \rangle_d$  tuomet, kai signalo integravimo trukmė sutampa su krūvininkų difuzijos trukme  $t_D$ . Aukščiau buvo parodyta, kad  $t_D = 2,7 \mu\text{s}$ . Krūvininkus žadinant impulsiskai, dalis nepusiausvirųjų krūvininkų rekombinuos prieš pasiekdama nespindulinės rekombinacijos sritį. Kuo mažesnė krūvininkų gyvavimo trukmė, tuo mažiau nepusiausvirųjų krūvininkų nudifunduoja į gylį. Vidutinis nudifundavusių per integravimo laiką  $t_D$  nepusiausvirųjų krūvininkų tankis yra lygus

$$\langle n_L \rangle_d^* = \frac{\int_0^{t_d} \langle n_L \rangle_d \exp(-t / \tau_{R-L}^{in}) dt}{\int_0^{t_d} dt} = \langle n_L \rangle_d \frac{\tau_{R-L}^{in}}{t_d} [1 - \exp(-t_d / \tau_{R-L}^{in})]. \quad (5.2.4)$$

Čia  $\tau_{R-L}^{in} \cong 3 \text{ ns}$  yra krūvininkų gyvavimo trukmė. Kadangi mūsų atveju  $t_D / \tau_{R-L}^{in} \ll 1$ , tai eksponentę skliaustuose galima atmesti, ir  $\langle n_L \rangle_d^* = \langle n_L \rangle_d \tau_{R-L}^{in} / t_D$ . Taigi, įstačius  $\tau_{R-L}^{in}$ ,  $t_D$  bei  $\langle n_L \rangle_d$  reikšmes, gauname vidutinį nudifundavusių krūvininkų tankį  $\langle n_L \rangle_d^* = 2,9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Nepusiausvirųjų krūvininkų tankį žadinant protonais,  $\langle n_L \rangle_d^*$  apskaičiuojame padauginami iš normavimo daugiklio 40 (žr. 5.1.3a pav.) ir  $n_P = 1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Bandinio paviršių kertantį protonų skaičių galime įvertinti žinodami protonų srovės stiprį bei protonų pluoštelių skerspjūvio plotą  $A_P = 2 \text{ cm}^2$ . Protonų skaičius, kertantis  $d$  storio sluoksnį per laiką  $\tau_{L-av}$  yra lygus

$$N_P = \frac{i_P}{e} \tau_{L-av}, \quad (5.2.5)$$

kur  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C. Sugeneruotų protonų skaičius, įvertintas išraiška (5.2.5), yra lygus  $N_p \cong 1,6 \times 10^9$ .

Protonais sužadinamos liuminescencijos signalo kaupinimo trukmė  $\tau_{L-av} = 10$  ms ir yra ekvivalenti lazerio spinduliuote sužadintos fotoluminescencijos signalo integravimo trukmei. Nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos efektyvumas  $\kappa_p$  (nepusiausvirųjų krūvininkų koncentracija, tenkanti vienam protonui) gali būti nustatytas iš santykio  $n_p/N_p \cong 8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ , arba  $\kappa_p A_{pr} = 25$  porų vienam mikrometrui sluoksnyje, esančiame  $d \approx 20 \text{ } \mu\text{m}$  gylyje. Pažymėtina, kad  $\kappa_p A_{pr} = 25 \text{ } \mu\text{m}^{-1} \text{ p}^{-1}$  vertė yra artima kituose puslaidininkiuose sutinkamoms  $\kappa_p A_{pr}$  vertėms [153].

Radiacinių defektų generavimo spartą galima įvertinti iš liuminescencijos intensyvumo priklausomybės nuo protonų įtėkio. Protonais sužadintos priemaišinės liuminescencijos intensyvumo sumažėjimas yra aiškinamas nepusiausvirųjų krūvininkų tankio  $n_p = g_p \tau_{rd}$  sumažėjimu, esant fiksuotai krūvininkų generacijos protonais spartai  $g_p$ . Nepusiausvirųjų krūvininkų tankis mažėja dėl krūvininkų gyvavimo trukmės  $\tau_{rd}$  sutrumpėjimo, kuri sąlygoja nespinduliniai radiaciniai defektai. Žinant krūvininkų gyvavimo trukmę  $\tau_{rd}$  bei krūvininkų pagavimo skerspjūvį  $\sigma_{rd}$ , radiacinių defektų tankis  $N_{rd}$  gali būti paskaičiuotas:

$$N_{rd} = \frac{1}{\sigma_{rd} \tau_{rd} v_T} . \quad (5.2.6)$$

Čia  $v_T = \sqrt{8kT / \pi m^*} \cong 10^7 \text{ cm/s}$  yra krūvininkų šiluminio judėjimo greitis. Liuminescencijos intensyvumas sparčiai pradeda mažėti, kuomet radiacinių defektų tankis padidėja tiek, kad krūvininkų rekombinacijos sparta per radiacinius defektus tampa lygi arba didesnė nei rekombinacijos sparta per technologškai sukuriamus spindulinės rekombinacijos defektus, t.y. kai  $\tau_{rd} \leq \tau_{p-L}$ . Naudodami nepusiausvirųjų krūvininkų gesimo lėtosios komponentės trukmę  $\tau_{R-L}^{as} \sim 210 \text{ ns}$ , nustatytą fotoluminescencijos su laikine skyra matavimuose neapšvitintame ZnSe (žr. įterptinį grafiką 5.1.3 a pav.), pagavimo skerspjūvį, radiaciniam defektams charakteringą  $\sigma_{rd} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$

[154], bei  $v_T \sim 10^7$  cm/s, gauname, kad radiacinių defektų tankis  $N_{rd}$  yra lygus  $4.8 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. Radiacinių defektų generavimo spartą  $K_{P-R}$  galima įvertinti naudojant sąryšį

$$K_P = \frac{\Delta N_{rd}}{\Delta \Phi} \cong \frac{\Delta I_{PI-L}}{\Delta \Phi}, \quad (5.2.7)$$

kur  $\Delta I_{PI-L}$  liuminescencijos pokytis, sąlygotas protonų įtėkio pokyčio  $\Delta \Phi$ . Pasinaudodami 5.1.3 c pav. pateikta  $I_{P-L}(\Phi)$  priklausomybe 1,93 eV priemaišinės liuminescencijos juostai, gauname  $K_{P-R} \cong 2$  cm<sup>-1</sup>.

Juosta-juosta arba priemaišinės rekombinacijos mechanizmo dominavimas priklauso nuo nepusiausvirųjų krūvininkų sužadavimo šaltinio, kas yra iliustruojama 5.1.3 (a) pav. Kraštinė liuminescencija tyrinėjamame ZnSe(Te) kristale dominuoja nepusiausvirosius krūvininkus žadinant stipriai absorbuojama lazerio spinduliuote. Tuo tarpu krūvininkus žadinant protonais, kraštinės liuminescencijos intensyvumas yra trimis eilėmis mažesnis nei fotosužadavimo atveju. Vieno arba kito rekombinacijos mechanizmo dominavimą galima aiškinti skirtingu kvaziimpulso tvermės dėsniumi esant elektrono ir fotono bei protono-atomo-elektrono sąveikai. Elektronų ir fotonų sąveikos atveju kvaziimpulso tvermės dėsnis yra lengvai tenkinamas dėl mažo fotono kvaziimpulso, todėl krūvininkai yra efektyviai sužadinami. Tačiau krūvininkų porų žadinimas protonais yra sudėtingesnis dėl didelio protonų kvaziimpulso, nes norint išlaikyti kvaziimpulso tvermės dėsnį, turi būti sužadinami gardelės virpesiai, daugelio dalelių sąveika, bei kitos galimos įvairios dalelių sąveikų kombinacijos. Didelės energijos protonams ženkli energijos dalis pereina į sužadimus, kurie tenkina kvaziimpulso tvermės dėsnį, o vidutinė energija, reikalinga laisvųjų elektrono ir skylės sugeneravimui daugelyje puslaidininkų yra lygi  $E_i \approx 2,8E_g + 0,6$  eV [155], kur  $E_g$  yra draustinis tarpas. Be to, protonais sužadintų elektronų bei skylių kvaziimpulsai yra skirtingi, dėl ko tiesioginiai tarpjuostiniai šuoliai yra mažai tikėtini. Taigi, nepusiausvirosius krūvininkus žadinant protonais, jų pagavimas į donorus bei akceptorius, kurių kvaziimpulsai yra išplitę, yra labiau tikėtinas nei tarpjuostiniai šuoliai. Analogiškas priemaišinės protonais sužadintos



liuminescencijos juostos dominavimas buvo stebimas ir kitose puslaidininkinėse medžiagose [156].

Jonizuojančioji spinduliuotė, sąveikaudama su medžiaga, perduoda dalį savo energijos medžiagos atomui, kuris gali būti išmuštas iš savo reguliarios padėties. Išmuštas atomas, savo ruožtu, gali perduoti energiją kitam atomui ir t.t. Tokiu būdu jonizuojančioji dalelė gali sukelti kaskadinį medžiagos atomų poslinkį (vadinama dinaminiu kraudionu, angl. *dynamic crowdion*), charakterizuojamą nejonizaciniais energijos nuostoliais medžiagoje (angl. *non-ionizing energy loss* (NIEL)). Nejonizaciniai energijos nuostoliai sudaro žymią dalį jonizacinės spinduliuotės energijos, sklaidomos puslaidininkinėse medžiagose [155,157,158]. Todėl galima manyti, kad NIEL procesas gali būti vienas iš galimų svarbių radiacinių defektų generavimo mechanizmų tyrinėjamame ZnSe(Te) scintiliatoriuje. Kaip buvo parodyta aukščiau, šių radiacinių defektų įtaką krūvininkų rekombinacijai galima įvertinti atliekant liuminescencijos intensyvumo bei nespindulinės rekombinacijos spartos pasiskirstymo į gylį profilio tyrimus. Reikia pastebėti, kad apšvitintame sluoksnyje gali būti generuojami tiek taškiniai defektai, tiek taškinių defektų kompleksai. Taškiniai defektai, nedideli vakansijų ir tarpmazginių arba priemaišinių defektų kompleksai ir pan. gali būti iškaitinami arba modifikuojami kristalus iškaitinant įvairiose terpėse [91]. Tačiau didesni radiacinių defektų kompleksai yra termiškai stabilūs, todėl jų tankis kambario temperatūroje išlieka praktiškai nepakitęs [91,159]

### 5.3. Pagrindiniai rezultatai ir išvados.

1. Modeliniais skaičiavimais gauta, kad 1.6 MeV protonų sustabdymo siekis ZnSe yra 21  $\mu\text{m}$ . Apšvitinto 1.6 MeV protonais ZnSe(Te) kristalo priemaišinės ir kraštinės liuminescencijos našumai bei nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmės mažėja, didėjant fotolaidumo zondavimo bei liuminescencijos sužadavimo gyliui nuo apšvitinto sluoksnio paviršiaus iki  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Krūvininkų gyvavimo trukmės bei liuminescencijos efektyvumo mažėjimas stebimas tik protonais apšvitintame sluoksnyje.
2. Protonais švitinamo liuminescencijos bei fotolaidumo *in situ* tyrimai parodė, kad nepusiausvirųjų krūvininkų gyvavimo trukmės mažėjimas koreliuoja su liuminescencijos efektyvumo mažėjimu didėjant protonų įtėkiui. Protonais sužadintos liuminescencijos spektrus sudaro dvi juostos: kraštinės liuminescencijos bei priemaišinės liuminescencijos juosta. Priemaišinės liuminescencijos juosta yra dominuojanti. Didėjant protonų įtėkiui, abiejų juostų efektyvumas mažėja.
3. Esant silpnam 1,6 MeV protonų įtėkiui  $\Phi (<10^{13} \text{ cm}^{-2})$ , priemaišinės liuminescencijos gesimas yra proporcingas  $\Phi^{-0,5}$ . Šį gesimą galima paaiškinti krūvininkų gyvavimo trukmės mažėjimu dėl augančio radiacinių defektų tankio. Protonų įtėkiui viršijus  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , liuminescencijos našumo kritimas spartėja, o priemaišinės liuminescencijos intensyvumas mažėja proporcingai  $\Phi^{-2,6}$ , kas gali būti aiškinama technologiškai įvedamų defektų suardymu protonais. Šie rezultatai nurodo, kad nereliatyvistinių protonų registracijai ZnSe(Te) scintiliatorius gali būti efektyviai taikomas, esant mažesniems nei  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  protonų įtėkiams.
4. Nepusiausvirųjų krūvininkų generacijos 1,6 MeV protonais našumas yra  $8 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  porų vienam protonui, arba 25 porų vienam mikrometriui 20  $\mu\text{m}$  sluoksnyje. Šis nepusiausvirųjų krūvininkų

generavimo protonais efektyvumas yra artimas generavimo efektyvumo vertėms kituose plačiatarpiuose puslaidininkiuose. Radiacinių defektų, veikiančių kaip nespindulinės rekombinacijos centrai, generacijos sparta yra lygi  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

5. Liuminescenciją žadinant protonais, kraštinės liuminescencijos intensyvumas yra dviem eilėmis mažesnis už priemaišinės, tačiau liuminescenciją žadinant šviesa, dominuoja kraštinė liuminescencija. Protonais ir šviesa sužadintos liuminescencijos skirtumai gali būti aiškinami skirtingomis kvaziimpulso tvermės dėsnio išlaikymo sąlygomis, dėl kurių, žadinant protonais, krūvininkų rekombinacija per gardelės defektus yra labiau tikėtina nei tarpjuostinė rekombinacija.

## Literatūra.

---

- [1] R.E. Alvarez, A. Macovski, Phys. Med. Biol. **21** (1976) 733.
- [2] G.T. Barnes, R.A. Sones, M.M. Tesic, D.R. Morgan, J.N. Saunders, Radiology **156** (1985) 537.
- [3] B. Grinyov, V. Ryzhikov, P. Lecoq; S. Naydenov, A. Opolonin, E. Lisetskaya, S. Galkin, N. Shumeiko, Multi-Energy Densitometry of Bone Tissues Using ZnSe-based Scintielectronic Detectors, Euromedim 2006:1st European Conference on Molecular Imaging Technology, 9-12 May 2006 Marseille(France), Palais du Pharo.
- [4] B. Grinyov, V. Ryzhikov, P. Lecoq, S. Naydenov, A. Opolonin, E. Lisetskaya, S. Galkin, and N. Shumeiko, Nucl. Instr. Meth. Phys. Research A **571** (2007) 399
- [5] R.M. Harrison, Nucl. Instr. Meth. Phys. Research **A310** (1991). 24
- [6] S.V. Naydenov, V.D. Ryzhikov, C.F. Smith, Nucl. Instr. and Meth. **B 215** (2004) 552.
- [7] Reinhard W. Schulte, Proton Computed Tomography For Clinical Applications, A Research Proposal to Loma Linda University, 2002.
- [8] G. Jones and J. Woods, J. Lumin. **9** (1974) 389.
- [9] R. Baltramiejunas, V. D. Ryzhikov, V. Gavryushin, A. Kazlauskas, G. Raciukaitis, V.I. Silin, D. Juodzbališ and V. Stepankevicius, J. Lumin. **52** (1992) 71.
- [10] U. Philipose, S. Yang, T. Xu, and H.E. Ruda, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 063103.
- [11] K. M. Lee, Le Si Dang and G. D. Watkins Solid State Commun. **35** (1980) 527.
- [12] V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy, L. Gal'nichenskii, A. Novickovas and K. Kazlauskas, J. Lumin. **101** (2003) 45.
- [13] D.J. Dunstan, J.E. Nicholls, B.C. Cavenett and J.J. Davies, J. Phys. C Solid State **13** (1980) 6409.
- [14] Yu.F. Vaksman, N.V. Malushin, V.M. Skobeeva, S. Agilera Morales, and V. V. Serdyuk, J. Appl. Spectrosc. **21** (1974) 1105.

- 
- [15] H.G. Grimmeis, C. Ovren, W. Ludwig and R. March, *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 5122.
- [16] M. Godliewski, W.E. Lamb and B. C. Cavenett, *J.Lumin.* **24/25** (1981) 173.
- [17] J. J. Davies and J. E. Nicholls, *J. Lumin.* **18/19** (1979) 322.
- [18] D. Verety, J.J. Davies, J.E. Nicholls, and F. J. Bryant, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 737.
- [19] S. Wang and X.W. Fan, Investigation of Deep Levels in Heat-Treated ZnSe Crystals by ODLTS technique, *J. Lumin.* **40- 41** (1988) 802.
- [20] D. Verity, F.J. Bryant, J. J Davies, J. E. Nicholls, C. G. Scott and D. Shaw, *J. Phys. C Solid State* **15** (1982) 5497.
- [21] O. V. Vakulenko, V. D. Ryzhikov and B. M. Shutov, *J. Appl. Spectrosc.* **49** (1988) 940.
- [22] N. K. Morozova, I. A. Karetnikov, V. V. Blinov, and E. M. Gavrishchuk, *Semiconductors* **35** (2001) 24. (Translated from *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* **35** (2001) 25).
- [23] V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal'chinetskii, M. Guttormsen, A.A. Kist, and W. Klamra, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48** (2001) 1561.
- [24] Y.K. Kim, J.K. Kim, W.G. Lee, S.Y. Kim, B.I. Kim, J.H. Ha, N. Starzhinskiy, V. Ryzhikov, B. Grinyov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. A* **580** (2007) 258.
- [25] Yu. F. Vaksman, *Semiconductors* **29** (1995) 346.
- [26] N.K. Morozova, D.A. Mideros, E.M. Gavrishchiuk, V.G. Galstyan, *Semiconductors* **29** (1995) 346.
- [27] D. Shevchenko, V. Gavryushin, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, *J. Lumin.* **143** (2013) 473.
- [28] D.G. Cuthbertm, D.G. Thomas,J, *Appl.Phys.* **39** (1968), 1573.
- [29] T. Madden, J. Miller, J. Merz, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **8** (1968) 47.
- [30] В. Рыжиков, О. Шапиро, С. Игнатов, В. Силин, *Приборы и техника эксперимента* **4** (1986) 155.

- 
- [31] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий, Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа АІВVI, ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1990 г. с. 50.
- [32] V.Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma and M. Godlewski, Phys. Review B **54** (1996) 4696.
- [33] M. M. Li, D.J. Strachan, T.M. Ritter, M. Tamargo, B.A. Weinstein, Phys. Rev. B **50** (1994) 4385.
- [34] Ch.-H. Su, S. Feth L. J. Wang, S.L. Lehoczky, J. Cryst. Growth **224** (2001) 32.
- [35] C. Park and B. Kim A, J. Korean Phys. Soc. **42** (2003) 308.
- [36] G.V. Colibaba, D.D. Nedeoglo, Physica B **404** (2009) 184.
- [37] S.V. Kozitskii and Yu.F. Vaksman, J. Appl. Spectrosc, **64** (1997) 345.
- [38] A.N. Georgobiani, U.A. Aminov, V.A. Dravin, L.S. Lepnev, I.D. Mullabaev, V.V. Ursaki, Z.P. Iljukhina, Nucl. Inst. Meth. Phys. Research **426** (1999) 164.
- [39] P.J. Dean, Phys.Rev. B **26** (1982) 2016.
- [40] Shu Shi- Wei, Ma Guo- Hongl, Chin. Phys. Lett. **26**, (2009). 047102, 1.
- [41] A.E. Martinez- Canton, M. Garcia- Rocha, I. Hernandez- Calderon, R. Ortega- Martinez, Microelectronics Journal **36** (2005) 527.
- [42] В.П. Махний, М.М. Слетов и Ю.Я. Чабан, Письма в ЖТФ **26** (2000) 13.
- [43] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, В.В. Блинов и Е.М. Гаврищук, Физика и техника полупроводников **35** (2001) 534.
- [44] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, Е.М. Гаврищук, В.Г. Галстян, Физика и техника полупроводников **42**, (2008) 131.
- [45] B. Reinhold and M. Wienecke, Physica B **273-274**(1999) 856.
- [46] V.D. Ryzhikov, B.V. Grinyov, E. N. Pirogov, S.N. Galkin, L.L. Nagornaya, V. G. Bondar, I.P. Babiyshuk, V.I. Krivoshein, V.I. Silin, A.I. Lalayants, E.F. Voronkin, K.A. Katrunov, G.M. Onishchenko, Y.Ya.

---

Vostretsov, P.Yu. Malyi, E. K. Lisetskaya and L.N. Lisetskii, Nucl. Inst. Met. Phys. Research A **537** (2005) 223.

[47] V. Ryzhikov, L. Gal'chinetski, S. Galkin, E. Danshin, V. Kvitnitskaya, V. Silin and V. Chemikov, IEEE Trans. Nucl. Sci. **47** (2000) 1979.

[48] L. Gal'chinetskii, V. Ryzhikov, N. Starzhynskiy, Problems of Atomic Science and Technology, Series: Nuclear Physics Investigation **2** (2006) 157.

[49] I.L. Kuskovsky, C.Tian, G.F. Neumark, J.E. Spanier, I.P. Herman, W.-C. Lin, S.P. Guo, and M.C. Tamargo, Phys. Rev. B **63** (2001) 155205.

[50] O.V. Vakulenko, V.N. Kravchenko, V.D. Ryzhikov, V.I. Silin, and N.G. Starzhynskii Semiconductors **31** (1997) 1041 (translated from Sov. Phys. Semicon. **31** (1997) 1211).

51 V. Ryzhikov, B. Grinyov, S. Galkin, N. Starzhinskiy, I. Rybalka, J. Cryst. Growth **364** (2013) 111.

52 S. Galkin, The concentrations of impurities and point defects in melt grown ZnSe, 2nd International Workshop on Radiopure Scintillators for EURECA, Ukraine, Kyiv, 22nd September 2009.

[53] S. Galkin, Synthesis of ZnSe charge and growing methods of ZnSe single crystals, International Workshop on Radiopure Scintillators, Ukraine, Kyiv, 17 September 2013.

[54] V.D. Ryzhikov, N.G. Starzhinskiy, L.P. Gal'chinetskii, V.I. Silin, G. Tamulaitis, E.K. Lisetskaya, Int. J. Inorg. Mater. **3** (2001) 1227.

[55] N.K. Morozova et, L.D. Nazarova, I.A. Karetnikov, V.G. Galastyan, L.P. Gal'chinetskii, V.D. Ryzhikov, Sov. Phys. Semicond. **29** (1995) 1678.

[56] R. Broesler, E.E. Haller, W. Walukiewicz, T. Muranaka, T. Matsumoto, and Y. Nabetani, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 151907.

[57] V.D. Ryzhikov, S.V. Naydenov, G.M. Onyshchenko, P. Lecoq, C.F. Smith, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **603** (2009) 349.

[58] Y.H. Cho, S.H. Park, W.G. Lee, J.H. Ha, H. S. Kim, N. Starzhinskiy, D.H. Lee, S.Park, and Y.K. Kim., J. Nucl. Sci. Technol. **5** (2008) 534.

[59] B. Grinyov, V. Ryzhikov, P. Lecoq, S. Naydenov, A. Opolonin, E. Lisetskaya, S. Galkin, and N. Shumeiko, Nucl. Instr. Meth. Phys Res. **571** (2007) 399.

- 
- [60] E. Kuokštis, G. Tamulaitis, *Plačiatarpių puslaidininkių technologija ir prietaisai*, Vilniaus universitetas, Vilnius, 2008, p. 23.
- [61] М.Д.А. Мидерос, Диссертация: Оптические свойства соединений А2В6 с изоэлектронной примесью кислорода с позиций теории антипересекающихся зон (на примере системы ZnS–ZnSe), (Московский энергетический институт, Москва, 2008).
- [62] W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager III, E.E. Haller, I. Miotkowski, M. J. Seong, H. Alawadhi, and A. K. Ramdas, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2000) 1552.
- [63] J.-H. Lee, J. Wu, and J.C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016602 (2010).
- [64] N.K. Morozova et, I.A. Karetnikov, V.V. Blinov, E.M. Gavrishchuk ., *Semiconductors* **35** (2001) 24 (translated from *Sov. Phys. Semicond.* **35** (2001) 25).
- [65] Y. Nabetani, T. Mukawa, T. Okuno, Y. Ito, T. Kato, T. Matsumoto, *Matter. Sci. Semicond. Process.* **6** (2003) 343.
- [66] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, E.E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 299.
- [67] J. Chen, Y. Zhang, B. J. Skromme, K. Akimoto, and S. J. Pachuta, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5109.
- [68] K. Akimot, H. Okuyama, M. Ikeda, and Y. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **60** 91 (1992).
- [69] D.J. Chadi, *J. Cryst. Growth.* **138** (1994) 295.
- [70] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, 4th ed. (Springer, Berlin, 2010).
- [71] Н.И. Азиз, Ю.В. Ваксман, В.В. Сердюк, *Журнал прикладной спектроскопии.* **42** (1985) 659
- [72] D. Shevchenko, J. Mickevičius, N. Starzhinskiy, I. Zenya, A. Zhukov, G. Tamulaitis, *Nucl. Instr. and Meth. A* **749** (2014) 14.
- [73] V. Gaysinskiy, B. Singh, L. Ovechkina, S. Miller, S. Thacker, and V. Nagarkar, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **55** (2008) 1556.



- 
- [74] M.Nikl, Meas. Sci. Technol. **60** (2006) R37.
- [75] K.A. Katrunov, N.G. Starzhynskiy, Yu.V. Malyukin, V.I. Silin, I.M. Zenya, G. Tamulaitis, Nucl. Instr. and Meth. A **622** (2010) 139.
- [76] R.R. Bartram, R.H. Bartram, L.A. Kappers, D.S. Hamilton, A. Lempicki, C. Brecher, J. Glodo, V. Gaysinskiy, E.E. Ovechkina, Nucl. Instr. and Meth. A **558** (2006) 458.
- [77] Y. Wu, G. Ren, M. Nikl, X. Chen, D. Ding, H. Li, S. Pan, and F. Yang, Cryst. Eng. Comm. **16** (2014) 3312.
- [78] I. Radevici, K. Shushkevich, V. Sirkeli, H.Huntinen, D.Nedeoglo, P. Paturi, J. Lumin. **143** (2013) 275.
- [79] J.D. Kingsley, M. Aven, Phys. Rev. **155** (1967) 235.
- 80 M. R. Brown, A. F. J. Cox, W. A. Shand, and J. M. Williams, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4** (1971) 2550.
- [81] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999). p. 158-199.
- [82] J.C.de Mello, H.F. Wittmann, and R.H. Friend, Advanced Materials **9** (1997) 230.
- [83] I.Šimonaitytė, bakalauro baigiamasis darbas, Vilnius universitetas, fizikos fakultetas (2012).
- [84] A. Tekorius, E. Gaubas, T. Ceponis, A. Jasiunas, A. Uleckas, J. Vaitkus, and A. Velicka, Proc. 4th International Conference on Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies (*Kaunas, Lithuania, 2012*) 282.
- [85] E. Gaubas *et al*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. *B* **307** (2013) 370.
- [86] E. Gaubas, A. Uleckas, J. Vaitkus, J. Raisanen, and P. Tikkanen, Review Sci. Instrum. **81** (2010) 053303.
- [87] S. Adachi and T.Taguchi, Phys. Rev. *B* **43** (1991) 9569
- [88] E.V. Gusev and K.K. Turoverov, J. Appl. Spectrosc. **29** (1978) 844 (originalus striapsnis rusų kalba Журнал прикладной спектроскопии **29** (1978) 844).

- 
- [89] V.Ryzhikov, G.Tamulaitis, N.Starzhinskiy, L.Gal'chinetskii, A.Novickovas, K.Kazlauskas, J. Lumin. **101**, (2003) p.45.
- [90]. G.F. Neumark, Mat. Sci. Eng. **R21** (1997) 1.
- [91] G.D. Watkins, *Intrinsic Point Defects in Semiconductors 1999*, in *Handbook of Semiconductor Technology: Electronic Structure and Properties of Semiconductors* Vol. 1 (eds K.A. Jackson and W. Schröter), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, pp. 121 – 165.
- [92] N.G. Starzhinskiy, V.D. Ryzhikov, L.P. Gal'chinetskiy, L.L. Nagornaya, V.I. Silin, Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki, Ser.: Radiation Damage Physics and Radiation Technology, **86** No.3 (2005) p. 43 (rusų kalba).
- [93] M.Aven and N. Woodbury, J. Appl. Phys. Lett. **1** (1962) 53.
- [94] V. Ryzhikov, N. Starszynskiy, K. Katrunov, L Gal'chinetskii, I Rybalka, Funct. Mater. **9** (2002) 143.
- [95] Yu.F.Vaksman, N.V.Malushin , V.M. Skobeeva, S.Agilera Morales, and V.V. Serdyuk, J. Appl. Spectrosc. **21** (1974) 1105.
- [96] J.Aranovich, A.I. Fahrenbruch, and R.H. Bube, J. Appl. Phys. **49** (1978) 2584.
- [97] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Subvolume B: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds; Substance:ZnSe, Property: phonon energies.
- [98] P.Segall, Phys. Rev. **163** (1967) 769.
- [99] U.V. Descnica, Prog. Crystal Growth and Charact. **36** (1998) p. 291.
- [100] E.F. Schubert, *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993, p. 36.
- [101] P.P Debye and E.M. Conwell, Phys. Rev. **93** (1954) 693.
- [102] B.C. Вавилов, А.А. Ключанов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукиев, Р.Р. Чукичев, Р.Р. Резванов, Е.К. Сушкевич, ФТТ **39** (1997) 1526.
- [103] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter: Numerical Data and Functional Relationships in Science*

---

*and Technology*, Subvolume B: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds; Substance: ZnSe, Property: bound exciton.

- [104] В.В.Осипов, М.Г.Фойгель, *Физика и техника полупроводников* **10** (1976) 522.
- [105] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, and R.Jakel, *Inorg. Mater.* **47** (2011) 746.
- [106] N.G. Starzhinskiy, V.D. Ryzhikov, L.P. Gal'chinetskiy, L.L. Nagornaya, V.I. Silin, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki, Ser.: Radiation Damage Physics and Radiation Technology*, **88** No.5 (2005) 58 (rusų kalba).
- [107] Даниэль Кюри, *Люминесценция кристаллов*, Издательство иностранной литературы, Москва, 1961, стр. 61.
- [108] Ю.Н. Дмитриев, В.Д. Рыжиков, Л.П. Гальчинецкий, *Термодинамика изовалентного легирования кристаллов полупроводниковых соединений типа АІВVI*, ВНИИ Монокристаллов, Харьков, 1990, стр. 21.
- [109] N.D. Nedeoglo, A.N. Avdonin, G.N. Ivanova, D.D. Nedeoglo, G.V. Kolibaba, V.P. Sirkeli, *J. Lumin.* **112** (2005) 62.
- [110] М.П.Кулаков, А.В. Фадеев, *Изв. АН СССР Неорг. материалы* **19** (1988) 347.
- [111] М.С. Tamargo, *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Sheridan Books, Ann Arbor, MI, 2002, p. 85
- [112] M. Ichimura, *Solid-State Electron.* **50** (2006)1761.
- [113] R.A. Brown and M.L. Burns, *Phys. Lett.* **32** (1970) 513.
- [114] В.Н.Абакумов, В.И.Перель, И.Н.Яссиевич, *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках*, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Канстантинова РАН, С.-Петербург, 1997, с. 376.
- [115] H.G. Grimmeis, C. Ovren, and R. March, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 6331.
- [116] S.W.S. McKEEVER, *Thermoluminescence of solids*, Cambridge, London, New York, Rochelle, Melbourne, Sydney, 1988, pp.28-29.
- [117] D.C. Oh, T. Takai, T. Hanada, M.W. Cho and T. Yao *et al.*, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 7332.
- [118] F.E. Williams, *J. Lumin.* **7** (1973) 35.

- 
- [119] V.V. Arsen'ev, V.S. Dneprovskii, D.N. Klyshko and A.N. Penin. Sov. Phys. JETP **29** (1969) 413.
- [120] A.O. Sofiienko, V.Y. Degoda, Radiation Measurements **47** (2012) 27-29.
- [121] Лукьянов В.Б., Бердоносков С.С., Богатырев И.О. и др., *Радиоактивные индикаторы в химии*, Высшая школа, Москва, 1977.
- [122] William Amestoy, *Review of Medical Dosimetry*, Springer, Springer, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2015, p. 82.
- [123] Faiz M. Khan, *The Physics of Radiation Therapy* (4<sup>th</sup> ed.), Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, Baltimore, New York, London, Buenos Aires, Hong Kong, Sydney, Tokyo, 2010, p. 31.
- [124] A. Poškus, *Rentgeno spinduliuotė*, Vilniaus universitetas, Vilnius, 2012, p. 11.
- [125] V.Ya. Degoda, B.R. Kiyak, V.S. Manzhara, V.E. Rodionov, and A.I. Proskura, Inorganic Materials **36** (2000) 515 (translated from Neorganicheskie Materialy **36** (2000) 624).
- [126] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, and W.M. Augustyniak, Phys. Rev. **140** (1965) 202.
- [127] F.E. Williams, J. Phys. Chem. Solids **12** (1960) 265.
- [128] A. Debernardi, M. Cardona, Phys Rev. B **54** (1996) 11305.
- [129] B. Segall, D. T. F. Marple, in *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. M. Aven, J. S. Prener (eds.), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967, p. 335.
- [130] P. Bäume, S. Strauf, J. Gutowski, M. Behringer, D. Hommel, J. Cryst. Growth **184/185** (1998) 531.
- [131] A.P. Levanyuk, V.V. Osipov, Sov. Phys. Usp. **133** (1981) 427.
- [132] G.- J. Yi and G.F. Neumark, Phys. Rev. B **48** (1993) 43.
- [133] Peter Landsberg, *Recombination in semiconductors*, Cambridge University press, Cambridge, New York, Port Chester, 1991, p. 398
- [134] G. Lucovskiy, Solid State Commun. **88** (1993) 879.
- [135] V.Gavryushin, Lithuanian J. Phys. **42** (2002) 219.

- 
- [136] P.W. Banks, S. Brand, and M. Jaros, *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **13** (1980) 6167.
- [137] V.Gavryushin, *JETP Letters* **78** (2003) 309.
- [138] A.Kopylov and A.Pihtin, *Sov. Phys.Solid State*, **16** (1975) 1837; *Sov.Phys.Tech. Semicond.*, **10** (1976) 15
- [139] Y. Nabetani, T. Mukawa, T. Okuno, Y. Ito, T. Kato, T. Matsumoto, *Matter. Sci. Semicond. Process.* **6** (2003) 343.
- [140] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, K.M. Yu, E.E. Haller, Y. Nabetani, T. Mukawa, Y. Ito, and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 299.
- [141]. Akimot, H. Okuyama, M. Ikeda, and Y. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **60** 91 (1992).
- [142] M.A. Arvizu, S.A. Tomas, M. Morales-Luna, J. Santoyo-Salazar, J.O. García-Torija, O. Zelaya-Angel, *Int. J. Thermophys* **33** (2012) 2035.
- [143] J. Ni, Z. Wu, X. Lin, J. Zheng, S. Li, J. Li, and J. Kang, *J. Mater. Research* **27** (2012) 730.
- [144] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **15** (2009) 12770.
- [145] L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9003.
- [146] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, fourth ed., HarperCollins, New York, 1993.
- [147] E.E. Ovechkina, V.M. Koshkin L.A. Sysoev, *J. Struct. Chem.* **10** (1969) 150 (translated from *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **10** (1969) 156).
- [148] Н.Г. Старжинский, Б.В. Гринёв, Л.П. Гальчинецкий, В.Д.Рыжиков, *Сцинтилляторы на основе соединений АПВVI*, Институт Монокристаллов, Харьков, 2007, с. 85.
- [149] J. Krustok H. Collan, and K. Hjelt, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 1443.
- [150] Programą nemokamai galima atsisiųsti adresu <http://www.srim.org>
- [151] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D.Ziegler, *The Stopping and Range of ions in Matter*, Lulu Press, Morrisville, NC, 2008

- 
- [152] V. Netiksis, S. Juodkasis, M. Petrauskas, B. Honerlage, R. Levy, and Y. Ding, *Optics Commun.* **126** (1996) 247.
- [153] M. Moll, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **565** (2006) 202
- [154] D. Vuillaume and A. Bravaix, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2559.
- [155] H. Spieler, *Semiconductor detector systems*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [156] E. Gaubas, T. Ceponis, A. Jasiunas, V. Kovalevskij, D. Meskauskaite, J. Pavlov, V. Remeikis, A. Tekorius, and J. Vaitkus, *Appl. Phys. Lett.* **104** (2014) 062104.
- [157] S. N. Ahmed, *Physics and engineering of radiation detection*, Academic Press Inc. Published by Elsevier, San Diego, 2007.
- [158] M. Huhtinen, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **491** (2002) 194
- [159] E. Gaubas, T. Ceponis, A. Uleckas, and J. Vaitkus, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **612** (2010) 563