

Влияние способа легирования кристаллов n -ZnSe медью на структуру центров свечения длинноволновой люминесценции

© Г.Н. Иванова, В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря

Молдавский государственный университет,
277009 Кишинев, Молдова

(Получена 17 октября 1995 г. Принята к печати 9 июня 1997 г.)

В интервале температур 77–400 К исследованы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) кристаллов n -ZnSe, легированных медью в процессе диффузии ее в кристалл из жидкой, паровой и твердой фазы. Показано, что структура ассоциативных центров свечения, ответственных за излучение в красной и зеленой области спектра, зависит от способа легирования медью кристаллов n -ZnSe. Установлено, что в процессе межфазного взаимодействия на границе кристалл ZnSe — металлическая пленка меди имеет место растворение атомов Zn в медной пленке наряду с диффузией атомов меди в кристалл селенида цинка.

Введение

Участие атомов меди в формировании центров свечения, ответственных за люминесценцию селенида цинка в длинноволновой красной и зеленой области спектра, установлено в ряде работ [1–4]. В то же время имеются работы [5–9], в которых показано, что за излучение в этой области спектра отвечают центры, включающие в свой состав собственные и примесные (связанные с медью) дефекты. Наконец, согласно данным [10,11], медь может присутствовать в кристаллах ZnSe в виде неконтролируемой примеси и, взаимодействуя с собственными дефектами, участвовать в формировании центров красного и зеленого излучения. Таким образом, в настоящее время существует большое количество моделей центров красного и зеленого свечения в кристаллах ZnSe, включающих в свой состав атомы меди, собственные и примесные дефекты в различных комбинациях.

В данной работе показано, что в зависимости от способа легирования кристаллов n -ZnSe медью возможно формирование центров красного и зеленого свечения различной структуры.

Легирование образцов и условия эксперимента

В качестве исходных кристаллов использовались высокоомные монокристаллы n -ZnSe, выращенные из расплава. Легирование кристаллов медью осуществлялось тремя способами.

1. Термодиффузия меди из расплава $Zn + X \text{ ат}\% \text{ Cu}$. Величина X изменялась от 0.05 до 25. Отжиг проводился при 950°C в течение 100 ч.

2. Отжиг кристаллов в парах соли CuCl при температуре 500°C. Длительность термообработки изменялась от 5 до 75 ч.

3. Термическая диффузия меди из металлической пленки, напыленной на поверхность кристалла. Тонкая пленка меди напылялась на поверхность n -ZnSe в течение 1 мин,

после чего образец отжигался в вакууме при температуре 700°C. Время отжига варьировалось от 0.5 до 20 мин. По окончании процесса легирования тонкая пленка меди удалялась с поверхности кристалла химическим травлением. Все отжиги завершались резким охлаждением кварцевых ампул с образцами посредством погружения в сосуд с холодной водой.

Таким образом, диффузия меди в кристаллы n -ZnSe осуществлялись из жидкой, паровой и твердой фазы этого вещества. В двух последних случаях были изготовлены по три серии образцов. Исходные кристаллы первой серии предварительно подвергались отжигу в расплаве Zn при температуре 950°C в течение 100 ч. Кристаллы второй серии предварительно отжигались в вакууме в таком же технологическом режиме. Третья серия образцов легировалась медью, минуя этап предварительной термообработки в расплаве Zn или в вакууме.

В интервале температур от 77 до 400 К исследовались спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ). ФЛ возбуждалась монохроматическим светом от монохроматора VSU-1 с галогенной лампой, либо излучением лазера ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм. Исследования спектров ФЛ и СВЛ проводились с использованием монохроматора МДР-23 с линейной дисперсией 14 Å/мм в области длин волн от 450 до 700 нм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

А. Термодиффузия меди из расплава $Zn + X \text{ ат}\% \text{ Cu}$. Спектр ФЛ при 77 К исходного неотожженного образца n -ZnSe охватывает довольно широкую спектральную область от 520 до 700 нм (рис. 1, кривая 1). Основным максимум излучения наблюдается при 580 нм, а длинноволновое крыло имеет перегиб при 617 нм. Отжиг кристаллов в расплаве чистого цинка приводит к смещению спектра ФЛ в сторону больших длин волн, основным максимум оказывается локализованным при 600 нм, перегиб трансформируется в самостоятельную полосу ФЛ

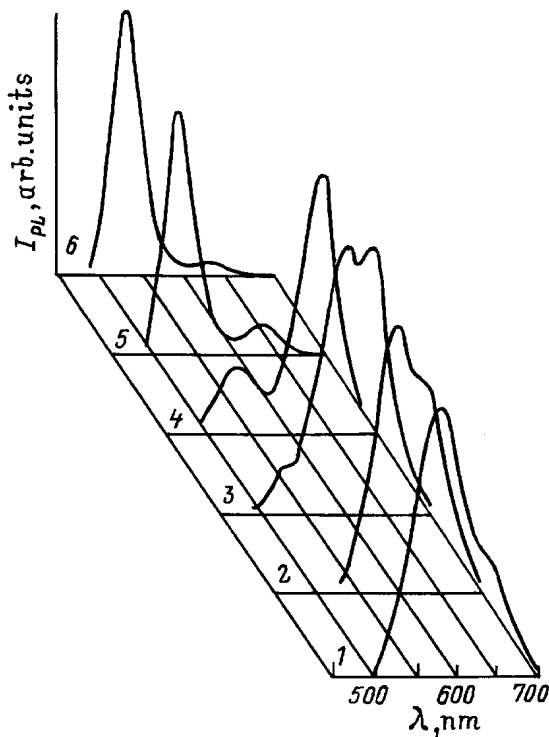


Рис. 1. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве $(100 - X)$ ат% Zn + X ат% Cu. $T = 77$ К. $\lambda_{\text{ex}} = 440$ нм. I — спектр ФЛ исходного неотожженного ZnSe. 2–6 соответствуют X ат% Cu: 0, 0.1, 0.2, 0.6, 1.75.

с максимумом при 630 нм. Добавление в расплав цинка 0.1 ат% Cu приводит к затягиванию коротковолнового крыла спектра ФЛ до 500 нм и появлению при 530 нм новой полосы ФЛ (рис. 1, кривая 3). Дальнейшее увеличение содержания меди в расплаве цинка приводит к сужению полосы красного излучения, локализации ее при $\lambda = 640$ нм и более четкому проявлению полосы зеленого излучения при 530 нм, которая становится преобладающей по интенсивности в спектре ФЛ кристаллов n -ZnSe, отожженных в расплаве цинка, содержащем медь в количестве 0.6 ат% и более (рис. 1, кривые 4–6). Начиная с концентрации меди 5 ат%, интенсивность полосы зеленого излучения также уменьшается, т.е. в целом излучательные свойства кристаллов ухудшаются.

Спектры возбуждения полос зеленого (530 нм) и красного (640 нм) излучения кристаллов n -ZnSe:Zn:Cu представлены на рис. 2. Видно, что при 77 К излучение в красной области спектра возбуждается в основном светом из области вблизи края фундаментального поглощения (максимум СВЛ для различных образцов лежит в области длин волн от 480 до 490 нм) и частично более коротковолновым излучением ($\lambda_{\text{max}} \sim 400$ нм). Это свидетельствует о том, что полоса ФЛ с максимумом при 640 нм не является элементарной, поскольку возбуждается она как зона–зонными переходами, так и переходами электронов с мелких акцепторных уровней ($E_g - h\nu_{\text{ex}} = 0.217 - 0.269$ эВ) в зону проводимости.

В кристаллах с малым содержанием меди зеленое излучение возбуждается светом из области собственного поглощения (рис. 2, кривая 2). Значение ширины запрещенной зоны, определенное по спектральному положению резкого длинноволнового края СВЛ, оказалось равным 2.799–2.802 эВ при 77 К. Увеличение содержания меди до 0.75 ат% приводит к появлению в СВЛ в области примесного поглощения нового менее интенсивного пика с максимумом при 460 нм (рис. 2, кривая 3). С дальнейшим увеличением содержания меди в расплаве цинка его положение не изменяется, а интенсивность растет наряду с ростом интенсивности полосы зеленого излучения. Уменьшение интенсивности этого пика при содержании меди более 2 ат% хорошо коррелирует с уменьшением интенсивности полосы зеленого излучения в спектре ФЛ при больших концентрациях меди в исследуемых кристаллах. Зависимость интенсивности пика 460 нм в СВЛ от содержания меди в исследуемых кристаллах позволяет высказать предположение о связи его природы с присутствием меди в них. Энергия возбуждающего оптического перехода, определенная по спектральному положению этого пика в СВЛ, составляет 2.695 эВ.

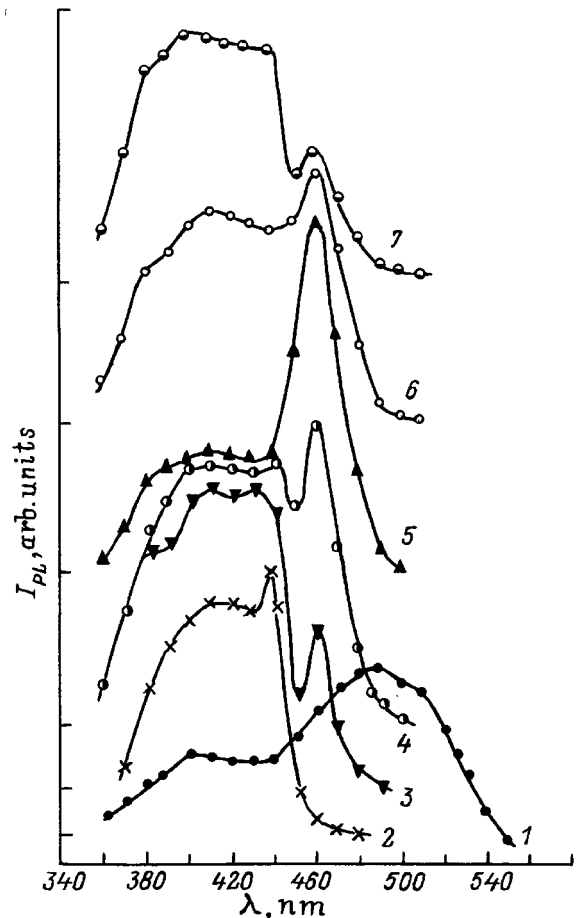


Рис. 2. Спектры возбуждения полос красной (1) и зеленой (2–7) ФЛ. $T = 77$ К. X , ат% Cu: 1, 2 — 0.6; 3 — 0.75; 4 — 1.25; 5 — 1.75; 6 — 2; 7 — 10.

Исследование температурной зависимости спектров ФЛ кристаллов ZnSe:Zn:Cu в интервале от 77 до 400 К позволило установить, что до температуры порядка 120 К имеет место постоянный темп гашения интенсивности полос красного и зеленого свечения. При более высоких температурах наблюдается резкое гашение интенсивности полосы зеленого излучения, которая при 150 К полностью гасится, в то время как излучение в красной области спектра наблюдается до 400 К. Температурные зависимости интенсивности в максимуме полос красного и зеленого излучения в координатах $\ln I = f(10^3/T)$ независимо от содержания меди в образцах имеют два четко выраженных линейных участка — низкотемпературный и высокотемпературный. Значения энергий активации, определенные по наклонам низкотемпературных участков этих зависимостей для полос красного и зеленого излучения, очень близки и составляют 7–9 мэВ, в то время как значения высокотемпературных энергий активации существенно отличаются и лежат в пределах от 240 до 340 мэВ для полосы красного излучения и от 70 до 100 мэВ для полосы зеленого излучения в зависимости от содержания меди в образцах.

Наличие двух наклонов на зависимости $\ln I = f(10^3/T)$ и существенно меньшие по сравнению с [2] значения энергии активации, определенные по высокотемпературному гашению интенсивности красной и зеленой полосы излучения, позволяют нам высказать предположение, во-первых, о донорно-акцепторном механизме излучательной рекомбинации и, во-вторых, о более сложной структуре центров свечения, чем в [2]. Авторы [2] считают, что красное излучение обусловлено излучательной рекомбинацией свободного электрона с дыркой, локализованной на акцепторе Cu_{Zn}^+ , расположенном на 0.72 эВ выше потолка валентной зоны, а зеленое излучение — рекомбинацией свободного электрона с дыркой на акцепторе $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}$ с глубиной залегания, равной 0.35 эВ. В работе [12] была предложена модель образования сложных ассоциативных центров свечения в ZnS. В соответствии с этой моделью простой центр зеленого свечения Cu_{Zn}^+ при достаточно высоком уровне легирования медью (> 0.9 ppm) образует ассоциативный акцепторный центр голубого свечения $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - \text{Cu}_i^+)$ со значительно меньшей глубиной залегания, чем простой центр Cu_{Zn}^+ .

Мы склонны считать, что в исследованных нами кристаллах ZnSe:Zn:Cu зеленое свечение обусловлено переходом электронов с мелкого донора (возможно, V_{Se} с $E_D \sim 10$ мэВ или другая неконтролируемая примесь) на ассоциативный акцепторный центр $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++} - \text{Cu}_i^+)$, формирующийся в процессе легирования кристаллов медью. Об участии межузельной меди Cu_i^+ в формировании акцепторного комплекса свидетельствует появление и возгорание полосы зеленого излучения в спектре ФЛ в процессе продолжительного (5–10 ч) прогрева в вакууме при температуре 413 К (рис. 3). В результате такого прогрева медь переходит из узлов в междоузлия [13].

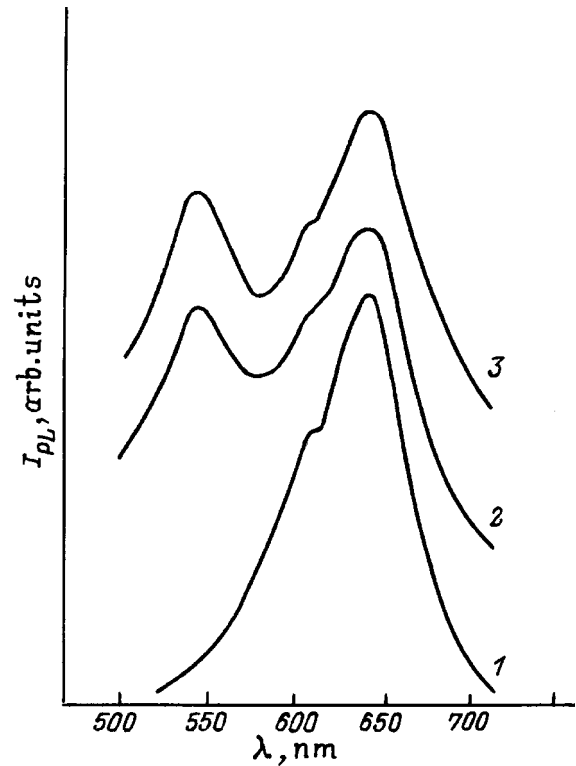


Рис. 3. Изменение спектра ФЛ кристаллов ZnSe:Zn:Cu (0.05 ат% Cu) после 5-часового (2) и 10-часового (3) прогрева в вакууме при $T = 413$ К. Кривая 1 соответствует спектру ФЛ до прогрева.

Это способствует более эффективному образованию акцепторных комплексов $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++} - \text{Cu}_i^+)$ и возгоранию полосы зеленого излучения.

Излучение в красной области спектра, на наш взгляд, обусловлено излучательными переходами электронов с неконтролируемых доноров на ассоциативные акцепторные центры типа $(\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - D_{\text{Zn}})$. Участие Cu_{Zn}^+ в формировании акцептора, ответственного за полосу красного свечения, можно обосновать следующим образом. Нами было установлено, что с увеличением содержания меди в образцах ZnSe:Zn:Cu имеет место увеличение интенсивности полосы зеленого свечения, сопровождающееся уменьшением интенсивности полосы красного излучения (рис. 1). С другой стороны, авторами [14] убедительно показано, что увеличение концентрации меди в образцах приводит главным образом к росту концентрации акцепторных центров с глубиной залегания 0.35 эВ, которые, согласно [2], можно идентифицировать как центры типа $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}$, ответственные за зеленое излучение. Согласно [14], концентрация центров с энергией ионизацией 0.72 эВ, идентифицируемых как акцепторные центры типа Cu_{Zn}^+ , ответственные за красное свечение [2], с ростом содержания меди практически не изменяется. Их участие в формировании спектра ФЛ при этом проявляется слабее по сравнению с центрами $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}$, что приводит к перераспределению интенсивностей полос зеленого и красного свечения. Существенно меньшие

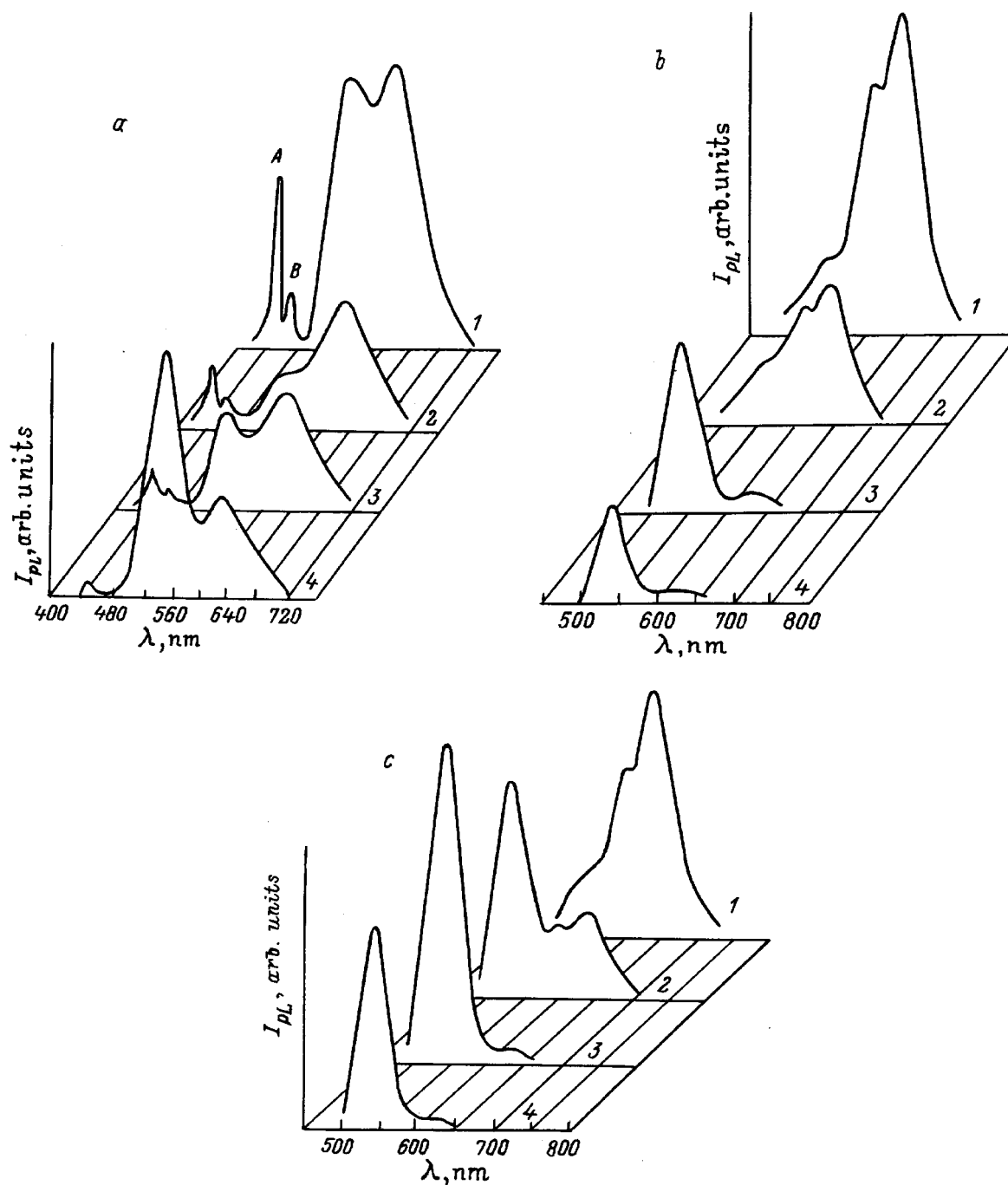


Рис. 4. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe (а), ZnSe:Zn (b), ZnSe:вакуум (с), отожженных в парах соли CuCl. $T = 77$ К. $\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм. Время отжига, ч: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 25, 4 — 75.

по сравнению с [2] значения энергии термической активации, определенные нами из высокотемпературного гашения полосы красного свечения, свидетельствуют о том, что в исследованных нами кристаллах акцепторы, ответственные за эту полосу излучения, существуют не в виде Cu_{Zn}^+ , как это имеет место в [2], а в виде ассоциата типа $(\text{Cu}_{\text{Cu}}^+ - \text{D}_{\text{Zn}})$ [15], энергия активации которого значительно меньше соответствующей энергии для неассоциативного акцептора Cu_{Zn}^+ .

Б. Отжиг кристаллов в парах соли CuCl. Одновременное введение в кристаллы n -ZnSe в процессе их термообработки в парах соли CuCl активатора (Cu_{Zn}) и соактиватора (Cl_{Se}) в эквивалентных количествах заметно влияет на структуру спектра длинноволновой люминесценции. На рис. 4 приведены спектры ФЛ трех серий образцов, отожженных в парах соли CuCl в течение 5, 25 и 75 ч. Наибольшая интенсивность свечения исходных кристаллов n -ZnSe, полученных из расплава, наблюдает-

ся при 77 К в максимумах полос 630 и 557 нм (рис. 4, *a*, кривая 1). Отжиг кристаллов ZnSe в парах соли CuCl приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых полос ФЛ и трансформированию полос длинноволновой люминесценции в две другие полосы, локализованные при 540 и 640 нм соответственно (рис. 4, *a*, кривые 2–4). Полоса при 540 нм с ростом длительности отжига кристаллов стремительно возгорается и становится преобладающей по интенсивности при 75-часовом отжиге. Появление в спектрах ФЛ кристаллов n -ZnSe, отожженных в парах соли CuCl, полосы зеленого излучения при 540 нм, уменьшение интенсивностей B -полосы (обусловленной центрами $(V_{Zn}V_{Se})$ [16]) и полосы красного излучения со сдвигом ее к 640 нм можно связать с одновременной диффузией в исследуемые кристаллы атомов меди и хлора и образованием дефектов типа Cu_{Zn} и Cl_{Se} , формирующих новые ассоциативные центры свечения.

Поскольку концентрация дефектов Cu_{Zn} и Cl_{Se} зависит от концентрации собственных дефектов в исходных кристаллах n -ZnSe, следующую серию образцов мы предварительно отожгли в жидком цинке с целью уменьшения концентрации V_{Zn} и мелких неконтролируемых доноров. Спектры ФЛ кристаллов n -ZnSe:Zn:CuCl представлены на рис. 4, *b*. В отличие от исходного неотожженного кристалла n -ZnSe спектр ФЛ кристалла n -ZnSe:Zn состоит из широкой полосы с двумя пиками при 600 и 640 нм и слабо выраженной полосы при 550 нм (рис. 4, *b*, кривая 1). Отжиг кристаллов в парах соли CuCl в течение 5 ч приводит к уменьшению интенсивности всех наблюдаемых полос ФЛ. Полоса зеленого излучения ($\lambda_{max} = 50$ нм) в спектре ФЛ возгорается при 25-часовом отжиге кристаллов и становится доминирующей по интенсивности. Дальнейшее увеличение длительности отжига приводит к гашению интенсивности обеих полос ФЛ. Таким образом, предварительный отжиг кристаллов в жидком цинке уменьшает концентрацию V_{Zn} , ограничивая возможность внедрения атомов Cu в узлы цинковой подрешетки. Отжиг длительностью более 25 ч приводит к насыщению процесса заполнения V_{Zn} атомами меди и интенсивность полосы зеленого излучения уменьшается. Полоса красного излучения с максимумом при 640 нм практически полностью гасится после 25-часового отжига кристаллов n -ZnSe:Zb:CuCl, тогда как в спектре ФЛ кристаллов n -ZnSe:CuCl она присутствует и после 75-часового отжига их в парах соли CuCl.

Предварительный отжиг кристаллов n -ZnSe в вакууме приводит к росту концентрации V_{Zn} [17]. Следовательно, в кристаллах n -ZnSe, отожженных в вакууме, а затем в парах соли CuCl создаются благоприятные условия для образования акцепторов Cu_{Zn} . Эволюция спектров ФЛ в процессе длительной отжига кристаллов n -ZnSe в вакууме, а затем в парах соли CuCl показана на рис. 4, *c*. Как и следовало ожидать, в этом случае интенсивное зеленое излучение ($\lambda_{max} = 540$ нм) наблюдается уже после 5-часового отжига кристаллов в парах соли и в отличие от предыдущей серии образцов, эта полоса

ФЛ является доминирующей при всех длительностях отжига. Интенсивности полос красного излучения при 600 и 640 нм с ростом длительности отжига в парах соли уменьшаются и практически полностью гасятся.

Мы полагаем, что акцептор, ответственный за полосу зеленого излучения, как и в случае кристаллов, отожженных в расплаве Zn + Cu, представляет собой ассоциативный комплекс типа $(Cu_{Zn}^{++}-Cu_i^+)$. При низких температурах ($T < 120$ К) электроны, локализованные на мелких донорах (в данном случае в качестве таковых могут быть дефекты типа Cl_{Se}), излучательно рекомбинируют с дырками, локализованными на ассоциативных акцепторах $(Cu_{Zn}^{++}-Cu_i^+)$. С увеличением температуры выше 120 К происходит ионизация мелких доноров и имеет место излучательная рекомбинация свободного электрона с дыркой на центре $(Cu_{Zn}^{++}-Cu_i^+)$.

Структура центров свечения, ответственных за полосы красной люминесценции в кристаллах n -ZnSe, неотожженных в парах соли CuCl, и в кристаллах, термообработанных в парах соли, по-видимому, разная. В кристаллах n -ZnSe, неотожженных в парах соли, за полосу красной люминесценции ответственны донорно-акцепторные пары $(V_{Zn}^{++}-D_{Zn})$. Энергия термической активации, определенная по высокотемпературному наклону зависимости $\ln I = f(10^3/T)$, оказалась равной 0.143 эВ. Отжиг кристаллов n -ZnSe в парах соли CuCl приводит к образованию сложного акцептора $(Cu_{Zn}^+-Cl_{Se})$. Полоса красного излучения при этом формируется за счет излучательных переходов электронов с мелкого донора на ассоциативный акцептор $(Cu_{Zn}^+-Cl_{Se})$. Ранее в работе [18] предполагалось, что за полосу красного излучения в кристаллах ZnSe:Cu:Cl ответственны донорно-акцепторные ассоциаты $(Cu_{Zn}Cl_{Se})$.

В. Термическая диффузия меди из металлической пленки, напыленной на поверхность кристалла. На рис. 5 приведены спектры ФЛ исходных кристаллов трех серий образцов и образцов одной из серий с различной длительностью термообработки их в вакууме после нанесения на поверхность тонкой пленки меди. Спектр ФЛ исходного, не подвергавшегося какой-либо термической обработке кристалла ZnSe имеет максимальную интенсивность при 635 нм и состоит из двух полос, так как коротковолновое крыло его имеет явно выраженный перегиб в области 605 нм. Предварительный отжиг исходного кристалла n -ZnSe в жидком цинке при 950°C в течение 100 ч с целью уменьшения количества собственных дефектов V_{Zn} приводит к исчезновению перегиба на коротковолновом спаде полосы излучения. Положение максимума смещается к 640 нм, полуширина полосы, как и в предыдущем случае, составляет 250 мэВ. Полоса имеет асимметричную форму. Отжиг исходного кристалла в вакууме при 950°C в течение 100 ч приводит к сужению полосы красного излучения до 166 мэВ. Исчезновение перегиба при 605 нм на коротковолновом спаде излучения исходных кристаллов n -ZnSe после отжига их в жидком цинке или в вакууме является следствием частичного распада ассоциативных

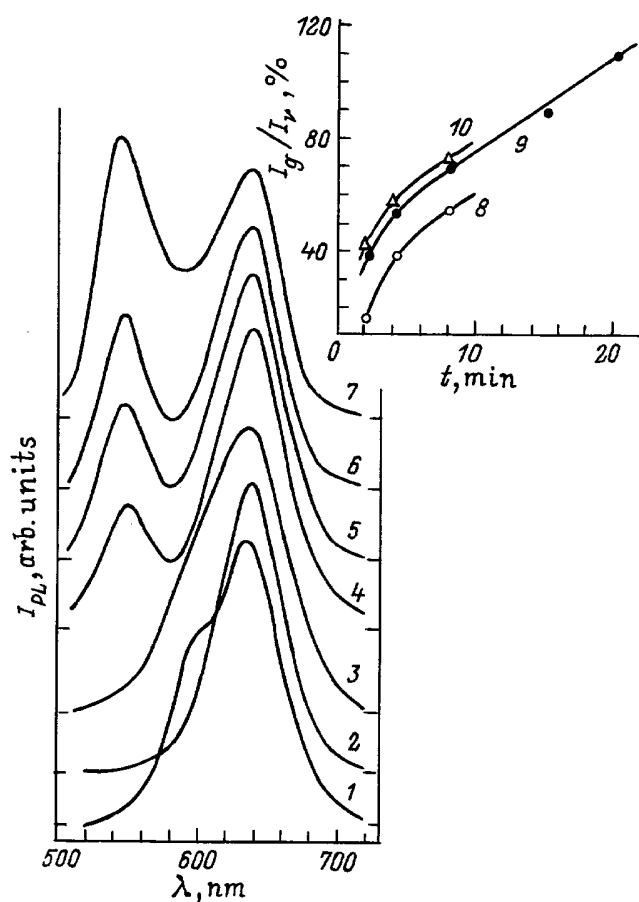


Рис. 5. Спектры ФЛ кристаллов ZnSe (1), ZnSe:вакуум (2), ZnSe:Zn (3) и кристаллов ZnSe:Zn, легированных медью из металлической пленки (4–7). Время отжига пленки Cu, мин: 4 — 2, 5 — 4, 6 — 8, 7 — 20. $\lambda_{\text{ex}} = 460$ нм. $T = 77$ К. На вставке — зависимость отношения интенсивностей полос зеленого и красного излучения для кристаллов ZnSe:Cu (8), ZnSe:Zn:Cu (9) и ZnSe:вакуум:Cu (10) от времени отжига пленки Cu.

центров ($V_{\text{Zn}}V_{\text{Se}}$), ответственных за полосу излучения, локализованную при 605 нм [19], в результате уменьшения числа собственных дефектов V_{Zn} , либо V_{Se} при соответствующих термообработках.

Независимо от среды предварительной термообработки исходных кристаллов n -ZnSe, а следовательно, независимо от концентрации собственных дефектов V_{Zn} и V_{Se} , и от их соотношения между собой последующий отжиг в вакууме кристаллов с тонкой пленкой меди на поверхности приводит к появлению в спектре ФЛ при 77 К полосы зеленого излучения с максимумом при 550 нм, интенсивность которой растет с увеличением времени отжига, в то время как интенсивность полосы красного свечения с максимумом при 640 нм практически не зависит от времени отжига. Она лишь слегка расширяется с ростом времени отжига кристаллов (рис. 5, кривые 4–6). Отношение интенсивностей полос зеленого и красного свечения увеличивается с

ростом длительности отжига кристаллов для всех серий исследованных образцов (рис. 5, вставка).

Анализируя структуру центров свечения в кристаллах n -ZnSe, легированных медью из металлической пленки на поверхности кристалла, естественно предположить, что эти центры включают в себя атомы меди, диффундирующие в кристалл из тонкой пленки меди, и собственные дефекты типа V_{Zn} и V_{Se} , возникающие в результате растворения атомов Zn в медной пленке [20]. Об участии меди в формировании центров свечения свидетельствует появление в спектрах ФЛ кристаллов n -ZnSe:Cu полосы зеленого излучения ($\lambda = 550$ нм), которая в соответствии с многочисленными литературными данными идентифицируется с центрами свечения, включающим в свой состав атомы меди. Характерно, что в спектрах ФЛ исходных кристаллов эта полоса излучения отсутствует.

Интересной особенностью спектров ФЛ исследуемых образцов является то, что интенсивность полосы красного излучения ($\lambda_{\text{max}} = 640$ нм) слабо зависит от длительности термообработки кристаллов (рис. 5), в то время как при отжиге кристаллов n -ZnSe в расплаве Zn + Cu или в парах соли CuCl наряду с ростом интенсивности полосы зеленого излучения интенсивности полосы красного свечения сильно гасится. Это дает основание полагать, что полоса красного излучения в рассматриваемом случае обусловлена центрами, в состав которых входят собственные дефекты. Центрами красного свечения в данном случае могут быть ассоциаты типа ($V_{\text{Zn}}\text{Zn}_i$), предложенные в работе [8]. Максимум полосы зеленого излучения в спектрах ФЛ кристаллов n -ZnSe, легированных медью из металлической пленки, сдвинут в более длинноволновую область ($\lambda_{\text{max}} = 550$ нм) по сравнению с кристаллами, легированными медью из расплава Zn + Cu или в парах соли CuCl ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм). В работе [15] предлагается структура центра зеленого свечения кристаллов n -ZnSe:Cu ($\lambda_{\text{max}} = 550$ нм) типа ($\text{Cu}_{\text{Zn}}-\text{Cu}_{\text{Zn}}$). Мы допускаем возможность образования таких центров свечения в нашем случае, полагая, что медь в узлах цинковой подрешетки находится в двухзарядовом состоянии ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{++}$). Глубина залегания этого центра, определенная по температурному гашению интенсивности полосы зеленого излучения, составляет 0.12–0.15 эВ от потолка валентной зоны.

Таким образом, в процессе отжига кристаллов n -ZnSe с металлической пленкой меди на поверхности происходит растворение атомов Zn в медной пленке и генерация собственных дефектов V_{Zn} наряду с генерацией примесных дефектов Cu_{Zn} в результате растворения меди в кристалле селенида цинка.

Список литературы

- [1] М.К. Шейнкман, Г.Л. Беленький. ФТП, **2**, 1635 (1988).
- [2] G.B. Stringfellow, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **39**, 3657 (1968).
- [3] R.N. Bhargawa. J. Cryst. Growth, **59**, 15 (1982).
- [4] G. Jones, J. Woods, J. Luminesc., **9**, 389 (1974).
- [5] И.А. Миронов, Л.Я. Марковский. ФТП, **6**, 2245 (1964).

- [6] Ю.Ф. Ваксман. Автореф. канд. дис. (Одесса, 1977).
- [7] А.Н. Георгобиани, Е. Заде-Улы, И.Д. Муллабаев, Б.Н. Левонич, Н.В. Сердюк. Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР, № 2, 55 (1984).
- [8] В.Д. Рыжиков, Н.П. Старжинский. УФЖ, **33**, 818 (1988).
- [9] О.В. Вакуленко, В.Д. Рыжиков, Б.М. Шутов. ЖПС, **49**, 440 (1988).
- [10] В.М. Скобеева, В.В. Сердюк, Л.Н. Семенюк, Н.В. Малущин. ЖПС, **44**, 243 (1986).
- [11] В.В. Сердюк, В.М. Скобеева, Н.В. Малущин. ЖПС, **35**, 737 (1981).
- [12] A.E. Thomas, G.J. Russel, J. Woods. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **17**, 6213 (1984).
- [13] В.А. Касиян, Д.Д. Недеогло, С.В. Опря. ФТП, **28**, 1734 (1994).
- [14] В.В. Борщ, П.Е. Мозоль, Е.А. Сальков, И.И. Пашкун, И.В. Фекешгази. ФТП, **16**, 1070 (1982).
- [15] П.Л. Кукк, Н.В. Ряндур. Тр. Таллин. политех. ин-та, № 404, 139 (1976).
- [16] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский, А.А. Пегов, Б.Г. Чернявский. Изв. вузов. Физика, **29**, 105 (1986).
- [17] Г.Н. Иванова, Д.Д. Недеогло, Б.В. Новиков, В.Г. Таллалаев. ФТП, **21**, 2693 (1981).
- [18] P. Kukk, O. Palmre, E. Mellikov. Phys. St. Sol. (a), **70**, 35 (1982).
- [19] П.Л. Кукк, О. Палмре. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **16**, 1916 (1980).
- [20] *Физика соединений A^2B^6* , под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана (М., Наука, 1986) с. 72.

Редактор В.В. Чалдышев

The influence of copper doping method of n -ZnSe crystals on the structure of radiative centres of long-wave luminescence

G.N. Ivanova, V.A. Kasiyan, D.D. Nedeoglo, S.V. Oprya
Kishinev State University,
277009 Kishinev, Moldova

Abstract In the temperature range 77 K–400 K were investigated the photoluminescence and luminescence excitation spectra of n -ZnSe crystals doped with copper during its diffusion in crystal from liquid, vapour and solid phases. It has been shown that the structure of associative radiative centres, which are responsible for radiation in red and green spectrum range, depends of the method of copper doping of n -ZnSe crystals. It is established that during the phase interaction on the boundary ZnSe crystal–copper metal film a dissolution of Zn atoms in copper film takes place alongside with copper atom diffusion in zinc selenide crystal.