

**ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Ю. ФЕДЬКОВИЧА**

На правах рукописи

ВАКСМАН ЮРИЙ ФЕДОРОВИЧ

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
СЕЛЕНИДА ЦИНКА И ИЗЛУЧАЮЩИХ
СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

**01.04.10 - физика полупроводников
и диэлектриков**

А в т о р е ф е р а т

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Черновцы - 1993

7627421

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Одесского государственного университета им. И.И. Мечникова.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Ю. В. Воробьев

доктор физико-математических наук,
профессор Л. А. Косяченко

доктор физико-математических наук,
профессор А. А. Птащенко

Ведущая организация - Львовский государственный университет им. И. Я. Франко

Защита состоится "18" 06 1993 г.
в 15 часов на заседании специализированного
ученого Совета Д 068.16.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук в Черновицком государственном университете им. Ю. Федьковича (274012, Черновцы, ул. Коцюбинского, 2. Большая физическая аудитория).

Автореферат разслан "4" 05 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного
совета

Н. В. Курганецкий

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00814135 (M)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современное развитие полупроводниковой техники и, в частности, оптоэлектроники сопряжено с проблемой создания новых и совершенствования имеющихся малогабаритных источников и приемников видимого излучения. В связи с этим, особый интерес исследователей привлекают широкозонные полупроводниковые соединения группы A_2B_6 . Оптические и люминесцентные свойства этих материалов в значительной мере определяются наличием в них собственных и примесных дефектов, выполняющих роль доноров и акцепторов, центров фоточувствительности и излучательной рекомбинации. Характерно, что эффективность краевой и длинноволновой люминесценции в соответствующих кристаллофосфорах оказывается высокой (например, квантовый выход фотолюминесценции фосфоров на основе ZnS достигает 100%, а энергоотдача катодолюминесценции $ZnS:Ag$ - 20-25%). Первое обусловлено прямой структурой энергетических зон полупроводника, второе - значительной глубиной уровней центров длинноволнового свечения, исключающей возможность размена энергии посредством тепловых колебаний решетки.

В настоящее время наиболее исследованными являются сульфиды цинка и кадмия. Однако, значения ширины запрещенной зоны этих полупроводниковых материалов не являются наиболее оптимальными для целей создания источников излучения, перекрывающих весь видимый диапазон длин волн. В этом отношении более подходящим является селенид цинка, обладающий шириной запрещенной зоны 2,82 эВ при 77 К. Указанный полупроводник, будучи прямозонным, обладает высокой эффективностью краевого излучения в сине-голубой области спектра. Кроме того, формирование в кристаллах значительного количества собственных или примесных дефектов позволяет реализовать люминесцентное излучение в различных участках видимой и ближней инфракрасной областях длин волн.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в понимании процессов излучательной рекомбинации в самоактивированных и активированных медью кристаллах селенида цинка. В частности, достоверно установлено существование ассоциативных донорно-акцепторных центров, обуславливающих красно-оранжевое свечение. Присутствие этих центров в исследуемых кристаллах доказано как люминесцентными исследованиями, так и данными ЭПР и ОДМР. Вместе с тем, в исследовании люминесценции селенида цинка имеются следующие пробле-

мы, решению которых в значительной мере посвящена настоящая работа.

1. Выяснение роли собственных дефектов в люминесценции монокристаллов селенида цинка и энергетического спектра соответствующих центров свечения.

2. Исследование возможностей образования центров активаторной люминесценции, их влияния на фотоэлектрические и оптические свойства кристаллов, а также определение энергетического спектра и схемы излучательных переходов, происходящих с участием этих дефектов.

3. Выяснение возможностей контролируемого управления составом собственных и примесных дефектов, определяющих рекомбинационные, оптические и электрофизические свойства кристаллов.

4. Разработка методов получения инжекционных светодиодов, излучающих в сине-голубой области спектра.

Таким образом, актуальность настоящей работы состоит в формировании единых представлений о процессах излучательной рекомбинации в кристаллах селенида цинка и природе соответствующих центров свечения, а также в выяснении возможностей контролируемого управления составом собственных и примесных дефектов и разработке методики создания структур, излучающих в коротковолновой области спектра.

Настоящее исследование проведено в рамках плановой тематики кафедры экспериментальной физики Одесского государственного университета им. И. И. Мечникова. Работа выполнялась в соответствии с координационными планами АН и Министерства образования Украины.

Цель работы – выяснение природы центров свечения, механизмов излучательной рекомбинации и возбуждения люминесценции, а также возможностей контролируемого управления составом собственных и примесных центров рекомбинации в монокристаллах селенида цинка и создания на их основе электролюминесцентных источников света.

Достижение поставленной цели работы обеспечивалось решением следующих задач.

1. Изучение спектров фотолюминесценции нелегированных, самоактивированных и активированных кристаллов.

2. Выяснение влияния технологических условий легирования кристаллов и их дополнительных термообработок на спектры люминесценции.

3. Изучение влияния условий возбуждения на спектры люминесценции и разложение элементарных полос свечения на составляющие.

4. Исследование спектров возбуждения люминесценции, фотопроводимости и оптического поглощения.

5. Измерения и расчет некоторых параметров, характеризующих электропроводность исследуемых кристаллов.

6. Разработка методики инверсии типа проводимости кристаллов $ZnSe$ и создание на их основе светодиодов, излучающих в голубой области спектра.

7. Исследование характеристик электролюминесценции светодиодов.

Объектом исследования служили

- нелегированные кристаллы селенида цинка с различным содержанием собственных дефектов (образцы, отожженные в вакууме, атмосфере селена, цинка);

- самоактивированные кристаллы, полученные в результате легирования исходных образцов донорными примесями Al , Ga , In ;

- активированные кристаллы, полученные в результате легирования исходных образцов акцепторами (Cu , Ag , Au , P , Sb , Bi), амфотерными (Sn , Pb) и изовалентными (O) примесями.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые

- установлено, что люминесценция собственных дефектов в кристаллах селенида цинка обусловлена вакансиями катионов, находящимися в различных зарядовых состояниях, а также ассоциативными центрами типа $(V_{Zn} V_{Se})^-$;

- показана определяющая роль ассоциативных центров свечения в рекомбинационных процессах, протекающих в самоактивированных и активированных кристаллах;

- установлена элементарность широких полос свечения в красно-оранжевой области длин волн и идентифицирована природа центров свечения, ответственных за элементарные составляющие соответствующих спектров;

- с учетом предложенной структуры центров свечения рассмотрены механизмы возбуждения люминесценции и излучательной рекомбинации в исследуемых кристаллах;

- показана возможность встраивания амфотерных примесей олова и свинца в катионных и анионных узлах полупроводника и определена роль соответствующих дефектов в люминесценции, оптическом поглощении, фотопроводимости и электропроводности соответствующих кри-

сталлов;

- получены сведения о влиянии изовалентных примесей кислорода на люминесценцию селенида цинка и установлена определяющая роль в рекомбинационных процессах бинарных центров свечения;
- разработана оригинальная методика инверсии типа проводимости, основанная на использовании термодинамически равновесных процессов;
- рассчитаны концентрации равновесных дефектов в кристаллах, легированных донорами при их отжиге в расплавах металлов.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Люминесценция собственных дефектов в селениде цинка обусловлена формированием в кристаллах катионных вакансий, находящихся в различных зарядовых состояниях.
2. Ассоциативные донорно-акцепторные пары являются основными центрами, обуславливающими люминесцентные и фотоэлектрические свойства самоактивированных и активированных кристаллов селенида цинка. Энергетический спектр соответствующих центров рекомбинации определяется зарядовым состоянием акцепторов, расстояниями между компонентами пар и их природой.
3. Примеси элементов IV группы, в зависимости от условий их введения, могут локализоваться как в катионных, так и в анионных узлах кристаллической решетки селенида цинка, выполняя функции доноров и акцепторов, соответственно. Первые из них обеспечивают высокую проводимость кристаллов и проявляются в спектрах краевой люминесценции и оптического поглощения. Вторые - образуют донорно-акцепторные центры длинноволнового свечения.
4. Активация селенида цинка кислородом приводит к изменению состава собственных дефектов и формированию изолированных и бинарных центров рекомбинационной люминесценции.
5. Инверсия типа проводимости в кристаллах селенида цинка осуществляется в результате предварительной компенсации электронной проводимости в слое полупроводника и последующего формирования в нем p-области путем низкотемпературной диффузии акцепторов.

Практическая значимость результатов работы состоит в следующем.

1. Показана возможность контролируемого управления составом собственных и примесных дефектов, определяющих рекомбинационные, оптические и электрофизические свойства кристаллов селенида цинка.
2. Предложена модель расчета концентраций равновесных дефектов

в кристаллах $ZnSe$, отожженных в расплаве металлов - соактиваторов.

3. Определены энергетический спектр собственных и примесных дефектов и схемы излучательных переходов в самоактивированных и активаторных кристаллах.

4. Разработана методика инверсии типа проводимости в кристаллах селенида цинка и получены светодиоды, излучающие в голубой области спектра при напряжениях прямого смещения 2,5 - 7 В с квантовым выходом 0,1 %.

5. Полученные результаты исследований могут быть использованы при изучении люминесценции полупроводниковых соединений группы A_2B_6 .

6. Материалы работы использованы при чтении курса лекций "Люминесценция полупроводников" в Одесском государственном университете им. И. И. Мечникова.

7. Некоторые результаты исследований, представленных в работе, использованы в справочнике "Оптические свойства полупроводников" (Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г., Киев; Наукова думка, 1987), а также в учебном пособии "Люминесценция полупроводников" (Сердюк В. В., Ваксман Ю. Ф., Киев-Одесса: Выща школа, 1988).

Апробация работы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на: VIII Уральской конференции по спектроскопии (Свердловск, 1975); XXIII, XXVII, XXX Всесоюзных совещаниях по люминесценции (Кишинев, 1976; Эзерниеки, Латв. ССР, 1980; Ровно, 1984); IV, V Всесоюзных совещаниях "Физика, химия и технические применения полупроводников A_2B_6 " (Одесса, 1976; Вильнюс, 1983); II Всесоюзном совещании по глубоким уровням в полупроводниках (Ташкент, 1980); II Республиканской конференции по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках (Одесса, 1982); Всесоюзной конференции "Радиационная физика полупроводников и родственных материалов" (Ташкент, 1984); III Всесоюзном совещании "Физика и технология широкозонных полупроводников" (Махачкала, 1986); VIII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1988); IV Международной конференции по соединениям A_2B_6 (Берлин, 1989); III Всесоюзной конференции "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Черновцы, 1991); IX конференции по химии высокочистых веществ (Н. Новгород, 1992); научных конференциях профессорско-преподавательского состава ОГУ (Одесса, 1976, 1977, 1981,

1986-1992).

Содержание докладов отражено в 17 тезисах конференций и совещаний. Основные результаты диссертации отражены в 50 публикациях, список которых приведен в конце реферата.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 421 страницах, включая 115 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка литературы из 314 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы: обоснована актуальность темы; сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, основные научные положения, выносимые на защиту; приведены сведения об апробации работы, публикациях и структуре диссертации.

Первый раздел диссертации (I-IV гл.) содержит результаты исследований самоактивированной люминесценции селенида цинка.

В первой главе рассмотрены имеющиеся в литературе данные о самоактивированном излучении селенида цинка. Для сравнения представлены некоторые сведения о люминесценции самоактивированного сульфида цинка. Проведен анализ спектров излучения нелегированных кристаллов и образцов, отожженных в цинке, селене. Рассмотрено влияние соактиваторов на люминесценцию $ZnSe$. В результате проведенного анализа имеющихся данных сформулированы задачи исследования самоактивированной люминесценции селенида цинка.

Во второй главе представлены результаты исследования люминесценции собственных дефектов в кристаллах $ZnSe$. В спектре излучения исходных кристаллов наблюдаются широкие полосы, максимумы которых расположены в области 585-640, 850-860, 950-980 нм. Показано, что спектр инфракрасной люминесценции $ZnSe$ не является элементарным и состоит из трех индивидуальных полос с $\lambda_m = 850, 920$ и 980 нм, полуширина которых составляет 0,17; 0,11; 0,12 эВ, соответственно. Разложение спектров осуществлялось по методике Аленцева-Фока [1].

Для выяснения роли собственных дефектов в формировании спектров люминесценции исследовались кристаллы, подвергнутые отжигу в расплаве цинка, парах селена, вакууме и атмосфере собственных паров.

Отжиг кристаллов осуществлялся в предварительно откачанных и эвакуированных кварцевых ампулах. В результате отжига кристаллов в селене ($T=1073\text{ K}$, $t=1\text{ ч}$) в спектре люминесценции обнаруживается полоса свечения с $\lambda_m=535\text{ нм}$, не характерная для образцов ZnSe и $\text{ZnSe}:\text{Zn}$. Следует отметить, что при низкотемпературном прогреве кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Se}$ в гелии ($T=673\text{ K}$, $t=1\text{ ч}$) в спектре их люминесценции возрастает удельный вес зеленого излучения. При этом инфракрасное излучение практически отсутствует.

При анализе спектров люминесценции кристаллов, отожженных в селене, следует учесть, что полученные образцы содержат большее количество вакансий цинка по сравнению с кристаллами $\text{ZnSe}:\text{Zn}$, что дает основание связать полосы излучения в желто-зеленой и инфракрасной областях спектра с указанными дефектами. В дополнение к этому, результаты низкотемпературного прогрева кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Se}$ в инертной среде позволяют заключить, что свечение с $\lambda_m=535\text{ нм}$ обусловлено нейтральными, а инфракрасное излучение - двухзарядными вакансиями цинка. Этот вывод подтверждается результатами расчета концентраций равновесных дефектов в ZnSe [2], формирующихся в условиях отжига кристаллов при $T < T_{\text{кр}}$ и $T > T_{\text{кр}}$.

С целью выяснения схемы электронных переходов, приводящих к собственно-дефектной люминесценции ZnSe , исследовались температурные зависимости интенсивности излучения, спектры возбуждения люминесценции и фотопроводимости. Энергия активации процесса температурного тушения люминесценции с $\lambda_m=535\text{ нм}$ составляет $0,21\text{ эВ}$, что подтверждает идентификацию этой полосы как обусловленную нейтральными вакансиями цинка. Анализ спектров возбуждения люминесценции с $\lambda_m=535\text{ нм}$ и фотопроводимости, а также предлагаемая природа соответствующих центров свечения, позволяют заключить, что зеленое излучение ZnSe обусловлено рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных центрах V_{Zn}^* .

Установлено, что излучение в области 850 нм является рекомбинационным, а люминесценция с $\lambda_m=980\text{ нм}$ осуществляется по мономолекулярной схеме. Для описания процессов излучения света в области 920 и 980 нм использована модель излучательного захвата дырок на R -центры, предложенная [3] при изучении инфракрасной люминесценции сульфида кадмия. В качестве R -центра выступают вакансии цинка (V_{Zn}^{-2}), неравновесные дырки, образованные в результате фотовозбуждения, захватываются на возбужденный уровень R^* вакансии цинка, а затем излучательно переходят в основное состояние R -цен-

тра, что и приводит к люминесценции в области 980 нм. Неравновесные дырки могут непосредственно захватываться на уровень основного состояния R -центра в результате чего реализуется люминесценция в области 920 нм. Люминесценция в области 850 нм обусловлена рекомбинацией дырок, локализованных на центрах V_{Zn}^{-2} , и свободных электронов. Температурное тушение люминесценции в области 980 нм означает делокализацию дырок с уровней R^* . Энергия активации этого процесса 0,06 эВ соответствует разности энергий излучения в максимумах полос 980 и 920 нм, что свидетельствует в пользу предлагаемой схемы электронно-дырочных переходов.

В третьей главе рассмотрены характеристики люминесценции самоактивированных кристаллов $ZnSe$. Легирование алюминием осуществлялось посредством отжига кристаллов в расплаве цинка и 0,01-5 мол.% алюминия. Введение индия и галлия осуществлялось посредством кратковременного (5-10ч) отжига кристаллов в расплавах указанных металлов. Для сравнения изучались также кристаллы, отожженные в расплаве цинка и 0,01-5 мол.% индия (галлия). Концентрация доноров в образцах оценивалась по спектрам оптического поглощения [4].

При кратковременном (~5ч) отжиге кристаллов в расплаве $Zn - 0,1$ мол.% Al спектр излучения состоит из двух полос с $\lambda_m = 560$ и 620 нм при 77 К. Увеличение длительности отжига приводит к росту удельного веса красно-оранжевого излучения и уширению соответствующей полосы свечения. Кристаллы, отожженные в расплаве, содержащем 5 мол.% Al , характеризуются единственной полосой красно-оранжевого свечения. При этом наблюдается явно выраженная зависимость формы указанной полосы люминесценции от режима охлаждения образцов после их легирования. В частности, при резком охлаждении кристаллов в спектре их люминесценции наблюдается более широкая полоса свечения (500-1000 нм), чем при их медленном охлаждении. Указанные особенности присущи для свежевыращенных кристаллов. Если же в качестве исходных использовались образцы $ZnSe:Zn$, то после их отжига в расплаве $Zn - Al$, независимо от условий легирования, в спектре излучения наблюдалась относительно узкая полоса ($E_{I/2} = 0,17$ эВ) с $\lambda_m = 625$ нм при 77 К.

Кристаллы $ZnSe$ и $ZnSe:Zn$, отожженные в расплаве индия, характеризуются двумя полосами излучения в области 560 и 620 нм при 77 К. По своему спектральному составу полученные образцы тождественны кристаллам $ZnSe$, отожженным в расплаве $Zn - 0,1$ мол.% Al . Удельный вес излучения в области 560 нм выше в кри-

таллах $ZnSe : Jn$ по сравнению с $ZnSe : Zn, Jn$. Вместе с тем, замечено, что отжиг кристаллов $ZnSe$ или $ZnSe : Zn$ в расплаве $Zn - Jn$ не приводит к формированию центров желто-зеленой люминесценции. В спектре излучения таких образцов наблюдается единственная полоса с $\lambda_m = 620$ нм при 77 К. Аналогичная полоса свечения наблюдалась и в спектрах излучения кристаллов, отожженных в расплаве Ga или $Zn - Ga$.

Таким образом, в зависимости от условий легирования кристаллов селенида цинка примесями Al, Jn, Ga , в спектре их излучения могут присутствовать две полосы, расположенные в желто-зеленой и красно-оранжевой областях длин волн.

Рассмотрено влияние условий возбуждения люминесценции на спектральный состав излучения. Показано, что при увеличении интенсивности возбуждающего света в спектре самоактивированной люминесценции $ZnSe$ возрастает удельный вес желто-зеленого излучения. При этом замечено смещение максимумов обеих полос в коротковолновую область спектра, что указывает на возможность осуществления излучательной рекомбинации на донорно-акцепторных центрах свечения. Следует отметить, что изменение интенсивности или длины волны возбуждающего света оказывает заметное влияние на форму полосы красно-оранжевого свечения, что особенно характерно для кристаллов, отожженных в расплаве цинка, содержащем значительное количество алюминия. В ряде случаев в спектрах люминесценции таких кристаллов наблюдаются перегибы не свойственные элементарным полосам. При повышении температуры кристаллов до 300 К спектр люминесценции $ZnSe : D$ заполняет ближнюю инфракрасную область длин волн.

Приведенные результаты позволяют заключить, что широкая полоса красно-оранжевого свечения не является элементарной. В связи с этим, проведено разложение соответствующих спектров излучения на составляющие по методике Аленцева-Фока. В спектрах красно-оранжевого излучения $ZnSe : Al$, измеренных при 77 К, выделены элементарные полосы с $\lambda_m = 535, 580, 625, 675, 780$ и 850 нм (I-VI компоненты). Анализ рассматриваемых спектров самоактивированной люминесценции, а также учет имеющихся литературных данных, свидетельствует о том, что при определенных условиях приготовления кристаллов и возбуждения люминесценции максимумы интегральных полос свечения располагаются в тех областях длин волн, которым соответствуют значения λ_m , полученные при разложении спектров на элементарные составляющие. Температурные зависимости интенсивности излучения в макси-

мулах элементарных полос свечения, свидетельствуют о рекомбинационном характере люминесценции в красно-оранжевой области спектра. Установлено, что характер температурных зависимостей положения максимума ($h\nu_m$) и полуширины ($E_{1/2}$), так же как и значения величины $E_{1/2} = 0,17-0,19$ эВ при 77 К, одинаковы для всех элементарных полос.

Показано, что форма элементарных полос излучения может быть описана в рамках теории [5], учитывающей электрон-фононное взаимодействие. Это позволило рассчитать величины смещения Франка-Кондона (Δ), энергии активации (E_a) и оптической ионизации (E_0) центров свечения, ответственных за каждую из элементарных полос красно-оранжевого свечения $ZnSe : Al$ (табл. I).

Таблица I. Некоторые характеристики центров свечения, ответственных за элементарные полосы люминесценции $ZnSe : Al$.

$h\nu_m$, эВ	E_0 , эВ	Δ , эВ	E_a , эВ	E_a^* , эВ
2,317	2,67	0,186	0,21	0,21
2,101	2,46	0,186	0,42	0,40
1,920	2,28	0,186	0,58	0,54
1,797	2,16	0,186	0,72	0,62
1,589	1,95	0,186	0,93	-
1,459	1,81	0,186	1,06	-

Как видно, экспериментально определенные значения энергии термической активации (E_a^*) центров свечения находятся в удовлетворительном согласии с рассчитанными величинами E_a .

В спектрах излучения $ZnSe : Jn$ и $ZnSe : Zn : Jn$ выделены элементарные полосы с $\lambda_m = 535, 560, 580, 625, 675$ нм при 77 К. Характерно, что в спектрах излучения $ZnSe : Al$ с низким содержанием алюминия ($\sim 0,01$ мол. % Al в расплаве цинка) также выделена полоса свечения в области 560 нм. Вместе с тем, полуширина указанной полосы подобно другим составляющим спектра излучения, составляет 0,17 эВ при 77 К. Изучение температурной зависимости интенсивности люминесценции в области 560 нм приводит к значению энергии активации соответствующего процесса равной 0,17 эВ.

Для выяснения механизмов возбуждения люминесценции использовались спектры ее возбуждения, фотопроводимости и оптического погло-

щения. Установлено, что форма спектров возбуждения люминесценции зависит от концентрации в кристаллах соактиваторов. В частности, кристаллы, легированные алюминием, путем их отжига в расплаве $Zn - 5 \text{ мол.}\% Al$, обладали самыми широкими спектрами возбуждения люминесценции, охватывающими область длин волн 400–600 нм. Для определения механизмов возбуждения люминесценции установлен состав полос в соответствующих спектрах возбуждения. В качестве исходных для разложения использовались спектры возбуждения люминесценции, измеренные в кристаллах, содержащих различные концентрации соактиваторов. В общем случае спектры возбуждения люминесценции в области 625, 675, 780 и 850 нм состоят из полос с $\lambda_m = 430, 450, 470, 493$ и 515 нм (А, В, С, Д, Е – компоненты) при 77 К. Полоса А связана с зона-зонными переходами электронов. Энергии оптических переходов, полученные из анализа Д, Е-полос (2,36 и 2,22 эВ), близки к значениям $E_0 = 2,46$ и 2,28 эВ (табл. I) для центров люминесценции в области 580 и 625 нм. Это свидетельствует о том, что Д, Е-компоненты спектров возбуждения люминесценции обусловлены оптической ионизацией центров свечения с $\lambda_m = 580$ и 625 нм. Анализ спектров оптического поглощения и фотопроводимости при 77 и 293 К приводит к заключению о том, что В, С-полосы в спектрах возбуждения люминесценции обусловлены оптической ионизацией мелких доноров и последующими тепловыми переходами электронов в зону проводимости. Установлена качественная корреляция спектров возбуждения самоактивированной люминесценции и спектров фотопроводимости, позволяющая сделать заключение о рекомбинационном механизме люминесценции, осуществляющемся с участием свободных электронов и дырок, локализованных на акцепторных центрах свечения.

В четвертой главе обсуждается природа центров излучательной рекомбинации в самоактивированном селениде цинка. Проведен расчет концентраций равновесных дефектов в кристаллах $ZnSe$, легированных донорами путем их отжига в расплавах соответствующих металлов. Решение задачи осуществлялось по методу квазихимических реакций [6] и представляется в виде зависимостей концентраций дефектов от общей концентрации вводимых примесей. Показано, что при тепловом разупорядочении кристаллической решетки $ZnSe$ в рассматриваемых условиях преобладающим является процесс образования дефектов Френкеля ($H_f^x = 4,36$ эВ). Учитывались также процессы ионизации и деионизации дефектов, диффузия примесных атомов в объем кристалла и образование точечных и ассоциативных центров.

Показано, что в условиях, когда диффузия доноров в кристаллы осуществляется по катионным вакансиям, основными дефектами, определяющими электропроводность и люминесценцию $ZnSe : D$, являются вакансии цинка (V_{Zn}^x, V_{Zn}^{-2}), ионы вводимых примесей и ассоциативные дефекты на их основе: $(V_{Zn} D_{Zn})^-$ и $(V_{Zn} D_{Zn})^x$. Эти результаты характерны для кристаллов, легированных индием и галлием, что следует из сравнения рассчитанных величин концентраций свободных электронов и соответствующих значений, полученных экспериментально. В условиях, когда диффузия доноров осуществляется по схеме замещения (отжиг кристаллов в расплаве $Zn - Al$), компенсация заряда вводимых примесей осуществляется свободными электронами, что обуславливает высокую проводимость кристаллов $ZnSe : Al$.

Проведенный расчет концентраций равновесных дефектов в самоактивированных кристаллах свидетельствует о наличии в них значительного количества ассоциативных дефектов типа $(V_{Zn} D_{Zn})^-$ и $(V_{Zn} D_{Zn})^x$. В связи с этим рассмотрена возможность идентификации природы различных центров свечения с учетом существования в кристаллах ассоциативных донорно-акцепторных пар. При этом учтены следующие обстоятельства. Во-первых, доноры могут быть локализованы в подрешетке цинка, если они являются элементами III группы, или селена, если они являются элементами VII группы. Во-вторых, в спектре излучения донорно-акцепторных пар возможно присутствие полос, обусловленных не только ближайше расположенными, но и более удаленными парами. В-третьих, вакансии цинка, входящие в состав ассоциативных центров свечения, могут быть в зарядовом состоянии $-I$ и -2 . В зависимости от этого ассоциативные центры свечения будут нейтральными или заряженными.

С учетом того, что энергия активации E_a^0 акцепторных центров V_{Zn}^{-2} составляет $1,1$ эВ, энергия излучения на донорно-акцепторных парах $(V_{Zn} D)^-$ может быть определена из соотношения

$$h\nu_m = E_g - \left(E_a^0 - \frac{e^2}{\epsilon R} \right) - \Delta, \quad (I)$$

где расстояние R между донором и акцептором определено в интервале значений от 2 до 30 Å. Показано, что действительно зависимость $h\nu_m$ от R описывается соотношением (I), если элементарные полосы люминесценции с $\lambda_m = 580, 625$ и 680 нм принадлежат к ближайше расположенным донорно-акцепторным парам. В частности, излучение в области 580 нм идентифицировано как обусловленное центрами $(V_{Zn} D_{Se})^-$ или $(V_{Zn} V_{Se})^-$ с $R = 2,47$ Å, что соответствует особенностям формирова-

ния указанных центров свечения, наблюдаемым экспериментально. Излучение в области 625 и 680 нм обусловлено центрами $(V_{Zn} D_{Zn})^-$ с $R = 4,01$ и $5,67$ Å. Как показано ранее эти полосы люминесценции действительно характерны для кристаллов, содержащих соактиваторы-элементы III группы. Показано, что полоса излучения с $\lambda_m = 780$ нм, наблюдаемая в кристаллах, содержащих доноры в концентрациях, превышающих 10^{19} см^{-3} , обусловлена хаотически распределенными донорно-акцепторными парами $(V_{Zn} D_{Zn})^-$ с $R \approx 16$ Å.

Анализ спектров излучения нейтральных донорно-акцепторных пар типа $(V_{Zn} D_{Zn})^X$ приводит к заключению о возможности идентификации излучения в области 560 нм центрами типа $(V_{Zn} D_{Zn})^X$. Величины R в таких центрах свечения определяются в интервале значений 8–16 Å. Последнее исключает возможность разделения полос, обусловленных парами с определенным значением R .

На основании полученных результатов предложена схема излучательных переходов в самоактивированных кристаллах $ZnSe$. Отмечается, что в исследуемом интервале температур самоактивированная люминесценция $ZnSe$ осуществляется в результате излучательной рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных центрах свечения.

Во втором разделе диссертации (V–VIII гл.) рассмотрены процессы излучательной рекомбинации в активированных кристаллах $ZnSe$.

В пятой главе обсуждаются наблюдаемые ранее закономерности активаторной люминесценции цинксulfидных фосфоров. Введение Cu , Ag , Au приводит к формированию двух типов полос свечения: коротковолновой и длинноволновой. Детально рассмотрены особенности спектров люминесценции и структура центров свечения в кристаллах ZnS и $ZnSe$, активированных медью.

Имеющиеся сведения о влиянии амфотерных примесей Sn и Pb на оптическое поглощение и люминесценцию $ZnSe$ не позволяют определить структуру соответствующих примесных дефектов и их роль в рекомбинационных процессах.

Рассмотрены механизмы влияния изовалентных примесей кислорода на фото- и термостимулированную люминесценцию ZnS . Отмечается возможность воздействия указанных примесей на состав собственных дефектов. Исследования люминесценции теллура в ZnS и CdS свидетельствуют о возможности образования изолированных бинарных примесных центров свечения. Вместе с тем, процессы образования изовалентных примесных центров как оптически активных дефектов в селе-

ниде цинка не изучены.

В соответствие с проведенным анализом данных по активаторной люминесценции цинксульфидных фосфоров сформулированы задачи исследования люминесценции активированных кристаллов $ZnSe$.

В шестой главе рассмотрена люминесценция кристаллов $ZnSe$, активированных элементами I и У групп, а также образцов, содержащих указанные акцепторы и соактиваторы (Al)

Показано, что введение активаторов приводит к формированию в спектрах люминесценции коротковолновых ($\lambda_m = 530-560$ нм) и длинноволновых ($\lambda_m = 635-670$ нм) полос свечения. По мере увеличения длительности отжига кристаллов в расплаве, содержащем акцепторы и алюминий, интенсивность излучения в красной области спектра увеличивается и соответствующая полоса расширяется в длинноволновую область.

Рассмотрено влияние условий возбуждения люминесценции (интенсивность и длина волны возбуждающего света, температура) на спектры активаторного свечения $ZnSe$. Полученные результаты свидетельствуют о неэлементарности широких полос активаторной люминесценции, локализованных в красно-оранжевой и ближней инфракрасной областях спектра. В соответствии с этим, проведено разложение указанных полос на составляющие по методике Аленцева-Фока. Полученные данные свидетельствуют о том, что в спектрах длинноволнового свечения присутствуют элементарные полосы, обусловленные как вводимыми активаторами, так и центрами самоактивированного свечения (собственными дефектами). Последние обладают полушириной 0,17-0,19 эВ и расположены в области 580 и 625 нм. Полосы, обусловленные собственными дефектами, проявляются и в инфракрасной области спектра активированных кристаллов (980 нм).

В связи с тем, что полосы активаторной люминесценции $ZnSe$ имеют сложную структуру, вопрос о природе центров свечения рассмотрен для каждой из выделенных элементарных компонент люминесценции. При этом учитывались следующие свойства элементарных полос. 1. Полосы свечения, связанные с определенным активатором, характеризуются одинаковой полушириной. 2. Характер температурных зависимостей положения максимумов и полуширины всех активаторных полос свечения аналогичен. 3. Введение соактиваторов алюминия приводит к разгоранию люминесценции в красно-оранжевой и ближней инфракрасной областях спектра и уменьшению удельного веса зеленого свечения. Последнее свидетельствует об участии соактиваторов в процессах из-

лучательной рекомбинации, приводящих к длинноволновой люминесценции.

С учетом полученных результатов, а также имеющихся в литературе данных рассмотрена возможность идентификации элементарных полос активаторной люминесценции посредством ассоциативных донорно-акцепторных пар. При этом энергия излучения на донорно-акцепторных парах описывалась соотношением (I). С учетом предложенной структуры центров длинноволнового активаторного свечения определены положения энергетических уровней соответствующих дефектов. Для этого по известным значениям $h\nu_m$ и $E_{1/2}$ осуществлялся расчет величины смещения Франка-Кондона (Δ), а затем определялись энергии активации изолированных ($A_{Zn,Se}^-$ и $A_{Zn,Se}^{-2}$) и ассоциативных центров свечения (табл. 2).

Таблица 2. Энергетический спектр дефектов в активированных кристаллах селенида цинка.

Тип активатора	Δ , эВ	E_a^0 , эВ	E_{ai} , эВ				E_a , эВ
			$(A_{Zn} D_{Zn})^-$				
		A_{Zn}^{-2}	$R_i, \text{Å}$				A_{Zn}^-
			4,01 ! 5,67 ! 6,94 ! 15				
Cu	0,18	1,03	0,63	0,75	0,92	0,26	
Ag	0,10	1,17	0,77	0,89	0,94	1,06	0,34
Au	0,09	1,27	0,88	0,99	1,05	1,16	0,40
		A_{Se}^{-2}	$(A_{Se} D_{Zn})^-$				A_{Se}^-
			$R_i, \text{Å}$				
			2,44 ! 4,71 ! 6,18				
P	0,16	1,36	0,69	1,00	1,08	0,37	
Sb, Bi	0,10	1,40	0,75	1,06	1,14	0,43	

Полученные данные использованы для идентификации природы центров коротковолновой люминесценции в области 530-560 нм. Установлено, что зеленое излучение в кристаллах $ZnSe:Cu$ и $ZnSe:Ag$, в зависимости от условий возбуждения, может быть обусловлено как однозарядными акцепторными центрами примесей, так и ассоциативными дефектами $(A_{Zn} A_i)^-$. Последние оказываются существенными при высоких концентрациях активаторов. В кристаллах, активированных

а также атомами элементов У группы, зеленое излучение обусловлено однозарядными акцепторными центрами соответствующих примесей.

Для выяснения механизмов возбуждения люминесценции, обусловленной активаторами-элементами I и У групп проведен анализ спектров возбуждения люминесценции, фотопроводимости и оптического поглощения. Установлена определяющая роль процессов возбуждения активаторной люминесценции, осуществляющихся в результате прямой ионизации ассоциативных центров $(V_{Zn}D)^-$ и $(AD_{Zn})^-$ с минимальными расстояниями между донорами и акцепторами. Соответствующие этим центрам полосы обнаружены как в спектрах возбуждения люминесценции, так и в спектрах оптического поглощения исследуемых кристаллов.

В седьмой главе рассмотрено влияние примесей олова и свинца на электрофизические, оптические и люминесцентные свойства селенида цинка. Введение олова (свинца) осуществлялось путем отжига кристаллов в расплавах соответствующих металлов при 1073 К в течение 5-72 ч.

Для определения концентрации электронов (n) и их подвижности (μ) проводились измерения э.д.с. Холла. Удельное сопротивление исследуемых кристаллов определялось четырехзондовым методом Вандер-Пау. На основании полученных зависимостей $n(T)$ определены величины энергий активации доноров (E_d), а также концентрации доноров (N_d) и акцепторов (N_a). Соответствующие расчеты основаны на применении уравнений электронейтральности для электронного полупроводника, содержащего простые донорные и акцепторные центры в приближении однодолинной модели:

$$\frac{n(n + N_d)}{N_d - N_a - n} = \frac{2}{g} \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (2)$$

где g - фактор вырождения, равный 2; m_n - эффективная масса электрона, равная в $ZnSe$ $0,17m_0$.

Зависимости электрофизических параметров $ZnSe$ от длительности отжига кристаллов (Δt) в расплаве олова (свинца) показаны в табл. 3. Для сравнения, здесь же представлены соответствующие данные для $ZnSe:Zn$. Характерно, что по мере увеличения Δt в кристаллах $ZnSe:Sn, Pb$ наблюдается примерно одинаковый рост концентрации доноров и акцепторов. Показано, что уменьшение величины E_d по мере увеличения длительности отжига кристаллов в расплаве олова (свинца) обусловлено проявлением кулоновского взаимодействия свободных электронов с ионами примесей.

Таблица 3. Электрофизические параметры $ZnSe : Sn, Pb$.
 (* - величины, определенные при 300 К)

Тип кристалла	$ZnSe : Sn$				$ZnSe : Pb$			$ZnSe : Zn$
	5	10	20	40	10	40	72	72
Δt , ч	5	10	20	40	10	40	72	72
ρ^* Ом см	23,5	9,5	5,3	2,3	5,5	1,1	1,6	0,5
μ^* см ² /В с	190	200	210	150	165	275	165	500
E_d мэВ	22	19	17	11	19	10	3,5	2,0
N_d 10^{16} см ⁻³	1,1	1,8	2,5	5,3	2,1	6,8	15	1,2
К	0,94	0,91	0,89	0,86	0,89	0,88	0,94	0,45

Экспериментально обнаружено существование в кристаллах $ZnSe : Sn, Pb$ макроскопических образований примесей размером $1 \mu\text{м}$ отсутствующих в контрольных образцах $ZnSe : Zn$. Показано, что температурная зависимость подвижности электронов в $ZnSe : Sn, Pb$ может быть описана с учетом их рассеивания на оптических фононах, ионах примесей, макроскопических дефектах. Пренебрежение последним из указанных механизмов рассеивания приводит к существенным расхождениям рассчитанных и экспериментально измеренных зависимостей μ (Т).

В спектрах излучения краевой люминесценции $ZnSe : Sn, Pb$ при 63 К, помимо А-серии линий, характерной и для кристаллов $ZnSe : Zn$, обнаружена дополнительная В-серия линий, имеющих фоновую структуру. Установлено, что В-серия полос краевого излучения $ZnSe : Sn, Pb$ обусловлена формированием ассоциативных центров свечения ($Li_{Zn}Sn_{Zn}$).

Показано, что атомы олова (свинца) проявляют себя как активаторные примеси в процессах формирования центров свечения в области 590 нм. Центрами, ответственными за излучение в указанной области спектра, являются ассоциативные дефекты $(Sn_{Se}D_{Zn})^-$, $(Pb_{Se}D_{Zn})^-$ с минимальными расстояниями между донорами и акцепторами.

Исследования спектров оптического поглощения $ZnSe$, $ZnSe : Zn$ и $ZnSe : Sn, Pb$ свидетельствуют о заметном влиянии примесей

олова (свинца) на процессы поглощения света в полупроводнике. В частности, введение $\text{Sn} (\text{Pb})$ приводит к длинноволновому поглощению света с низкоэнергетическим порогом зависимости α^2 от $h\nu$ в области 2,726 эВ. Это поглощение связано с оптическими переходами электронов через мелкие уровни примесных дефектов $\text{Sn Zn}^+ (\text{Pb Zn}^+)$. В подтверждение этому, наклон линейного участка области длинноволнового поглощения увеличивается по мере повышения концентрации примесей в кристаллах. При этом, одновременно, наблюдается длинноволновое смещение края экситонного поглощения, обусловленное кулоновским взаимодействием ионов примеси.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности формирования примесных центров олова (свинца) как в катионных, так и в анионных узлах кристаллической решетки ZnSe .

В восьмой главе рассмотрено активирующее действие кислорода на люминесценцию селенида цинка. Исследованы спектры излучения кристаллов $\text{ZnSe} : \text{Al}$, подвергнутых ионной имплантации кислорода, азота и аргона. В дополнение к этому, рассмотрена люминесценция кристаллов ZnSe , $\text{ZnSe} : \text{Zn}$ и порошкообразных фосфоров, отожженных в среде, содержащей кислород.

Показано, что прогрев кристаллов ZnSe , $\text{ZnSe} : \text{Zn}$ на воздухе при температуре 570 К в течение 3 ч приводит к формированию полосы излучения в желто-зеленой области спектра. При аналогичной обработке спектр излучения кристаллов $\text{ZnSe} : \text{Al}$ оставался неизменным. Кристаллы $\text{ZnSe} : \text{Al}$, имплантированные кислородом, а затем прогретые на воздухе (570 К, 3ч) характеризовались полосами люминесценции в области 550 и 640 нм при 77 К. Первая из них обусловлена вводимыми активаторами и ее интенсивность зависит от концентрации кислорода в кристаллах. Вторая — обусловлена центрами самоактивированного свечения. Прогрев кристаллов ZnSe , $\text{ZnSe} : \text{Zn}$ на воздухе при 570 К в течение 1-6 ч также приводит к формированию центров свечения в области 550 нм. Характерно, что аналогичная термообработка кристаллов в гелии или в вакууме не вызывает излучения в желто-зеленой области спектра. Вместе с тем, показано, что прогрев кристаллов в атмосфере ионов кислорода существенно сокращает время образования центров свечения с $\lambda_m = 550$ нм. Во всех исследуемых образцах введение кислорода приводит к разгоранию свечения в области 550 нм испадку интенсивности люминесценции в области 585 нм, обусловленной центрами $(\text{V}_{\text{Zn}} \text{V}_{\text{Se}})^-$. Это является следствием замещения атомами кислорода вакансий селена.

Установлено, что при низких концентрациях кислорода ($[O] \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в спектре излучения $\text{ZnSe} : \text{O}$ присутствует дополнительная полоса свечения в области 495 нм. Соответствующие центры свечения могут быть обнаружены после предварительного стравливания приповерхностного слоя кристалла на толщину ~ 10 мкм.

Исследованы стационарные характеристики люминесценции в максимумах активаторных полос свечения (495 и 550 нм) кислорода в ZnSe . Энергии термической активации соответствующих центров составляют 0,13 и 0,27 эВ. Изменение интенсивности возбуждающего света в ~ 1000 раз не приводит к заметному спектральному смещению максимумов наблюдаемых полос свечения. Установлено, что активаторная люминесценция $\text{ZnSe} : \text{O}$ имеет рекомбинационную природу и осуществляется по схеме Ламбе-Клика.

На основании полученных данных сделано заключение о том, что излучение в области 495 и 550 нм обусловлено изолированными (O_{Se}) и бинарными ($\text{O}_{\text{Se}} \text{O}_{\text{Se}}$) центрами кислорода. Подобная интерпретация природы центров свечения в $\text{ZnS} : \text{Te}$ была предложена [7]. Максимальное расстояние между атомами кислорода в бинарных центрах составляет $\sim 60 \text{ \AA}$, что достигается при средних концентрациях примесей $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Экспериментально обнаружено, что при прогреве ($T=570 \text{ K}$) кристаллов $\text{ZnSe} : \text{O}$ или воздействии на них мощного светового излучения происходит преобразование изолированных центров O_{Se} в более устойчивые бинарные дефекты ($\text{O}_{\text{Se}} \text{O}_{\text{Se}}$). Эти процессы и обуславливают преимущественное образование центров желто-зеленой люминесценции в $\text{ZnSe} : \text{O}$.

Рассмотрено влияние кислорода на процессы возбуждения самоактивированной люминесценции селенида цинка. Показано, что подобно донорным примесям — элементам III группы и акцепторным примесям — элементам I и V групп, наличие кислорода в ZnSe расширяет спектр возбуждения самоактивированного излучения в длинноволновую область.

В третьем разделе работы (IX-X гл.) рассмотрена электролюминесценция светодиодов на основе селенида цинка.

В девятой главе кратко обсуждаются проблемы создания структур, излучающих в сине-голубой области спектра. Отмечается, что дальнейшее совершенствование светодиодов должно быть направлено на получение более низкоомных областей p — ZnSe . В связи с этим, целесообразно изучить возможности достижения дырочной проводимости в кристаллах ZnSe , контролируемой примесными акцепторными центра-

ми лития.

Описана методика получения кристаллов n -ZnSe, обладающих удельным сопротивлением 0,3–0,5 Ом см и подвижностью электронов $500 \text{ см}^2/\text{В}$ с при 300 К. Соответствующие кристаллы служили в качестве базовой области на которой в дальнейшем формировался слой p -ZnSe.

Формирование области дырочной проводимости осуществлялось в два этапа. Сначала на подложке n -ZnSe формировался компенсированный слой полупроводника. Затем осуществлялась инверсия типа проводимости посредством низкотемпературной равновесной диффузии лития в ранее компенсированную область структуры. Для получения компенсированного слоя полупроводника монокристаллические пластинки n -ZnSe подвергались отжигу в расплаве Zn–5 вес.% Sn при 1100 К в течение времени до 20 ч. При этом диффундирующие атомы олова залечивают вакансии селена, образуя акцепторные центры

Sn_{Se} , которым соответствуют глубокие энергетические уровни. Измерения вольт-емкостных характеристик (ВЕХ) областей $\text{ZnSe}:\text{Sn}$, Zn свидетельствуют о значительной компенсации проводимости в этих слоях со средней концентрацией электронов $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Введение лития в ранее компенсированную область структур осуществлялось при температуре ниже критической в течение 20–60 мин. Измерениями термо-э.д.с. установлена дырочная проводимость области $\text{ZnSe}:\text{Li}$ (p -ZnSe) и определена концентрация дырок $\sim 10^{12}$ – 10^{13} см^{-3} . Среднее значение подвижности дырок составляет $20 \text{ см}^2/\text{В}$ с. Температурная зависимость электропроводности области p -ZnSe характеризуется энергией активации $\sim 120 \text{ мэВ}$, что подтверждает присутствие электрически активных центров Li_{Zn} , определяющих дырочную проводимость p -ZnSe.

Следует отметить, что при легировании кристаллов n -ZnSe литием при $T < T_{\text{кр}}$ без предварительной компенсации электронной проводимости образующаяся область $\text{ZnSe}:\text{Li}$ не меняет тип проводимости, а оказывается лишь более высокоомной. Это связано с недостаточной концентрацией акцепторных центров (лития), вводимых в кристаллы в условиях низкотемпературной диффузии. Вместе с тем, высокотемпературная диффузия лития ($T > T_{\text{кр}}$) в кристаллы n -ZnSe также не приводит к инверсии типа проводимости, поскольку наряду с акцепторными центрами Li_{Zn} в кристаллах будут образовываться компенсирующие их заряд доноры Li_{I} .

Исследования ВЕХ полученных структур позволили определить кон-

центрацию нескомпенсированных дефектов (акцепторов Li_{Zn}) в высокоомной области, равную $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что соответствует оценкам концентрации свободных дырок в p - $ZnSe$, а также величину контактной разности потенциалов $\varphi_0 = 2 \text{ В}$.

Рассмотрены вольт-амперные характеристики исследуемых структур и определены механизмы протекания тока. В частности, установлено, что при $U \leq I \text{ В}$, вольт-амперная характеристика описывается соотношением, вытекающим из теории, учитывающей процессы генерации и рекомбинации носителей тока в области пространственного заряда:

$j \sim \exp(eU/nkT)$, где n оказывается близким к 2. Последнее свидетельствует об определяющей роли рекомбинационной составляющей тока, протекающего через структуру. При $I \text{ В} < U < \varphi_0$ наблюдается менее резкий экспоненциальный рост тока, так как при плотностях тока больших 10^{-5} А/см^2 концентрация электронов, поступающих из p -области, оказывается сравнимой с концентрацией равновесных дырок в p -области. При $U > \varphi_0$, когда наблюдается электролюминесценция, определяющим в процессе прохождения тока является дрейф инжектированных электронов и дырок в p - $ZnSe$.

При прямом смещении полученных светодиодов напряжением 2-7 В наблюдается электролюминесценция в области 464 нм (300 К). Зависимость яркости свечения от плотности тока, протекающего в структуре, свидетельствует о инжекционном механизме возбуждения электролюминесценции. Начальный участок этой зависимости обусловлен преимущественно монополярной инжекцией электронов в p - $ZnSe$. При больших плотностях тока ($j > 10^{-1} \text{ А/см}^2$) реализуется двойная инжекция носителей тока, приводящая к эффективной электролюминесценции в p -области структуры.

Квантовый выход излучения светодиодов при 300 К составил 0,1%, а яркость свечения - 100 нт. Рассмотрена также кинетика разгорания и затухания электролюминесценции в режиме ее возбуждения П-образными импульсами напряжения. Установлено, что длительность разгорания электролюминесценции ($\sim 10^{-4} \text{ с}$) значительно превосходит соответствующую величину при фотовозбуждении. При выключении электрического поля спад яркости свечения происходит по экспоненциальному закону, что свидетельствует о линейной кинетике затухания люминесценции.

В десятой главе рассмотрены характеристики люминесценции све-

тодиодов. В спектре люминесценции исследуемых структур при 300 К наблюдается единственная полоса излучения с $\lambda_m = 464$ нм. При понижении температуры до 27 К наблюдается смещение максимума этой полосы в коротковолновую область, а также образование серии линий излучения, имеющих эквидистантную структуру. Температурное смещение максимума полосы коротковолновой краевой люминесценции (ККЛ) обусловлено соответствующим изменением ширины запрещенной зоны полупроводника. Длинноволновая краевая люминесценция (ДКЛ) при 77 К представлена серией линий в интервале 455–470 нм, обусловленных присутствием в кристаллах примесей лития, локализующихся в узлах цинка. В подтверждение этому, исследование температурной зависимости интенсивности люминесценции с $\lambda_m = 459$ нм (бесфононная линия) приводит к значению энергии активации $113-115$ мэВ, что соответствует глубине залегания акцепторных центров Li_{Zn}^- . Локализация линий ДКЛ с $\lambda_m = 459, 464, 469$ нм свидетельствует о том, что вторая и третья из них обусловлены излучательными переходами с испусканием одного и двух фононов, соответственно. Помимо отмеченных линий, в спектре ДКЛ выделяется излучение с $\lambda_m = 461,5$ нм. Соответствующая линия краевой люминесценции обусловлена проявлением донорных дефектов Sn_{Zn}^+ .

Для выяснения влияния состава излучающих структур на их спектр электролюминесценции, рассмотрены некоторые характеристики излучения структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структур), полученных нами на основе $n-ZnSe$. В качестве диэлектрика использовался слой SiO_2 , который наносился на очищенную поверхность кристалла $n-ZnSe$ методом реактивного распыления пластины кремния в газовом разряде, содержащем равное количество аргона и кислорода. Толщина диэлектрического слоя составляла ~ 5 мкм. Люминесцентное излучение наблюдалось через полупрозрачный слой золота, выполняющий роль контакта на слое SiO_2 . Излучение структур наблюдалось при их прямом смещении напряжением $U > 2$ В. Спектры краевой люминесценции МДП-структур и $p-p$ -переходов практически идентичны. В спектре ДКЛ МДП-структур отсутствует линия с $\lambda_m = 461,5$ нм, что подтверждает предположение о связи этого излучения с центрами Sn_{Zn}^+ (кристаллы $n-ZnSe$ не содержали преднамеренно введенных примесей олова). Установлено, что наиболее существенным является различие в спектрах длинноволновой люминесценции ($\lambda > 500$ нм) МДП-структур и $p-p$ -переходов. В частности, в спектре электролюминес-

ценции МДП-структур наблюдалась широкая полоса самоактивированного свечения с $\lambda_m = 625$ нм, обусловленная собственными дефектами. Вместе с тем, в спектрах излучения исследуемых р-п-переходов указанная полоса свечения не наблюдалась.

Установлено соответствие спектров фотолюминесценции р-ZnSe и электролюминесценции светодиодов. Это является дополнительным свидетельством того, что процессы излучательной рекомбинации осуществляются в р-области исследуемых структур.

Температурные зависимости интенсивности фотолюминесценции в максимуме ККЛ указывают на наличие двух областей тушения с энергиями активации 20 и 4-8 мэВ, свидетельствующих о процессах безизлучательного распада экситонов, находящихся в состояниях с квантовым числом $n = 1, 2$.

Установлено, что при повышении плотности тока при электролюминесценции или интенсивности возбуждающего света при фотолюминесценции наблюдается уширение полосы ККЛ и ее смещение в длинноволновую область. Последнее объясняется появлением дополнительной полосы, связанной с излучательной рекомбинацией экситонов, испытывающих неупругие взаимодействия с электронами. В подтверждение этому низкоэнергетический край полосы ККЛ при 77 и 300 К описывается экспоненциальной функцией, а наклон соответствующего участка, представленного в координатах $\ln J + h\nu$, уменьшается по мере повышения интенсивности возбуждающего света. Вместе с тем, расчет спектров экситонной люминесценции и их сравнение с экспериментальными результатами свидетельствует о том, что голубое излучение светодиодов при 300 К обусловлено излучательной рекомбинацией свободных экситонов, сопровождающейся испусканием фонона.

Таким образом, наблюдаемая ККЛ светодиодов обусловлена процессами излучательной аннигиляции экситонов, взаимодействующих с продольными оптическими фононами (область больших энергий излучения) и свободными электронами (низкоэнергетический край спектра).

В заключении дана краткая характеристика основных положений диссертации. Отмечается, что результатом проведения настоящей работы явилось формирование единых представлений о процессах излучательной рекомбинации в монокристаллах селенида цинка и природе соответствующих центров свечения, а также выяснение возможностей контролируемого управления составом собственных и примесных дефектов и разработка методики получения светоизлучающих структур на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Люминесценция собственных дефектов в монокристаллах селенида цинка характеризуется полосами свечения в области 535, 580, 850, 920 и 980 нм, обусловленными образованием в кристаллах вакансий цинка. Излучение с $\lambda_m = 535$ и 850 нм осуществляется в результате рекомбинации свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных центрах V_{Zn}^{\times} и V_{Zn}^{-2} , соответственно. Свечение в области 920 и 980 нм связано с переходами дырок, происходящими в пределах центров V_{Zn}^{-2} .

2. Спектральный состав излучения самоактивированных кристаллов селенида цинка определяется количеством введенных примесей-соактиваторов, условиями отжига в расплаве металлов и их последующего охлаждения. При умеренных концентрациях соактиваторов (до $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$) в кристаллах $ZnSe:D$ образуются центры желто-зеленой и красно-оранжевой люминесценции. Дальнейшее увеличение концентрации соактиваторов приводит к преимущественному образованию центров свечения в красно-оранжевой и ближней инфракрасной областях спектра.

3. Расчет концентраций равновесных дефектов, формирующихся в кристаллах в процессе их отжига в расплаве металла-соактиватора, приводит к следующим выводам. В условиях, когда диффузия доноров осуществляется по катионным вакансиям, основными дефектами, определяющими электропроводность и люминесценцию $ZnSe:D$, являются вакансии цинка (V_{Zn}^{\times} , V_{Zn}^{-2}), ионы вводимых примесей (D_{Zn}^{+}), ассоциативные дефекты ($(V_{Zn}D_{Zn})^{\times}$, $(V_{Zn}D_{Zn})^{-}$). Эти результаты характерны для кристаллов, легированных индием и галлием. В условиях, когда диффузия доноров осуществляется по схеме замещения атомов цинка, компенсация заряда вводимых примесей осуществляется свободными электронами, что обуславливает высокую проводимость кристаллов, отожженных в расплаве цинка, содержащем алюминий в количестве, не превышающем 0,5 мол.%.

4. Исследования спектров люминесценции при различных условиях возбуждения свидетельствуют о неэлементарности широких полос свечения самоактивированных кристаллов. В соответствующих спектрах излучения выделены элементарные полосы с $\lambda_m = 535, 560, 580, 625$,

675,780 и 850 нм при 77 К.

5. Установлена природа центров свечения в самоактивированных кристаллах селенида цинка. Излучение в области 560 нм обусловлено нейтральными ассоциативными центрами $(V_{Zn} D_{Zn})^*$, в которых значения R определены в интервале 8-16 Å. Люминесценция с $\lambda_m = 580$ нм связана с ближайше расположенными ($R = 2,47$ Å) ассоциативными центрами $(V_{Zn} D_{Se})^-$, в которых донорами могут быть как неконтролируемые примеси элементов VII группы, так и собственные дефекты - вакансии селена. Излучение в области 625,675,780 нм обусловлено ассоциативными центрами свечения $(V_{Zn} D_{Zn})^-$ с расстояниями между донорами и акцепторами, равными 4,01; 5,67 и 16 Å. Последняя из указанных полос обусловлена донорно-акцепторными парами, образованными в результате их хаотического распределения и характерна лишь для высоколегированных кристаллов.

6. Введение примесей - элементов I и У групп в кристаллы селенида цинка приводит к формированию в спектрах люминесценции коротковолновых ($\lambda_m = 530-560$ нм) и длинноволновых ($\lambda_m = 635 - 670$ нм) полос активаторного излучения. Широкие спектры длинноволновой люминесценции образованы сложением ряда элементарных полос, обусловленных ассоциативными донорно-акцепторными центрами свечения.

7. Спектр длинноволновой люминесценции кристаллов, активированных атомами элементов I и У групп, определяется, в основном, ближайше расположенными донорно-акцепторными центрами свечения. Удельный вес более отстоящих пар может быть увеличен при одновременном легировании кристаллов активаторами и соактиваторами.

8. Коротковолновая полоса активаторной люминесценции меди и серебра, в зависимости от условий формирования дефектов, может быть обусловлена как однозарядными центрами примесей, так и ассоциативными дефектами типа $(A_{Zn} A_i)^-$. Указанная полоса свечения в кристаллах, активированных золотом, а также атомами элементов У группы, обусловлена однозарядными акцепторными центрами соответствующих примесей.

9. В условиях отжига кристаллов в расплаве олова (свинца) происходит формирование примесных дефектов как в катионной, так и в анионной решетке селенида цинка. Установлено существование доноров Sn_{Zn}^+ , Pb_{Zn}^+ с энергией активации ~ 20 мэВ при концентрациях примесей $\sim 10^{16}$ см⁻³. Указанные центры обеспечивают высокую

проводимость кристаллов $ZnSe:Sn(Pb)$, входят в состав ассоциативных центров краевой люминесценции (В - серия линий излучения), а также обуславливают длинноволновое поглощение света (С-область спектра поглощения). Формирование примесных центров в анионных узлах кристаллической решетки полупроводника проявляется в люминесценции с $\lambda_m = 590$ нм, обусловленной ассоциативными дефектами $(Sn_{Se}D_{Zn})^-$, $(Pb_{Se}D_{Zn})^-$. Образующиеся дефекты Sn_{Se} , Pb_{Zn} являются глубокими акцепторами и приводят к значительной компенсации проводимости кристаллов $ZnSe:Sn(Pb)$.

10. Введение кислорода в селенид цинка приводит к изменению состава собственных дефектов и формированию двух полос рекомбинационной люминесценции с $\lambda_m = 495$ и 550 нм, обусловленных образованием изолированных (O_{Se}) и бинарных $(O_{Se}O_{Se})$ центров свечения.

11. Определены условия формирования центров самоактивированной и активаторной люминесценции селенида цинка и их энергетический спектр. Энергетический спектр двухзарядных акцепторов, входящих в состав ассоциативных центров свечения, ограничен интервалом значений $(E_v \div I, 03 \text{ эВ}) \div (E_v \div I, 4 \text{ эВ})$. Показано, что рекомбинационная люминесценция в кристаллах $ZnSe$ осуществляется, в основном, по схеме Шена-Клазенса. Исключение составляет люминесценция кислорода, обусловленная излучательной рекомбинацией, осуществляющейся по схеме Ламбе-Клика.

12. Возбуждение самоактивированной и активаторной люминесценции осуществляется в результате поглощения квантов света кристаллической решеткой полупроводника, прямой ионизации центров свечения, оптической ионизации доноров, сопровождающейся тепловыми переходами электронов в зону проводимости. Перенос энергии между центрами свечения осуществляется посредством перелокализации дырок.

13. Разработана методика инверсии типа проводимости в кристаллах селенида цинка, состоящая в предварительной компенсации проводимости в слое контролируемой толщины и последующим формированием в нем р-области путем низкотемпературной ($T < T_{кр.}$) диффузии лития. Дырочная проводимость р- $ZnSe$ определяется акцепторными центрами Li_{Zn} .

14. Получены светодиоды, излучающие в сине-голубой области спектра при напряжениях прямого смещения 2 - 7 В. Внешний кванто-

вый выход электролюминесценции составил $\sim 0,1\%$ при 300 К. Возбуждение эффективной электролюминесценции осуществляется посредством двойной инжекции носителей тока в р-область структуры.

15. Электролюминесценция светодиодов, наблюдаемая в области 464 нм при 300 К, обусловлена излучением экситонов, взаимодействующих со свободными электронами и продольными оптическими фононами. При 77 К в процессах излучательной рекомбинации принимают участие экситоны с $n = 1, 2$.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Ваксман Ю.Ф., Малушин Н.В., Скобеева В.М., Агилера Моралес С., Сердюк В.В. Влияние отжига в жидком цинке на спектр фотолюминесценции монокристаллов $ZnSe$ // Ж. прикл. спектроскопии. - 1974. - Т. 21, №2. - С. 342-344.
2. Ваксман Ю.Ф., Малушин Н.В., Сердюк В.В. Природа центров самоактивированной люминесценции монокристаллов селенида цинка // Сб. Физика, химия и технические применения полупроводников A_2B_6 . - Киев; Наукова думка. - 1976. - С. 43.
3. Ваксман Ю.Ф., Малушин Н.В., Сердюк В.В. Исследование спектров фотолюминесценции монокристаллов , легированных алюминием // Ж. прикл. спектроскопии. - 1976. - Т. 25, №5. - С. 832-835.
4. Корнева Н.Н., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Механизмы возбуждения самоактивированной фотолюминесценции монокристаллов селенида цинка // Ж. прикл. спектроскопии. - 1980. - Т. 32, №2. - С. 294-298.
5. Ваксман Ю.Ф., Малушин Н.В., Сердюк В.В. О природе центров красной люминесценции монокристаллов селенида цинка // Сб. Оптические исследования полупроводников. - Свердловск: УНЦ АН СССР. - 1980. - С. 105-106.
6. Корнева Н.Н., Кривунченко В.А., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Люминесценция и фотопроводимость монокристаллов селенида цинка, легированных медью // Ж. прикл. спектроскопии. - 1980. - Т. 33, №4. - С. 661-667.
7. Ваксман Ю.Ф., Корнева Н.Н., Сердюк В.В. О влиянии примесей висмута и сурьмы на спектры фотолюминесценции монокристаллов селенида цинка // Ж. прикл. спектроскопии. - 1981. - Т. 34, №5. - С. 843-846.

8. Ваксман Ю.Ф., Корнева Н.Н., Сердюк В.В. Исследование спектров фотолюминесценции монокристаллов селенида цинка, легированных золотом // Ж. прикл. спектроскопии. - 1981. - Т. 35, №1. - С. 67-70.
9. Сердюк В.В., Корнева Н.Н., Пуртов Ю.Н., Ваксман Ю.Ф. Механизмы возбуждения люминесценции марганца в полупроводниках группы A_2B_6 // Сб. Физика, и технические применения полупроводников A_2B_6 . - Вильнюс: ВГУ. - 1983. - Т. I. - С. 108-109.
10. Сердюк В.В., Насер Исмаил Азиз, Ваксман Ю.Ф. Излучательная рекомбинация в монокристаллах селенида цинка, подвергнутых ионной имплантации кислорода // Сб. Радиационная физика полупроводников и родственных материалов. - Ташкент: ФАН. - 1984. - С. 165.
11. Насер Исмаил Азиз, Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Люминесценция монокристаллов селенида цинка, имплантированных кислородом // Ж. прикл. спектроскопии. - 1985. - Т. 42, №4. - С. 659-662.
12. Сердюк В.В., Зубрицкий С.В., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Исследование влияния примесей олова и свинца на оптические свойства и люминесценцию монокристаллов селенида цинка // Сб. Физика и технология широкозонных полупроводников. - Махачкала: ДГУ. - 1986. - С. 132-133.
13. Зубрицкий С.В., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Фотолюминесценция монокристаллов селенида цинка, легированных оловом // Ж. прикл. спектроскопии. - 1986. - Т. 45, №6. - С. 857-859.
14. Сердюк В.В., Зубрицкий С.В., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Исследование длинноволновой люминесценции монокристаллов, легированных оловом и алюминием // Фотоэлектроника. - 1987. - №1. - С. 49-53.
15. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников // Киев-Одесса: Выща школа, 1988. - 200С.
16. Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В., Зубрицкий С.В., Пуртов Ю.Н., Родригес Хуан Ф. Определение собственных и примесных дефектов в монокристаллах селенида цинка люминесцентным методом // Высокочистые вещества. - 1988. - №6. - С. 203-205.
17. Зубрицкий С.В., Пуртов Ю.Н., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Исследование спектров поглощения монокристаллов селенида цинка, легированных свинцом и оловом // Ж. прикл. спектроскопии. - 1988. - Т. 49, №5. - С. 849-851.

18. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф., Зубрицкий С.В., Хуан Ф. Родригес, Пуртов Ю.Н. Излучательная рекомбинация монокристаллов $ZnSe$, активированных элементами IV группы // Фотоэлектроника. - 1988. - №2. - С. 98-103.
19. Зубрицкий С.В., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Электропроводность монокристаллов $ZnSe$, легированных оловом и свинцом // Фотоэлектроника. - 1991. - №4. - С. 63-68.
20. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф., Краснов А.Н. Определение состава равновесных дефектов в монокристаллах $ZnSe:Jn$ // Сб. Материаловедение халькогенидных полупроводников. - Черновцы: ЧГУ. - 1991. - Т. I. - С. 50.
21. Ваксман Ю.Ф., Краснов А.Н., Родригес Хуан Ф., Сердюк В.В. Расчет концентраций равновесных дефектов в монокристаллах $ZnSe$, отожженных в расплаве индия // Фотоэлектроника. - 1992. - №5. - С. 18-29.
22. Пуртов Ю.Н., Ваксман Ю.Ф., Сердюк В.В. Светодиоды на основе селенида цинка, излучающие в голубой области спектра // Фотоэлектроника. - 1992. - №5. - С. 79-84.
23. Краснов А.Н., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Получение дырочной проводимости в монокристаллах селенида цинка // Физ. и техн. полупроводников. - 1992. - Т. 26, №6. - С. 1151-1152.
24. Краснов А.Н., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Дырочная проводимость в монокристаллах селенида цинка с избытком металлоида // Письма в ЖТФ. - 1992. - Т. 18, №12. - С. 1-6.
25. Краснов А.Н., Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Особенности введения лития в монокристаллы селенида цинка // Письма в ЖТФ. - 1992. - Т. 18, №14. - С. 14-18.
26. Ваксман Ю.Ф., Краснов А.Н., Пуртов Ю.Н. Определение коэффициента диффузии индия в монокристаллах селенида цинка // Письма в ЖТФ. - 1992. - Т. 18, №16. - С. 29-33.
27. Краснов А.Н., Ваксман Ю.Ф., Пуртов Ю.Н. Электрические свойства монокристаллов p- $ZnSe$ // Физ. и техн. полупроводников. - 1992. - Т. 26, №11. - С. 2001-2003.
28. Serdyuk V. V., Korneva N. N., Vaksman Yu. F. Studies of long-wave luminescence of zinc selenide monocrystals // Phys. Stat. Sol. (a). - 1985. - V. 91, N. 1. - P. 173-183.

29. Serdyuk V.V., Vaksman Yu.F., Purtov Yu.N. Blue Emission of Light-Emitting ZnSe Diodes // Fourth Internat. Conf. on II - VI Compounds, Berlin.-1989.-P.286.
30. Krasnov A.N., Vaksman Yu.F., Purtov Yu.N. P-Type Conductivity in ZnSe // J. Cryst. Growth.-1992.-V.123, N.3/4.-P.594-596.
31. Krasnov A.N., Purtov Yu.N., Vaksman Yu.F., Serdyuk V.V. ZnSe Blue-Light-Emitting Diode // J. Cryst. Growth.- 1992.- V.125, N.1/2.-P.373-374.

Цитируемая литература

1. Фок М.В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева // Тр. ФИАН СССР.-1972.- Т.59.-С.3-24.
2. Сердюк Н.В. Люминесценция селенида цинка с собственно-дефектной дырочной проводимостью и структур на его основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.-М.: 1984.- 132С.
3. Шейнкман М.К., Любченко А.В. Два параллельных механизма захвата носителей на один рекомбинационный центр // Докл. АН СССР.- 1966.-Т.167.-С.795-798.
4. Bjerkeland H., Holwech J. Diffusion and optical properties of group III impurities in ZnSe // Physica Norvegica.- 1972.- V.6, N3/4.-P.139-145.
5. Копылов А.А., Пихтин А.Н. Форма спектров поглощения и люминесценции на глубоких центрах в полупроводниках (кислород в фосфиде галлия) // Физ. и техн. полупроводников.-1974.-Т.8, №12.- С.2398-2404.
6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров.- М.: Высшая школа. 1982.-376С.
7. Bryant F.J., Standte D.M., Jellery P.R. Luminescence of isoelectronic traps in lasser-annealed, tellurium-doped zinc sulfide // Solid State Commun.- 1981.-V.37.-P.625-627.

Иванов

Подписано к печати 23.04.93 г. Формат 60 х 80/16. Бумага
типографская № 2. Усл.печ.листов 2,0. Уч.-изд. листов 2,1. Тираж 100
экз.

Лаборатория копировально-множительной техники Одесского
государственного университета

г.Одесса, ул.Петра Великого,2

29. Kargin V. V., Kabanov V. S., Parlov Yu. S. High-Resolution Light-Scattering Study of Polystyrene // Fourth International Symposium, Berlin, 1969, p. 186.

30. Kargin V. V., Kabanov V. S., Parlov Yu. S. P-Type Conductivity in Polystyrene // J. Appl. Phys., 1972, v. 43, no. 1, p. 598-599.

31. Kargin V. V., Parlov Yu. S., Kabanov V. S., Gerasimov V. V. High-Resolution Light-Scattering Study of Polystyrene // J. Appl. Phys., 1972, v. 43, no. 1, p. 575-576.

ИЗВЕЩАНИЕ

1. Сох М. В. Исследование спектров рассеяния на тонких пластинах при помощи усовершенствованного метода Ламонта // Тр. ВИАВ СССР, 1972, т. 59, с. 3-24.

2. Сох М. В. Изменения в спектре рассеяния при деформации полимерной пленки // Докл. АН СССР, 1964, т. 164, с. 138-139.

3. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

4. Bjerkedal T., Haveland A. Diffraction of light by thin plates // Phys. Rev., 1947, v. 71, no. 2, p. 241-242.

5. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

6. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

7. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

8. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

9. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

10. Сох М. В., Лавров А. В. Дифракция света на тонких пластинах // Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 78-79.

[Handwritten signature]

Подписано к печати 23.04.93 г. Формат 60 x 80/16. Бумага
типографская № 2 Услпечлистов 2,0. Уч.-изд. листов 2,1. Тираж 100
экз.

Лаборатория копировально-множительной техники Одесского
государственного университета

г.Одесса, ул.Петра Великого,2

464756

18 27 421
AB 27.421

Информация о проекте 23.04.21 в докладе 60 в 2018 году
таможенники № 11 в Калининском 21-24-кв. участ. № 123456

Информация о проекте 23.04.21 в докладе 60 в 2018 году
таможенники № 11 в Калининском 21-24-кв. участ. № 123456

Информация о проекте 23.04.21 в докладе 60 в 2018 году