

Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра

© П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Rodnyi@physics.spbstu.ru

Поступила в редакцию 24.05.2018 г.

Рассмотрены существующие модели люминесценции оксида цинка в видимой области спектра, проведен сравнительный анализ этих моделей. Эксперименты проведены на керамиках, полученных из исходного порошка ZnO, и порошков, отожженных в вакууме (ZnO-vac) и в воздухе (ZnO-air). Исследованы следующие характеристики люминесценции керамик: спектры излучения и возбуждения, кинетика и температурная стабильность. Для керамик ZnO-vac характерно излучение в зеленой области спектра, а центрами излучения служат нейтральные вакансии кислорода. Излучение керамики ZnO-air смещено в красную область спектра, и оно предположительно связано с остаточной примесью лития. Керамики различаются по спектрам возбуждения люминесценции, временным характеристикам и по температурной стабильности люминесценции.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18

Введение

Оксид цинка (ZnO) как полупроводник с большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 3.37$ eV) обладает превосходными оптическими и люминесцентными свойствами. Он находит применение в качестве люминофоров, сцинтилляторов, прозрачных контактов, варисторов и др. Имеется ряд обзоров, в которых описаны структурные, оптические и люминесцентные характеристики ZnO [1–3]. В многообразных формах ZnO (монокристаллы, тонкие пленки и нити, нанокристаллы, иглы и так далее), как правило, регистрируются две полосы излучения: коротковолновая вблизи края поглощения кристалла, т.е. краевая люминесценция, и широкая длинноволновая полоса, максимум которой попадает в зеленую часть спектра — так называемая зеленая люминесценция (ЗЛ). При определенных условиях в оксиде цинка регистрируется также желтая (ЖЛ) и красная люминесценция (КЛ) [1,3]. Краевая люминесценция с максимумом при 3.35 eV и временем спада ~ 0.7 ns имеет экситонную природу. Характеристики излучения различного типа экситонов в ZnO подробно изучены [4,5].

Природа люминесценции в видимой области спектра и, в частности, ЗЛ, несмотря на огромное число исследований, до сих пор остается предметом обсуждений. С учетом этого обстоятельства в настоящей работе вначале рассмотрены известные физические механизмы и точечные дефекты, ответственные за люминесценцию ZnO, а затем представлены полученные экспериментальные данные, которые позволяют развить подход к пониманию природы люминесценции в керамиках ZnO.

Физические механизмы и точечные дефекты, ответственные за люминесценцию ZnO

В ранних работах центрами, ответственными за ЗЛ, считались ионы Cu^{2+} [6,7]. Последующие эксперименты

показали отсутствие корреляции между концентрацией ионов меди и интенсивностью ЗЛ [8,9]. В дальнейшем в роли центра люминесценции рассматривались два собственных точечных дефекта: вакансия цинка V_{Zn} , основной уровень которой расположен на 0.8 eV выше потолка валентной зоны [10], и вакансия кислорода V_{O} [11]. В частности, в отожженных в атмосфере кислорода кристаллах ZnO центрами люминесценции являются вакансии цинка [12]. Рассмотрен также процесс электронных переходов между мелкими донорами и вакансиями цинка V_{Zn} [13,14].

В [4] обнаружено, что кристаллы ZnO, выращенные гидротермальным методом, обладают высокой интенсивностью ЗЛ и низкой интенсивностью краевой люминесценции, а в кристаллах, полученных из расплава, — противоположная ситуация (интенсивность ЗЛ в них на три порядка ниже). Кристаллы, полученные из расплава, содержат большое число дислокаций, которые аккумулируют точечные дефекты (центры V_{O} и V_{Zn}), что приводит к уменьшению интенсивности ЗЛ [4].

Для того чтобы определить V_{O} - или V_{Zn} -центры ответственные за ЗЛ, высокочистые кристаллы ZnO отжигались при высокой температуре (до 1050°C) в атмосфере кислорода или в парах цинка [15]. Показано, что в образцах с избытком кислорода максимум полосы ЗЛ расположен при 2.35 eV (527 nm), и за излучение ответственны вакансии цинка V_{Zn} . В образцах с избытком цинка максимум полосы ЗЛ расположен при 2.53 eV (490 nm), а центрами люминесценции служат вакансии кислорода V_{O} [16]. Недавно подобный эксперимент был проведен на кристаллах ZnO, выращенных гидротермальным методом [17]. Исходные кристаллы содержали вакансии цинка и обладали полосой люминесценции с максимумом при 2.3 eV (540 nm). Отжиг образцов в парах цинка приводил к образованию вакансий кислорода, максимум полосы люминесценции составлял 2.47 eV (502 nm). Исследование порошкообразного оксида цинка

показало, что образцы с избытком Zn и O обладают полосами люминесценции $E_m = 2.53 \text{ eV}$, $\Delta E_{1/2} = 340 \text{ meV}$ и $E_m = 2.30 \text{ eV}$, $\Delta E_{1/2} = 450 \text{ meV}$ соответственно [18]. Подтверждение идеи двух разных центров люминесценции (V_O или V_{Zn}) в зависимости от метода выращивания и обработки кристалла было получено при измерении термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [19]. Высокочистые кристаллы, выращенные с помощью техники транспортировки химических паров, отжигались в кислороде или водороде, затем измерялись спектры люминесценции в максимумах кривых ТСЛ. Было показано, что полоса люминесценции 520 nm связана с кислородными вакансиями, а полоса 580 nm (ЖЛ) — с вакансиями цинка. Керамики ZnO также обладали коротковолновым и длинноволновым излучением при избытке цинка и кислорода соответственно [20].

Механизм ЗЛ с участием кислородных вакансий долгое время вызывал возражения. Теоретические расчеты [21] давали высокие значения энергии образования кислородных вакансий ($\sim 3.7 \text{ eV}$) в ZnO, поэтому считалось, что наличие больших концентраций этих точечных дефектов маловероятно. В последующих расчетах получены более низкие значения энергии образования V_O -вакансий: $\sim 1 \text{ eV}$ [22] и 0.8 eV [23]; концентрация вакансий в последнем случае может достигать $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Подробно характеристики кислородных вакансий в ZnO были исследованы в экспериментах по аннигиляции протонов [24]. Кислородные вакансии в ZnO могут быть в трех зарядовых состояниях: 0, +1 и +2, которые обозначают V_O^0 , V_O^+ и V_O^{2+} соответственно. Термически стабильными являются нейтральные (V_O^0) и двухзарядные (V_O^{2+}) центры, V_O^+ -центры нестабильны и преобразуются в V_O -центры, захватывая электроны из зоны проводимости [7]. В результате образец ZnO может содержать большое количество диамагнитных (V_O^0 , V_O^{2+}) вакансий, которые не регистрируются методом электронного парамагнитного резонанса [11]. Косвенным подтверждением образования кислородных вакансий служит изменение цвета кристаллов ZnO, отожженных в восстановительной атмосфере (проявляется желтый или красный цвет), что характерно для F -центров (т.е. для V_O^0 -вакансий) в $A^{II}B^{VI}$ -полупроводниках ZnS, ZnSe [24]. Расчеты [23] показали, что энергия перехода $V_O^0 \rightarrow V_O^+ + e^-$ составляет 2.8 eV , что соответствует желтому цвету, а перехода $V_O^+ \rightarrow V_O^{2+} + e^-$ — 2.4 eV , что соответствует красному цвету.

Расчетные и экспериментальные значения положений энергетических уровней кислородных вакансий относительно валентной зоны имеют большой разброс от 0.3 до 2.7 eV [25,26], что приводит к разнообразию моделей ЗЛ [27]. Из соответствия интенсивности ЗЛ и концентрации V_O^+ -вакансий (определялась методом ЭПР) был сделан вывод, что ЗЛ — это результат рекомбинации V_O^+ с дыркой валентной зоны [11]. Подобный механизм рассмотрен недавно в [17], при этом за полосу люминесценции 510 nm ответственные изолированные V_O^+ -центры, а за полосу 525 nm — V_O^+ -комплексы.

Для бесструктурных или крупнозернистых пленок также характерна полоса ЗЛ с максимумом при 2.5 eV ($\sim 500 \text{ nm}$), за которую ответственна дырочная рекомбинация на вакансии кислорода V_O^+ [28]. Если пленка состоит из мелких ($\sim 100 \text{ nm}$) гранул, то полоса люминесценции регистрируется при 2.2 eV ($\sim 555 \text{ nm}$), а центрами люминесценции служат вакансии кислорода V_O^{2+} , которые излучают при захвате электронов из зоны проводимости (рис. 1, а). Отмечено, что на границах зерен преобладают вакансии в виде V_O^{2+} , а в объеме — в виде V_O^0 . В [28] принято, что уровень V_O^0 -вакансий расположен на 0.86 eV ниже дна зоны проводимости, а уровень V_O^{2+} -вакансий — на 1.16 eV выше потолка валентной зоны. Аналогичные процессы характерны для нанокристаллов [27]: регистрировались две основные полосы люминесценции с максимумами 506 nm , за которую ответственна дырочная рекомбинация на V_O^+ -центрах в объеме материала, и 564 nm , за которую ответственны электронные переходы на V_O^{2+} -центры в обедненной области материала. Длинноволновые полосы связаны с поверхностным кислородом (643 nm) или с наличием группы OH^- (580 nm) [27]. Механизм ЗЛ, подобный представленному на рис. 1, а, но с другим положением уровней кислородных вакансий, предложен для нанопленок [29], наностержней [30] и квантовых точек [31].

Модель электронной рекомбинации на кислородных вакансиях рассмотрена для наноигол [15], тонких пленок [17,32] и поликристаллов [33,34] (рис. 1, б). В этих работах принято, что уровень кислородных вакансий расположен на 0.9 eV выше потолка валентной зоны [35,36]. Исследование температурной зависимости положения максимума ЗЛ наноигол ZnO показало, что в излучении участвуют два процесса: а) при высоких температурах рекомбинация электрона зоны проводимости с дыркой на V_O -уровне и/или б) при низких температурах рекомбинация электронов из центров Zn_i (донор, расположенный на глубине 0.22 eV от дна зоны проводимости) с дырками на V_O -уровне [15]. При высоких температурах ($\sim 300 \text{ K}$) происходит термический заброс электрона с Zn_i -уровня в зону проводимости, а затем его рекомбинация с дыркой на V_O -уровне. При низких температурах ($T < 150 \text{ K}$) электрон из зоны проводимости захватывается Zn_i -центром и затем рекомбинирует с дыркой на V_O -уровне.

Спектральные [33] и кинетические [34] исследования ЗЛ поликристаллических образцов ZnO при различных температурах показали, что в процессе, кроме вакансий кислорода, задействованы межузельные атомы цинка (рис. 1, б). Показано, что механизмы возбуждения ЗЛ различаются для энергий падающих фотонов, меньших ($h\nu < E_g$) и больших ($h\nu > E_g$) ширины запрещенной зоны. В первом случае осуществляется прямое возбуждение V_O -центров и взаимодействие с мелкими донорами, во втором участвуют электроны зоны проводимости, которые переходят на возбужденные триплетные уровни V_O -центров [33,34]. Установлено, что отжиг порошка

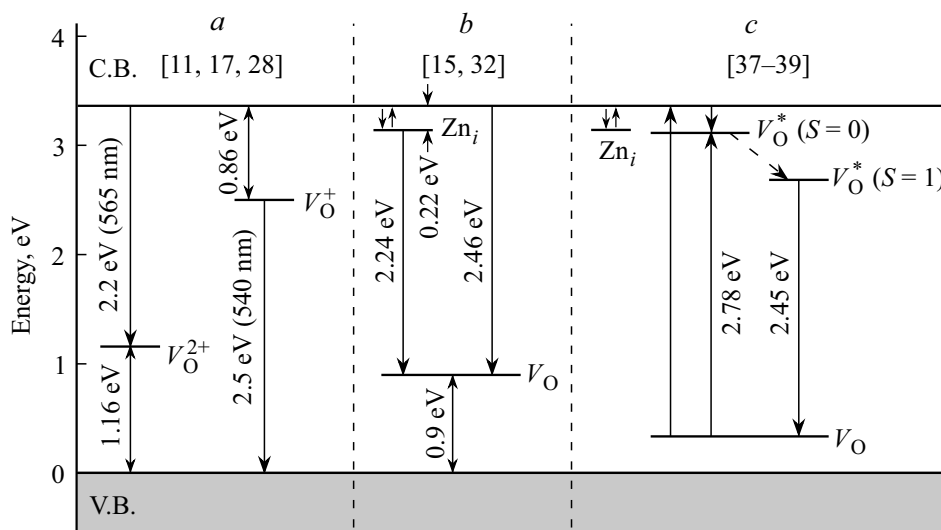


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней ZnO и возможные электронные переходы, ответственные за ЗЛ.

ZnO в атмосфере водорода при 700°C дает высокое значение краевой люминесценции, а отжиг при 1000°C приводит к преобладанию ЗЛ [34].

Модель вакансий кислорода в качестве центров ЗЛ (рис. 1, c) была надежно подтверждена методом оптического детектирования магнитного резонанса (ODMR) [37]. Нейтральная вакансия кислорода V_O^0 под действием падающего УФ излучения переходит в возбужденное синглетное состояние ($S = 0$), затем релаксирует в возбужденное триплетное ($S = 1$) состояние, из которого происходит излучение центра (ЗЛ). Отмечено, что ЗЛ (максимум полосы излучения $E_m = 2.45$ eV и полуширина на полувысоте $\Delta E_{1/2} = 320$ meV) сохраняет высокую интенсивность до 450 K, что характерно для глубоких точечных дефектов. Кроме того, V_O^0 -центры являются аналогом F-центров, которые хорошо изучены в ионных кристаллах CaO, SrO, BaO и MgO [37]. Модель триплет-синглетных переходов V_O^0 -центров для объяснения ЗЛ находит теоретические [38] и экспериментальные [33,39] подтверждения. Считается, что в рассматриваемом процессе может также участвовать межузельный цинк Zn_i (рис. 1, c) [33].

В наночастицах нейтральные кислородные вакансии формируются вблизи поверхности, поэтому для них характерна поверхностная ЗЛ [40]. В работе [41] предложен следующий механизм: спектр возбуждения ЗЛ связан с возбуждением нейтральной кислородной вакансии V_O^0 , что приводит к образованию однозарядной вакансии V_O^+ и электрона в зоне проводимости, а полоса излучения ЗЛ (~ 2.45 eV) обусловлена взаимодействием V_O^+ -вакансии с электроном валентной зоны.

Переходы с переносом заряда от межузельного цинка к вакансии кислорода также могут быть ответственны за ЗЛ [42]. Исследование зависимостей интенсивностей люминесценции в видимой и УФ областях спектра от температуры, энергии возбуждения и облучения позволило

выявить связь между ЗЛ и краевой люминесценцией в порошкообразном оксиде цинка [43,44]. Прямое возбуждение локализованных на донорах экситонов приводит к эффективной ЗЛ [43].

Многочисленные исследования показали, что имеется множество факторов, влияющих на параметры ЗЛ в ZnO: метод выращивания или синтеза, содержание остаточных примесей, состояние поверхности, условия отжига. Среди примесей, влияющих на ЗЛ, особую роль играют водород [4] и литий [45]. Влияние различных условий отжига на ЗЛ подробно изучено в работах [46,47].

Таким образом, природа ЗЛ в значительной степени зависит от метода выращивания, обработки, морфологии и стехиометрии ZnO. В образцах с избытком цинка центрами люминесценции служат вакансии кислорода, а с избытком кислорода — вакансии цинка. Естественно, что в O-избыточных образцах образуются также межузельные кислородные центры O_i , а в Zn-избыточных — межузельные центры цинка Zn_i . Оба центра создают мелкие донорные уровни в кристалле. В общем случае широкая полоса излучения ZnO в видимой области спектра может состоять из двух и более полос, связанных с разными центрами люминесценции.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался отечественный порошок ZnO марки ОСЧ с размером зерен от 0.2 до 0.4 μm . Такой оксид цинка содержит избыточные ионы цинка ($ZnO:Zn$), которые располагаются в межузельных позициях и являются мелкими донорами [23]. Изменение люминесцентных характеристик образцов достигалось отжигом в вакууме и в воздухе при температурах 800 и 1050°C в течение двух часов. Керамики были изготовлены методом одноосного горячего прессования исходных порошков в высокотемпе-

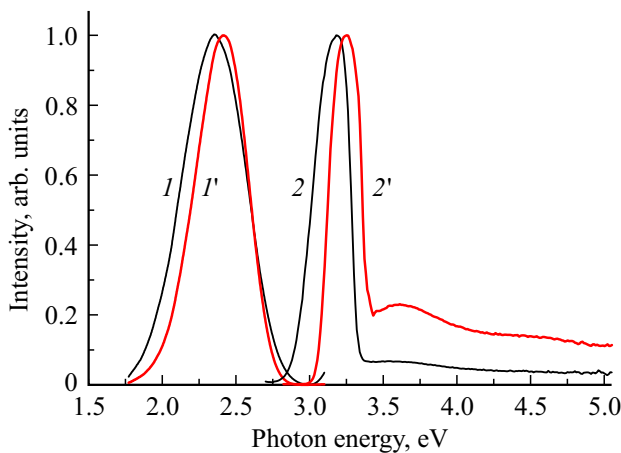


Рис. 2. Спектры люминесценции (I и I') и возбуждения люминесценции (2 и $2'$) керамики ZnO-vac при температурах 300 (черные кривые) и 80 К (красные кривые).

Спектральные характеристики керамик ZnO-vac: E_m^{em} и E_m^{ex} — положения максимумов; E_m^{ex} и $\Delta E_{1/2}^{ex}$ ширина полос люминесценции и возбуждения люминесценции соответственно; E_g — ширина запрещенной зоны; E_{exc} — положение экситонной полосы

	E_g	E_{exc}	$\Delta E_{1/2}^{em}$	E_m^{ex}	$\Delta E_{1/2}^{ex}$	E_g	E_{exc}
290 К	3.37	3.286	0.55	3.18	0.265	2.36	2.36
80 К	3.43	3.356	0.46	3.25	0.235	2.41	2.41

ратурной вакуумной печи [47]. Средний размер зерна в керамиках составлял 5–30 μm . Полученные образцы в виде дисков диаметром 24 mm после механической обработки имели толщину от 0.4 до 1.5 mm. Полное пропускание образцов ZnO толщиной 0.4 mm в видимой области спектра составляло 50–65%, т.е. были получены оптические керамики [47]. Таким образом, исследования проводились на трех видах керамик, синтезированных из исходного порошка (ZnO), порошка, отожженного в вакууме (ZnO-vac), и порошка, отожженного в воздухе (ZnO-air). Аналогичный отжиг самих керамик не приводил к заметным изменениям люминесцентных свойств, что свидетельствует о небольшой глубине (по нашим оценкам < 100 nm) воздействия отжига.

Установка для измерения спектров фотолюминесценции содержала CCD-спектрометр Flame-S-XR1 фирмы Ocean Optics. Для возбуждения люминесценции использовались дейтериевая лампа Hamamatsu L2D2 и монохроматор МДР-3. Спектры люминесценции измерялись также при непрерывном рентгеновском (40 kV, 14 mA) возбуждении. Регистрирующая часть установки содержала монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Полученные спектры корректировались с учетом чувствительности фотоприемника и пропускания монохроматора. Используемый криостат позволял производить измерения в диапазоне температур от 80 до 600 К.

Для измерения кинетики люминесценции образцов использовался источник прямоугольных рентгеновских (25 kV, 2 A) импульсов длительностью 100 ns [48]. Регистрация люминесценции осуществлялась с помощью фотоэлектронного приемника XP2020Q и осциллографа DP2024.

Результаты эксперимента

В спектрах фотолюминесценции керамик ZnO и ZnO-vac доминирует полоса ЗЛ с максимумом (E_m^{em}) при 2.36 eV при комнатной температуре и 2.41 eV при температуре жидкого азота (рис. 2). При рентгеновском возбуждении спектры люминесценции исследуемых образцов подобны приведенным на рис. 2. Ширина полосы на полувысоте ($\Delta E_{1/2}^{em}$) составляет 0.55 eV при комнатной температуре и 0.46 eV при температуре жидкого азота. Основные параметры ЗЛ керамик ZnO и ZnO-vac (E_m^{em} и $\Delta E_{1/2}^{em}$) близки, однако интенсивность люминесценции (площадь под кривой ЗЛ) керамик ZnO-vac, изготовленных из порошков, отожженных при 800 и 1050°C, в 10 и 20 раз выше, чем соответственно таковая в керамике ZnO. Отметим, что интенсивность краевой люминесценции керамик была на три порядка ниже, чем интенсивность ЗЛ. Максимумам краевой люминесценции, за которую ответственны донорно-связанные экситоны, соответствовали энергии 3.21 eV при 300 К и 3.31 eV при 80 К.

Спектр возбуждения ЗЛ керамик ZnO и ZnO-vac при комнатной температуре состоит из полосы с максимумом при 3.18 eV и плато в области межзонных переходов (рис. 2). При $T = 80$ К максимум полосы смещается в область больших энергий ($E_m^{ex} = 3.25$ eV). Ширина полосы возбуждения ($\Delta E_{1/2}^{ex}$) уменьшается с 0.265 eV при 290 К до 0.235 eV при 80 К. Для удобства спектральные характеристики исследуемых керамик представлены в таблице. Характерно, что разность энергий между шириной запрещенной зоны E_g и значением максимума полосы возбуждения ЗЛ E_m^{ex} остается постоянной (~ 0.18 eV) в диапазоне температур от 80 до 320 К (в этом диапазоне температур спектры были измерены с шагом 20 К).

Интенсивность люминесценции керамик ZnO-air была в 2–4 раза ниже таковой для керамик ZnO-vac. В спектрах керамик ZnO-air доминируют полосы с максимумом 2.04 eV при $T = 300$ К и 1.95 eV при $T = 80$ К, т.е. образец обладает КЛ (рис. 3). Ширина полосы ($\Delta E_{1/2}^{em}$) составляет 0.62 eV при комнатной температуре и 0.47 eV при температуре жидкого азота. Спектр возбуждения керамик ZnO-air при температуре жидкого азота состоит из полосы с максимумом при энергии 3.27 eV и с $\Delta E_{1/2}^{ex} = 0.148$ eV (рис. 3). В отличие от ЗЛ возбуждение КЛ отсутствует в области межзонных переходов. Характерно, что при значительных отличиях характеристик люминесценции керамик ZnO-air и ZnO-vac в видимой области спектра спектры краевой люминесценции сходны в обоих видах керамик (на рисунке не показано).

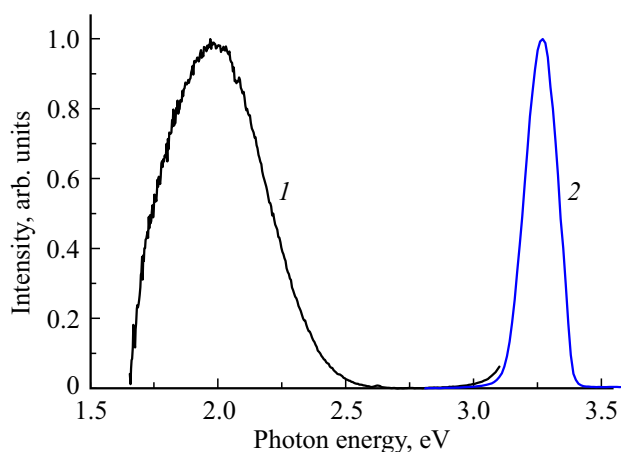


Рис. 3. Спектры люминесценции (1) и возбуждения люминесценции (2) керамики ZnO-air при $T = 80$ K.

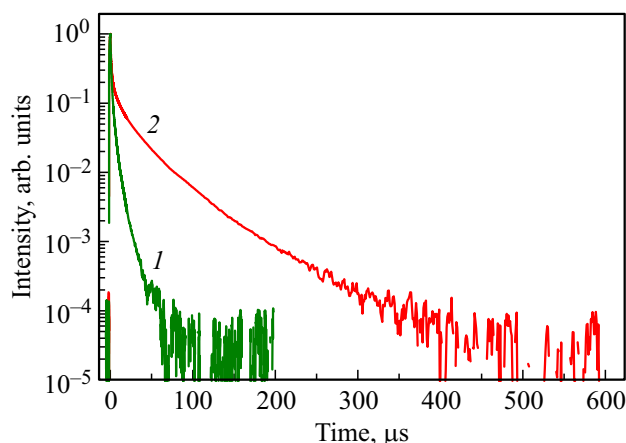


Рис. 4. Кривые спада рентгенолюминесценции керамик ZnO-vac (1) и ZnO-air (2) при $T = 290$ K.

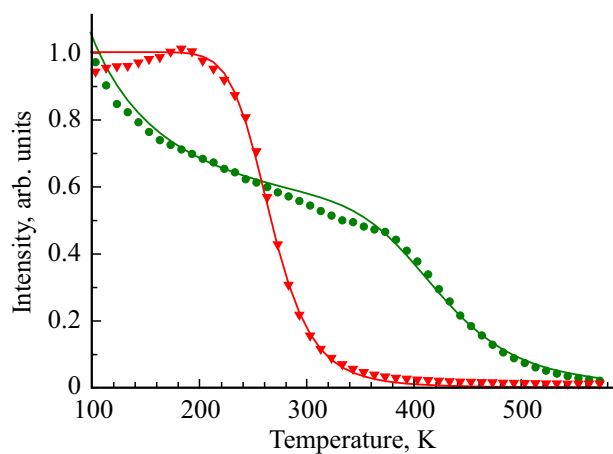


Рис. 5. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от температуры для керамик ZnO-vac (кружки) и ZnO-air (треугольники). Сплошные кривые — аппроксимация по уравнению Аррениуса.

Кривые спада рентгенолюминесценции исследуемых керамик имеют сложный характер (рис. 4), их удастся аппроксимировать экспонентами лишь на отдельных участках. Для ЗЛ (ZnO-vac керамика) основная постоянная спада составляет $\sim 4 \mu\text{s}$. Керамика ZnO-air имеет в составе кинетики люминесценции медленную компоненту с временем спада $\sim 50 \mu\text{s}$.

На рис. 5 приведена зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от температуры для керамик ZnO-vac и ZnO-air. Видно, что область начала основного температурного тушения люминесценции керамики ZnO-air лежит при более низких температурах (~ 200 K) по сравнению с таковой керамики для ZnO-vac (~ 400 K). Аппроксимация температурной зависимости ЗЛ с помощью комплексного уравнения Аррениуса [43] дает два значения энергии активации: $E_{a1} = 11 \text{ meV}$ (в области температур от 100 до 350 K) и $E_{a2} = 0.42 \text{ eV}$ для $T > 400$ K. Для керамики ZnO-air $E_a = 0.32 \text{ eV}$.

Обсуждение результатов

Положение максимума и ширина полосы люминесценции керамики ZnO-vac (рис. 2) находятся в соответствии с известными данными по ЗЛ порошков ZnO [18], нанокристаллов [27] и пленок [28], для которых принята модель излучения нейтральных вакансий кислорода V_O^0 . Модель вакансий кислорода подтверждается также высокой температурной стабильностью ЗЛ (рис. 5). Отмеченное выше увеличение интенсивности ЗЛ керамик при отжиге исходных порошков в вакууме обусловлено десорбцией кислорода (эффективна при $T > 500$ K [49]) и формированием кислородных вакансий, т.е. новых центров люминесценции.

За полосы возбуждения ЗЛ (кривые 2, 2', рис. 2) ответственны переходы вакансий кислорода из основного V_O^0 в возбужденное $(V_O^0)^*$ состояние. Это утверждение обусловлено тем, что максимум полосы возбуждения (таблица) находится в соответствии с максимумом поглощения F-центров в кристаллах ZnO [37]. Донорно-связанные экситоны также могут участвовать в процессе возбуждения ЗЛ, поскольку их энергия находится в соответствии с областью возбуждения люминесценции; этот вопрос подробно рассмотрен в [43].

При энергиях падающих квантов $h\nu > E_g$, т.е. в области межзонных переходов, интенсивность возбуждения ЗЛ уменьшается, следовательно, эффективность переноса энергии от электронно-дырочных пар к V_O^0 -центрам ниже, чем при непосредственном возбуждении центров. Дело в том, что поглощение квантов с энергией $h\nu > E_g$ происходит в тонком ($\sim 50 \mu\text{m}$) приповерхностном слое образца, в котором образуются дважды ионизованные вакансии кислорода V_O^{2+} , а нейтральные вакансии V_O^0 находятся в объеме. Это обусловлено явлением искривления энергетических зон вблизи поверхности образца, которое хорошо известно для оксида цинка n -типа [28,50].

Таким образом, первый этап процесса состоит в образовании возбужденного (V_O^0)* центра (или F^* -центра), излучение которого может осуществляться двумя путями. Из возбужденного синглетного состояния центр переходит в триплетное состояние (регистрировалось методом ODMR [6]), из которого происходит излучательный переход в основное состояние (рис. 1, *c*). Другой механизм заключается в том, что возбуждение V_O^0 -центра создает V_O^+ -центр и электрон в зоне проводимости, затем V_O^+ -центр рекомбинирует с дыркой валентной зоны, производя квант ЗЛ (рис. 1, *a*). Для того чтобы сделать выбор среди этих двух механизмов, необходимы дополнительные исследования. Отметим лишь, что в последних публикациях предпочтение отдается триплет-синглетным переходам (V_O^0)*-центров [34,38,39].

Отжиг исходных порошков в воздухе уменьшает число кислородных вакансий, в результате чего интенсивность ЗЛ падает, и в спектре преобладает КЛ (кривая 1, рис. 3). Положение полосы излучения керамики ZnO-air соответствует известным в литературе данным для образцов, полученных в окислительных условиях, для которых центрами люминесценции могут являться вакансии цинка V_{Zn} [10], межузельный кислород O_i [32] и литий, замещающий цинк (Li_{Zn} -центр) [2]. В нашем случае предпочтение следует отдать Li_{Zn} -центрам, поскольку, во-первых, в качестве флюса при изготовлении керамик используется LiF [47], во-вторых, специальное введение лития в ZnO приводило к значительному увеличению интенсивности КЛ. Считается, что Li_{Zn} -центр является глубоким акцептором в ZnO [2]. Большая ширина полосы излучения ($\Delta E_{1/2}^{em} = 0.62$ eV) керамики ZnO-air указывает на возможность участия в процессе нескольких центров люминесценции. Отсутствие возбуждения КЛ в области межзонных переходов (кривая 2, рис. 3) можно связать с загрязнением приповерхностного слоя при отжиге порошков в воздухе.

Время спада ЗЛ (кривая 1, рис. 4) совпадает по порядку величины с таковым для поликристаллического ZnO [34]. Более длительное излучение керамики ZnO-air (кривая 2, рис. 4) свидетельствует о большой вероятности повторного захвата носителей на ловушки. Два вида керамик, которым соответствуют два вида излучения — ЗЛ и КЛ, существенно различаются по температурной стабильности люминесценции (рис. 5). Небольшой спад интенсивности ЗЛ в области температур от 100 до 350 К свидетельствует об участии в процессе мелких доноров. Подобный спад интенсивности ЗЛ с энергией активации ~ 10 meV регистрировался для порошков ZnO [43].

Заключение

Проведенный подробный анализ характеристик нано-, микро- и макрокристаллов оксида цинка позволил выявить приоритеты в известных моделях люминесценции соединения. Эти данные дополнены исследованием ZnO-керамик, полученных из исходного порошка ZnO и из порошков, отожженных в вакууме и в воздухе. Показано,

что отжиг исходных порошков в вакууме значительно повышает интенсивность люминесценции полученной керамики.

Выявлены существенные отличия характеристик ZnO-керамик двух видов: образцы, полученные из порошка, отожженного в вакууме (ZnO-vac) и в воздухе (ZnO-air). Для керамик ZnO-vac характерно излучение в зеленой области спектра, и центрами излучения служат нейтральные вакансии кислорода V_O^0 . Излучение керамики ZnO-air смещено в красную область спектра, и оно предположительно связано с остаточной примесью лития. Керамики различаются по временным характеристикам и по температурной стабильности люминесценции.

Установлено, что регистрируемая люминесценция эффективно возбуждается при энергиях падающих фотонов, немного меньших ширины запрещенной зоны. При $h\nu > E_g$ эффективность возбуждения уменьшается, что обусловлено приповерхностным поглощением фотонов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-52-76002.

Список литературы

- [1] Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 2004. V. 241. P. 231.
- [2] Ozgur U., Alivov Ya.I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
- [3] Родный П.А., Ходюк И.В. // Опт. и спектр. 2011. Т. 111. № 5. С. 834; Rodnyi P.A., Khoduk I.V. // Opt. Spectrosc. 2011. V. 111. N 5. P. 776.
- [4] Wagner M.R., Callsen G., Reparaz J.S. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 035313.
- [5] Heinhold R., Neiman A., Kennedy J.V. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 054120.
- [6] Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. V. 12. P. 034302.
- [7] Janotti A., Van de Walle C.G. // Rep. Prog. Phys. 2009. V. 72. P. 126501.
- [8] Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E., Weber M.J. // Nucl. Instr. and Meth. A. 2009. V. 601. P. 358.
- [9] Bugajski M., Lewandowski W. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 521.
- [10] Kohan A.F., Ceder G., Morgan D. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 15019.
- [11] Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7983.
- [12] Zhao Q.X., Klason P., Willander M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 211912.
- [13] Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 6189.
- [14] Chen H., Gu Sh., Tang K. et al. // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 1189.
- [15] Cao B., Cai W., Zeng H. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 161101.
- [16] Moe Berseth T., Svenson B.G., Kuznetsov A.Yu. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 262112.
- [17] Camarda P., Messina F., Vaccaro L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 16237.

- [18] *Ton-That C., Weston L., Phillips M.R.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 115205.
- [19] *Ji J., Boatner L.A., Selim F.A.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 041102.
- [20] *Grigorjeva L., Zolotarjovs A., Sokovnin S.Yu. et al.* // Ceramics Internat. 2017. V. 43. P. 6187.
- [21] *Janotti A., Van de Walle Ch.G.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 122102.
- [22] *Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245202.
- [23] *Lany S., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 113201.
- [24] *Selim F.A., Weber M. H., Solodovnikov D., Lynn K.G.* // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 085502.
- [25] *Paudel T.R., Lambrecht W.R.L.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 205202.
- [26] *Vlasenko L.S.* // Appl. Magnetic Resonance. 2010. V. 39. P. 103.
- [27] *Vempati S., Mitra J., Dawson P.* // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. P. 470.
- [28] *Ye J.D., Gu S.L., Qin F. et al.* // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 759.
- [29] *Kang H.S., Kang J.S., Kim J.W., Lee S.Y.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 1246.
- [30] *Bandopadhyay K., Mitra J.* // RSC Adv. 2015 V. 5. P. 23540.
- [31] *Kayaci F., Vempati S., Donmez I. et al.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 10224.
- [32] *Ahn C.H., Kim Y.Y., Kim D.C. et al.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 013502.
- [33] *Kodama K., Uchino T.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 093525.
- [34] *Kodama K., Uchino T.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118 (41). P. 23977.
- [35] *Zhang B., Wei S.H., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 075205.
- [36] *Vlasenko L.S., Watkins G.D.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 125210.
- [37] *Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A. et al.* // Phys. Stat. Sol. (b) 2001. V. 226. P. R4.
- [38] *De Angelis F., Armelao L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 467.
- [39] *Čížek J., Valenta J., Hruška P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 251902.
- [40] *Gong Y., Andelman T., Neumark G.F. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. P. 297.
- [41] *Gallino F., Pacchioni G., Di Valentin C.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 144512.
- [42] *Bhaskar R., Lakshmanan A.R., Sundarajan M. et al.* // Indian J. Pure and Applied Physics. 2009. V. 47. P. 772.
- [43] *Foreman J.V., Simmons J.G., Baughman W.E. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 133513.
- [44] *Drouilly Ch., Krafft J.-M., Averseng F. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 21297.
- [45] *Родный П.А., Черненко К.А., Zolotarjovs A. et al.* // ФТТ. 2016. Т. 58. № 10. С. 1982; *Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Zolotarjovs A. et al.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. N 10. P. 2055.
- [46] *Hsieh P.-T., Chen Y.-C., Kao K.-S., Wang C.-M.* // Appl. Phys. A. 2000. V. 90. P. 317.
- [47] *Горохова Е.И., Родный П.А., Черненко К.А. и др.* // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 11. С. 85.
- [48] *Черненко К.А., Михрин С.Б., Wiczorek H., Ronda C.R., Родный П.А.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 20. С. 1.
- [49] *Акопян И.Х., Лабзовская М.Э., Лисаченко А.А. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 9. С. 1709; *Akopyan I.Kh., Labzovskaya M.E., Lisachenko A.A. et al.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. N 9. P. 1767.
- [50] *Ghosh M., Ningthoujam R.S., Vatsa R.K. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 054309.