

Ультрафиолетовая люминесценция ZnO, инфильтрованного в опаловую матрицу

© В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Г.И. Волкодав[¶], Г.А. Емельченко[¶],
А.В. Баженов, С.И. Божко, И.А. Карпов, А.Н. Грузинцев*, Е.Е. Якимов*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 22 декабря 2003 г. Принята к печати 25 декабря 2003 г.)

Разработана технология инфильтрации оксида цинка в трехмерную опаловую решетку методом химического осаждения из раствора, получены образцы композитов ZnO–опал, проявляющие преимущественно люминесценцию в ультрафиолетовой области спектра при комнатной температуре. Степень заполнения контролировали двумя способами: 1) по приросту массы образца; 2) по смещению максимума в спектре оптического отражения заполненных ZnO образцов относительно исходных опаловых матриц. Результаты, полученные двумя методами, согласуются. Определены оптимальные условия синтеза заполненных оксидом цинка опалов с точки зрения получения максимальной интенсивности ультрафиолетовой люминесценции. Показано, что использование „сырых“ опалов и частичное заполнение пор полупроводниковым материалом дает увеличение интенсивности краевой экситонной полосы свечения при комнатной температуре в несколько раз. Полученные результаты могут быть использованы при создании эффективных направленных лазерных источников света в ультрафиолетовой области спектра с использованием эффекта „фотонного кристалла“.

1. Введение

Поиск эффективных путей реализации концепции „фотонных кристаллов“ для создания высокоэффективных светоизлучателей (светодиоды, лазеры) с характеристиками, значительно превышающими характеристики существующих систем, является актуальной проблемой фотонной технологии, использующей фотоны (свет) вместо электронов в качестве носителей информации. Концепция фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ), развитая в работах [1,2], заключается в том, что световые волны из спектрального диапазона ФЗЗ не могут распространяться через фотонный кристалл, полностью отражаются, когда падают на кристалл снаружи, и не излучаются внутри фотонного кристалла из-за отсутствия соответствующих оптических мод. Эти свойства фотонного кристалла, который представляет собой периодическую структуру из диэлектрических элементов, определяются трехмерной модуляцией коэффициента преломления. Для получения эффективных светоизлучающих приборов в данной структуре необходимо сформировать связанное фотонное состояние с узкой спектральной полосой в пределах ФЗЗ и совместить энергию этого разрешенного уровня с энергией излучения фотодиода или лазера. Впервые публикация об экспериментальной реализации материала с ФЗЗ появилась в 1991 г. [3], и данные относились к микроволновой области спектра (13–15 ГГц). Фотонный кристалл с ФЗЗ в инфракрасной области спектра (1.35–1.95 мкм) был продемонстрирован только в 1999 г. [4]. Сейчас происходит интенсивный

поиск путей создания на основе фотонных кристаллов новых светоизлучателей и пассивных элементов для оптоэлектроники.

Прогнозируемая высокая эффективность, например, светодиодов основывается именно на способности фотонного кристалла формировать необходимые оптические моды и контролировать направления их распространения. Существующие коммерческие светодиоды, базирующиеся на полупроводниках с внутренней квантовой эффективностью до 99.7%, имеют низкую внешнюю эффективность, 2–4% [5]. Она ограничивается малым конусом излучения (16° для GaAs). Остальной свет теряется за счет полного внутреннего отражения и излучения в „нерабочих“ направлениях. Использование концепции фотонного кристалла позволяет все спонтанное излучение „каналить“ в полезные моды прибора. В принципе внешняя эффективность такого прибора может достичь внутренней эффективности материала (более 90%). Имеется большое количество способов изготовления фотонных кристаллов, которые в основном заимствованы из кремниевой индустрии. Среди них электронная литография, маскетирование, ионное травление, электрохимия, селективное окисление и др. Все эти трудоемкие и дорогостоящие способы дают возможность изготавливать двумерные (квазидвумерные) структуры, не позволяющие в полной мере реализовать в приборах потенциальные возможности физики фотонных кристаллов. Основным методом, позволяющим создавать трехмерные (3М) упорядоченные структуры, является матричный метод. Он основан на заполнении теми или иными веществами правильных решеток пустот в природных или искусственных матрицах — кристаллах, например, цеолитов, асбестов, опалов [6].

[¶] E-mail: emelch@issp.ac.ru
Fax: (096)5249701

Матричный метод синтеза был широко использован для создания мезо- и макропористой керамики [7–10], полимеров [11], полупроводниковых подрешеток кластеров Te, GaAs, HgSe, CdS [12,13], инвертированных опалов из CdSe [14], Si [15], Ge [16]. Этот подход, основанный на использовании синтетического опала, был предложен в [12].

В работе [17] показана возможность получения кристаллического GaN в порах опаловой матрицы. Ряд работ посвящен исследованию излучательных свойств органических молекул, полупроводниковых нанокристаллов и редкоземельных ионов, введенных в опаловую матрицу [12,18,19]. В нашей недавней работе [20] на структуре ZnO–опал, полученной напылением тонкого слоя оксида цинка на опаловую пленку, обнаружена в ультрафиолетовой экситонной области спектра люминесценция квантовых точек, сформированных на втором приповерхностном слое опала.

Получение качественных наноструктур с использованием оксида цинка с преобладающим свечением в ультрафиолетовой (УФ) области спектра необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в этом диапазоне. Этот полупроводниковый материал характеризуется широкой запрещенной зоной (3.4 эВ [21]), прямыми межзонными переходами и низким удельным сопротивлением, что позволяет использовать его для изготовления полупроводниковых светодиодов [22], прозрачных контактов и окон солнечных элементов [23,24]. Являясь полным аналогом нитрида галлия по своим оптическим, электрическим и структурным параметрам, оксид цинка существенно более прост в технологии получения и более стоек в эксплуатации.

Цель данной работы — получение заполненных оксидом цинка образцов синтетического опала, проявляющих преимущественно люминесценцию в УФ области спектра, и исследование влияния параметров процесса синтеза на спектральные характеристики излучения.

2. Инфильтрация оксида цинка в опаловую матрицу

Заполнение пустот опаловой матрицы осуществляли пропиткой раствором нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ с дальнейшим разложением нитрата до оксида при термообработке. Кроме хорошо растворимого в воде и этиловом спирте нитрата цинка существует ряд органических соединений цинка, пригодных для этой процедуры [25]. Среди них стеарат $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (температура плавления $T_m = 130^\circ C$), ацетилацетонат $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ($T_m = 138^\circ C$), ацетат $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ($T_m = 235^\circ C$). Наличие крупных углеродных радикалов в этих молекулах ограничивает их проникновение в поры малого размера. Наименьшее число „бесполезных“ атомов содержит формиат $Zn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$, однако он имеет более низкую растворимость в воде (5.2% по массе при $20^\circ C$) и нерастворим в спирте. Предварительные

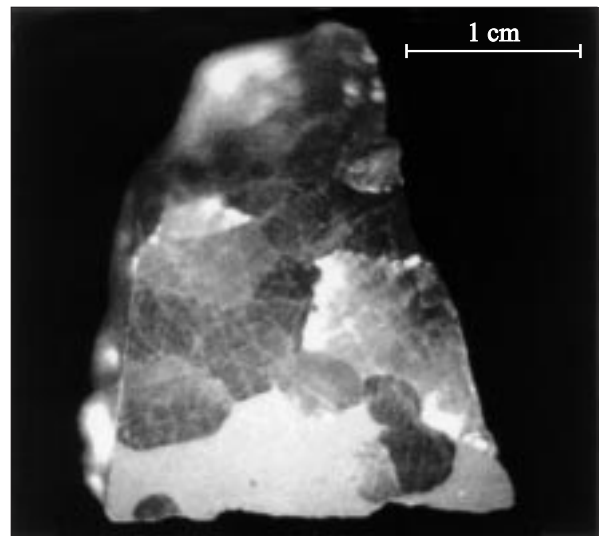


Рис. 1. Оптическая фотография доменной структуры опала. Размер частиц SiO_2 260 нм.

эксперименты показали меньшую проникающую способность ацетата цинка по сравнению с нитратом цинка при пропитке опаловой матрицы.

Согласно диаграмме растворимости нитрата цинка в воде [26], нитрат цинка существует только в форме кристаллогидрата $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, где число молекул воды изменяется от 9 до 1 в температурном интервале $(-32) - (+70)^\circ C$. Рабочую температуру пропитки варьировали в интервале $55 - 70^\circ C$, где нитрат цинка содержит 1–2 молекул воды. Исходный нитрат цинка готовили по стандартной реакции металлического цинка (марки ХЧ) с азотной кислотой (марки ХЧ) [27].

Для пропитки использовали образцы опала двух типов: „сырые“ образцы, прошедшие только стадию сушки при температуре до $150^\circ C$, и „спеченные“ образцы, которые прошли дополнительно к сушке термообработку при $\sim 1000^\circ C$ в течение 5 ч на воздухе. Образцы размером $\sim 5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$ вырезали так, чтобы большая сторона была параллельна направлению седиментации. При этом упорядоченные участки (домены), которые хорошо были видны в отраженном свете как области одного цвета, как правило, покрывали более 50% площади каждой грани (рис. 1). Размер сфер диоксида кремния изменялся для разных образцов в интервале 260–320 нм.

Длительность пропитки варьировали от 1.5 ч для первой пропитки до 20 ч для последних циклов. После пропитки поверхность образцов очищали от корки из кристаллов нитрата цинка, сушили и нагревали до температуры $450 - 600^\circ C$ с целью разложения нитрата до оксида. Далее проводили следующую пропитку, и весь процесс повторяли многократно.

На рис. 2 приведены типичные кривые набора веса образцами при последовательных циклах пропитки и отжига. Кривая 1 отвечает набору веса „сырым“ об-

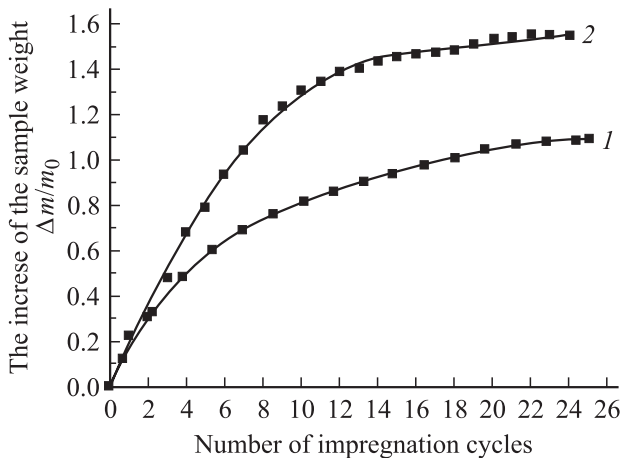


Рис. 2. Кривые набора веса образцами опала при последовательных циклах пропитки и отжига. Образцы: 1 — „спеченный“, 2 — „сырой“.

разцом опала, кривая 2 — „спеченным“ образцом. По оси абсцисс отложено число циклов пропитки–отжига, по оси ординат — прирост массы образца Δm , нормированный на начальную массу m_0 . Следует отметить, что обе кривые выходят на насыщение по приросту массы примерно после 20 циклов пропитки–отжига. Однако эти кривые значительно отличаются по величине прироста массы, что однозначно указывает на различную пористость двух типов образцов.

Теоретически максимальное приращение массы образца с идеальной плотнейшей упаковкой сфер можно вычислить при 100-процентном заполнении оксидом цинка пустот из соотношения

$$\Delta m_{\max} = PV_{\text{op}} \rho_{\text{ZnO}} = Pm_0 \rho_{\text{ZnO}} / \rho_{\text{op}}, \quad (1)$$

где P — пористость образца (объемная доля пор), m_0 — начальная масса образца, ρ_{ZnO} — плотность оксида цинка, ρ_{op} — кажущаяся плотность опала.

Пористость структуры с плотнейшей упаковкой сфер равна 0.26. Этому случаю соответствует „спеченный“ опал, сферы которого являются монолитными шарами. В „сыром“ опале каждая сфера состоит из частиц SiO_2 первичной генерации, агрегированных по закону плотнейшей упаковки. Таким образом, каждая сфера имеет пористость 0.26, а весь образец „сырого“ опала имеет пористость 0.45. При этом кажущаяся плотность „спеченного“ опала равна 1.64 г/см^3 , а „сырого“ опала 1.21 г/см^3 . Эти значения близки к экспериментально определенным значениям плотности опалов методом рентгеновской порометрии (1.65 и 1.28 г/см^3 для „спеченного“ и „сырого“ опалов соответственно) [28] и пикнометрическим методом (наши измерения дают 1.64 и 1.23 г/см^3 для „спеченного“ и „сырого“ опалов соответственно).

Используя значения плотностей оксида цинка 5.6 г/см^3 , „спеченного“ опала 1.64 г/см^3 и „сырого“

опала 1.21 г/см^3 , получаем теоретический максимальный прирост массы для „спеченного“ опала $\Delta m_{\max} = 0.89m_0$ и для „сырого“ опала $\Delta m_{\max} = 2.08m_0$.

Возвращаясь к анализу кривых набора веса при пропитке (рис. 2), следует отметить, что в эксперименте прирост массы „спеченного“ опала составил $1.1m_0$ (кривая 1). Эта величина удовлетворительно согласуется с вычисленной по модели плотнейшей упаковки ($0.89m_0$), если учесть вклад корки оксида цинка, образованной на поверхности образца, который, по нашей оценке, для исследуемого размера образцов составил до $0.2m_0$. Кроме этого, в образце всегда присутствуют неструктурные полости (трещины и т.п.). Прирост массы „сырого“ образца (кривая 2) составил $1.55m_0$, что значительно ниже теоретического прироста массы ($2.08m_0$). Это указывает на частичное заполнение (41%) оксидом цинка нанопустот между частицами SiO_2 первичной генерации. Такой факт вполне объясним, если учесть, что размер частиц SiO_2 первичной генерации $5\text{--}7 \text{ нм}$, размер пустот между ними $1\text{--}3 \text{ нм}$, а размер входного канала в пустоты $0.75\text{--}1.0 \text{ нм}$, что сопоставимо с размером нитратного или гидратного комплексов цинка ($0.4\text{--}0.6 \text{ нм}$) [29]. При частичном заполнении входного канала в нанопоры оксидом цинка размер окна становится меньше размеров комплексов цинка и заполнение нанопор прекращается.

3. Спектры отражения

Для измерения спектров оптического отражения использовали призменный монохроматор, сопряженный с оптическим микроскопом. Фотоэлектрическую регистрацию производили ПЗС-матрицей (аналог CCD), управляемой компьютером. Область спектральной чувствительности установки — от 400 до 1100 нм . В качестве источника света использовали лампу накаливания типа СИРШ-40 (вольфрамовая лента). Минимальный размер измеряемой области образца составил $40 \times 40 \text{ мкм}^2$. В исследованных образцах плоскость $\{111\}$ объемного опалового кристалла была отклонена от поверхности образца примерно на 30° . Спектры измерялись при нормальном падении света на плоскость $\{111\}$.

В рассматриваемом спектральном диапазоне в спектрах отражения всех изучавшихся образцов присутствует единственная линия. Спектры отражения „спеченных“ и „сырых“ опалов показаны на рис. 3, а и 3, б соответственно. Длина волны максимума отражения $\lambda = 492 \text{ нм}$ (рис. 3, а, штриховая кривая) в исходных, не содержащих ZnO , образцах „спеченного“ опала соответствует условию Брэгга $\lambda = 2dn_{\text{eff}}$ с величиной эффективного показателя преломления $n_{\text{eff}} = 1.35$, удовлетворительно согласующейся с расчетной. В нашем случае границированной кубической решетки межплоскостное расстояние вдоль направления $\langle 111 \rangle$ $d = 0.816 D_{\text{SiO}_2}$, где $D_{\text{SiO}_2} = 225$ и 285 нм — диаметры шаров SiO_2 в „спеченных“ и „сырых“ опалах соответственно. При этом следует учесть, что для исходного „сырого“ опала

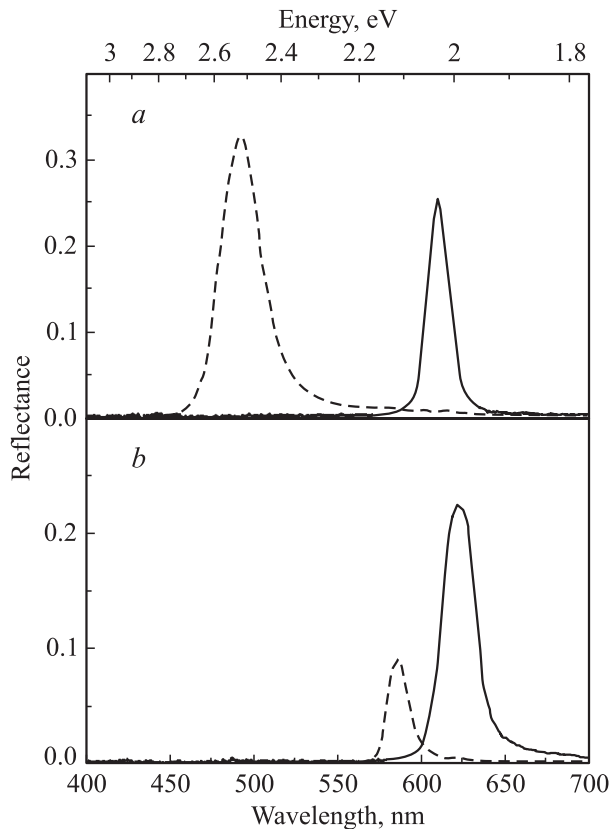


Рис. 3. Спектры отражения „спеченных“ (а) и „сырых“ (b) объемных опалов. Штриховые кривые — исходные образцы, не заполненные ZnO; сплошные кривые — образцы с содержанием ZnO в пустотах опаловой решетки $\alpha = 1$ (а) и $\alpha = 0.31$ (b). Температура измерения 300 К.

объемная доля SiO_2 составляет $f_1 = 0.55$, а пористость равна $f_2 = 0.45$ в отличие от „спеченных“ опалов, где $f_1 = 0.74$, $f_2 = 0.26$. Расчетный эффективный показатель преломления „сырого“ опала $n_{\text{eff}} = 1.267$. Спектральное положение максимума отражения $\lambda = 587$ нм (рис. 3, b, штриховая кривая) в исходных образцах „сырого“ опала соответствует условию Брэгга $\lambda = 2dn_{\text{eff}}$ с величиной эффективного показателя преломления n_{eff} , удовлетворительно согласующейся с расчетной.

При введении ZnO в пустоты между шарами опалового кристалла максимум отражения смещается в длинноволновую сторону вследствие увеличения n_{eff} . В общем случае трехкомпонентной системы n_{eff} определяется соотношением

$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2 f_1 + n_2^2 f_2 + n_3^2 f_3, \quad (2)$$

где $n_1 = 1.45$, $n_2 = 1$, $n_3 = 2.2$ и f_1, f_2, f_3 — коэффициенты преломления и объемные доли SiO_2 , воздуха и ZnO соответственно ($f_1 + f_2 + f_3 = 1$).

В соответствии с (2) при полностью заполненных оксидом цинка пустотах ($f_2 = 0$) для „спеченного“ опала $n_{\text{eff}} = 1.68$. Максимум отражения такой структуры должен находиться при 616 нм для диаметра сфер

$D_{\text{SiO}_2} = 225$ нм, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 610 нм (рис. 3, a, сплошная кривая). Образец „сырого“ опала был заполнен частично оксидом цинка. По приросту массы заполнение составило 31% от рассчитанного значения при полном заполнении пор. Максимум отражения этого образца располагается при 623 нм (рис. 3, b, сплошная кривая). Из смещения спектрального положения максимума отражения в результате заполнения пор легко оценить эффективный показатель преломления частично заполненного образца $n_{\text{eff}2} = n_{\text{eff}1} \lambda_2 / \lambda_1 = 1.345$ ($n_1 = 1.27$, $\lambda_1 = 587$ нм, $\lambda_2 = 623$ нм). Таким образом, коэффициент заполнения пор составляет $\alpha = f_3 / (f_2 + f_3) = f_3 / 0.45 = 0.37$ (37%), что не существенно отличается от заполнения данного образца, определенного по приросту массы (31%).

4. Спектры люминесценции

Исследовались спектры фотолюминесценции (ФЛ) заполненных оксидом цинка опалов при возбуждении излучением импульсного азотного лазера ЛГИ-505. Фотолюминесценция возбуждалась импульсами лазера ($\lambda = 337.1$ нм, длительность импульса 10 нс, пиковая мощность $I_0 = 1.5$ кВт) в световом пятне прямоугольной формы 0.2×0.3 мм² и регистрировалась при комнатной температуре. Спектры анализировались с помощью двойного монохроматора МДР-6, управляемого компьютером, что давало при используемых щелях спектральное разрешение не хуже 1 мЭВ.

Чтобы отделить вклад в люминесценцию матрицы опала, исследовалось свечение незаполненных опалов и опалов с различным коэффициентом заполнения ($\alpha = 0.31$ и $\alpha = 1$). Отметим, что образцы незаполненного опала не обладали какой-либо собственной люминесценцией, независимо от условий отжига. Для улучшения кристаллической структуры и повышения стехиометричности состава оксида цинка заполненные опалы отжигались при 800°C на воздухе в течение 30 мин. Эти условия высокотемпературного отжига являются оптимальными для увеличения интенсивности ультрафиолетового свечения ZnO [23].

На рис. 4 показаны спектры ФЛ заполненного оксидом цинка ($\alpha = 0.31$) „сырого“ опала до (кривая 1) и после (кривая 2) высокотемпературного отжига. В обоих случаях в спектрах преобладают полосы зеленого примесного (с максимумом при 2.35 эВ) и ультрафиолетового экситонного (с максимумом при 3.23 эВ) свечения. Однако, если на неотожженных образцах „сырого“ заполненного опала интенсивности обеих полос ФЛ были сравнимы по величине, то после отжига интенсивность ультрафиолетового свечения возрастала в несколько раз. В этом случае практически вся излучательная рекомбинация возбужденных лазером электронов шла через состояния связанных экситонов оксида цинка.

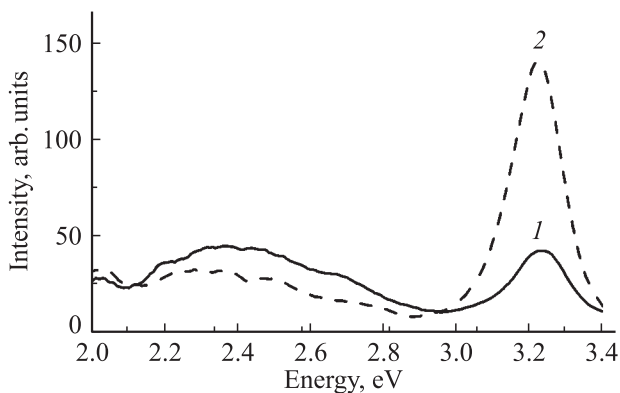


Рис. 4. Спектры люминесценции объемных „сырых“ опалов с содержанием ZnO в пустотах опаловой решетки $\alpha = 0.31$ до (1) и после (2) отжига при 800°C на воздухе в течение 30 мин. Температура измерения 300 К.

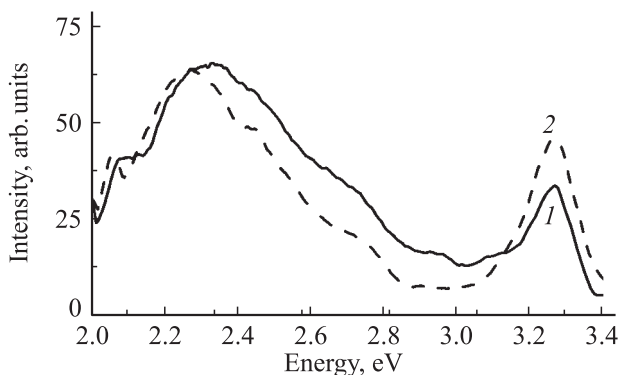


Рис. 5. Спектры люминесценции объемных „спеченных“ опалов с содержанием ZnO в пустотах опаловой решетки $\alpha = 1$ до (1) и после (2) отжига при 800°C на воздухе в течение 30 мин. Температура измерения 300 К.

В спектрах ФЛ заполненного оксидом цинка ($\alpha = 1$) „спеченного“ опала (рис. 5) максимальную интенсивность имеет широкая полоса зеленого примесного (с максимумом 2.35 эВ) свечения ZnO как на неотожженных, так и на отожженных при 800°C на воздухе образцах. При этом пик ультрафиолетовой экситонной люминесценции после отжига также немного возрастает (кривая 2). Наличие зеленого свечения в оксиде цинка свидетельствует о точечных дефектах кристаллической структуры типа вакансий цинка и кислорода [30]. Излучательный переход электрона с уровня собственных дефектов — доноров (V_O) на уровни собственных дефектов — акцепторов (V_{Zn}) дает широкую полосу люминесценции, неоднородно уширенную из-за различных расстояний между дефектами в донорно-акцепторных парах данного типа. С другой стороны, интенсивное ультрафиолетовое экситонное свечение оксида цинка при комнатной температуре в „сыром“ опале (рис. 4) говорит о его большей стехиометричности и более совершенной кристаллической структуре.

Таким образом, использование „сырого“ опала при частичном заполнении пор ($\alpha = 0.31$) приводит к формированию более совершенного оксида цинка в матрице опала, обладающего в 3 раза более интенсивным ультрафиолетовым свечением (кривые 2 на рис. 4 и рис. 5), по сравнению с полностью заполненным ($\alpha = 1$) „спеченным“ опалом. Если при этом учесть еще, что масса ZnO в полностью заполненном опале была в 3 с лишним раза больше, чем в незаполненном, то эффективность УФ люминесценции в „сыром“ опале оказалась выше на порядок.

Этот эффект может быть объяснен двумя факторами: наличием нанопор на сферах „сырого“ опала и наличием пор в частично заполненном ($\alpha = 0.31$) опале. По нашему мнению, нанопоры с гексагональной плотной упаковкой могут играть организующую роль при кристаллизации оксида цинка, также имеющего гексагональную кристаллическую решетку. В результате на текстурированной поверхности сфер „сырого“ опала при отжиге вырастают кристаллически более совершенные слои оксида цинка. С другой стороны, наличие пор в не целиком заполненном оксидом цинка опале облегчает доступ кислорода в процессе высокотемпературного отжига (рис. 4, кривые 1 и 2) и полученные слои становятся более стехиометричными по составу.

5. Заключение

Таким образом, в работе описана технология контролируемого заполнения оксидом цинка пустот опаловой матрицы и найдены оптимальные условия синтеза оксида цинка внутри опаловой структуры с точки зрения получения максимальной интенсивности УФ люминесценции ZnO. Показано, что использование „сырых“ опалов и частичное заполнение пор полупроводниковым материалом дает увеличение краевой экситонной полосы свечения при комнатной температуре в несколько раз. Полученные результаты могут быть использованы при создании эффективных направленных лазерных источников света в УФ области спектра с использованием эффекта „фотонного кристалла“.

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект № 2002-796), РФФИ (проект № 01-02-97024) и Министерства промышленности науки и технологий РФ (контракт № 40.012.1.1.11.54).

Список литературы

- [1] S. John. Phys. Rev. Lett., **58**, 2486 (1987).
- [2] E. Yablonovitch. Phys. Rev. Lett., **58**, 2059 (1987).
- [3] E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, R.D. Meade, A.M. Rappe, K.D. Brommer, J.D. Joannopoulos. Phys. Rev. Lett., **67**, 3380 (1991).
- [4] J.G. Fleming, S.Y. Lin. Opt. Lett., **24** (1), 49 (1999).
- [5] T.F. Kraus, R.M. De La Rue. Progr. Quant. Electron., **23**, 51 (1999).

- [6] В.Н. Богомолов. УФН, **24**, 171 (1987).
- [7] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky. Science, **282**, 2244 (1998).
- [8] O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff. Nature, **389**, 447 (1997).
- [9] B.T. Holland, C.E. Blanford, A. Stein. Science, **281**, 538 (1998).
- [10] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. Science, **281**, 802 (1998).
- [11] S.A. Johnson, P.J. Ollivier, T.E. Mallouk. Science, **283**, 963 (1999).
- [12] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Il Nuovo Cimento*, **17D**, 1349 (1995).
- [13] D.J. Norris, Yu.A. Vlasov. *Adv. Mater.*, **13**, 371 (2001).
- [14] Yu.A. Vlasov, N. Yao, D.J. Norris. *Adv. Mater.*, **11**, 165 (1999).
- [15] A.E. Blanco, Chomski, S. Grachtak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Drielt. *Nature*, **405**, 437 (2000).
- [16] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud, V. Fornes. *Langmuir*, **16**, 4405 (2000).
- [17] В.Г. Голубев, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон. *ФТП*, **35**, 1376 (2001).
- [18] S.V. Garonenko, V.N. Bogomolov, E.P. Petrov, A.M. Kapitov, D.A. Yarotsky, I.I. Kalosha, A.A. Eychmueller, A.L. Rogach, J. McGilp, U. Woggon, F. Gindele. *IEEE J. Lightwave Technol.*, **17**, 2128 (1999).
- [19] S.G. Romanov, T. Maka, C.M. Sotomayor Torres, M. Muller, R. Zentel. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 731 (2001).
- [20] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Г.А. Емельченко, И.А. Карпов, В.М. Масалов, Г.М. Михайлов, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **37**, 330 (2003).
- [21] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park. *J. Cryst. Growth*, **181**, 165 (1997).
- [22] Y.R. Ray, W.J. Kim, H.W. White. *J. Cryst. Growth*, **219**, 419 (2000).
- [23] А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, М.О. Воробьев. *ФТП*, **36** (3), 284 (2002).
- [24] J.R. Tuttle, M.A. Contreras, T.J. Gillespie, R.K. Garbor, R. Noufi. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **3**, 235 (1995).
- [25] *Справочник химика* (Л., Химия, 1971) т. 2.
- [26] А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде*. Справочник (Л., Химия, 1972).
- [27] Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. *Чистые химические вещества* (М., Химия, 1974).
- [28] В.В. Ратников. *ФТТ*, **39**, 956 (1997).
- [29] Г. Грей. *Электроника и химическая связь* (М., Мир, 1967).
- [30] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, И.И. Ходос, Т.В. Никифорова, М.Н. Ковальчук. *Микроэлектроника*, **31**, 234 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Ultra-violet luminescence of ZnO infiltrated in opal matrix

V.M. Masalov, E.N. Samarov, G.I. Volkodav,
G.A. Emelchenko, A.V. Bazhenov, S.I. Bozhko,
I.A. Karpov, A.N. Grusintsev*, E.E. Yakimov*

Institute of Solid State Physics,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* Institute of Microelectronics Technology
and High Purity Materials,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract ZnO infiltration technology has been developed by chemical deposition from a solution into 3-dimensional opal lattice, and samples of ZnO–opal composites were obtained with predominating UV emission at room temperature. The embedding degree has been checked up according to the sample weight increase and to the shift of the spectral position of the reflection maximum „stop band“. Results obtained by both ways agreed well. The optimal synthesis conditions of ZnO-filled opals were defined for the maximal intensity of the UV luminescence. It is shown that the use of „raw“ opals as well as noncomplete filling of the pores by a semiconducting material considerably increase the edge excitonic emission at room temperature. These results could be used for creation of effective laser light sources in UV spectral range with the aid of the „photonic crystal“ effect.