

Влияние примесей Fe, Cu, Si на формирование спектров излучения в объемных кристаллах ZnO

© М.М. Мездрогина[¶], Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, Н.К. Полетаев, И.Н. Трапезникова, М.В. Чукичев*, Г.А. Бордовский⁺, А.В. Марченко⁺, М.В. Еременко[×]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

⁺ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

[×] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 июля 2009 г. Принята к печати 20 августа 2009 г.)

На основании результатов комплексных исследований (спектров фотолюминесценции, рентгеновской флуоресценции и инфракрасной спектроскопии) показаны особенности формирования спектров излучения при изменении типа и концентрации фоновых примесей (Fe, Cu, Si), появляющихся как при выращивании, так и при обработке объемных кристаллов шлифованием и полировкой. Особое внимание уделено концентрации и типам связей водорода — основной примеси, препятствующей формированию кристаллов с *p*-типом проводимости.

1. Введение

Оксид цинка, широкозонный полупроводник $A^{II}B^{VI}$, характеризуется набором уникальных физических и оптических свойств, обеспечивающих его использование в различных областях современной техники, и является объектом интенсивных научных исследований последнего десятилетия [1–3]. Круг потенциального использования ZnO обширен и включает: пьезоэлектрические устройства, газовые сенсоры [4], прозрачные омические контакты для фотопреобразователей, варисторы, плоские полевые дисплеи FED, сверхтонкие гибкие TFT-экраны [5], светодиоды LED [6,7], сверхбыстрые сцинтилляторы [8,9], подложки для GaN при использовании метода молекулярно-лучевого роста [10]. Экстремально высокая энергия связи экситонов ($E = 60, 26, 22, 40$ мэВ для ZnO, GaN, ZnSe и ZnS соответственно) обеспечивает возможность получения высокоэффективной эмиссии в ультрафиолетовой области при комнатной температуре, связанной с прямой рекомбинацией экситонов. Отмечалось, что ZnO — материал, максимально адаптированный для получения на его основе лазерного излучения в ультрафиолетовом диапазоне при комнатной температуре [11].

Наиболее перспективны в ближайшем будущем структуры на основе ZnO как для светодиодов белого света, так и для использования данного материала при создании инжекционных лазеров в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне спектра, необходимых для фотолитографии. ZnO по сравнению со структурами на основе InGaN/GaN имеет ряд преимуществ. Известно, что величина порогового тока лазерных структур на основе InGaN/GaN велика, что может приводить к деструкции более узкозонно-

го InGaN, поскольку величина напряжения деструкции обратно пропорциональна E_g^3 [12,13].

Несмотря на то что наибольший объем публикаций в научной литературе посвящен исследованиям пленочных структур на основе ZnO, вплоть до настоящего времени не решены основные проблемы:

- 1) создание сильно легированного материала с *p*-типом проводимости;
- 2) получение воспроизводимых результатов на пленочных структурах;
- 3) поскольку проводимость может меняться в широких пределах, остается проблема создания материала с заданной величиной проводимости.

Цель данной работы — исследование влияния типа и концентраций вышеупомянутых примесей (Fe, Cu, Si, H) на формирование спектров излучения кристаллов ZnO, полученных двумя различными методами: гидротермальным и газофазным.

В данной работе исследуются объемные кристаллы ZnO. Среди большого разнообразия методов получения объемных кристаллов ZnO наиболее воспроизводимые результаты были получены при использовании 2 методов: гидротермального и газофазного. Вместе с тем рост кристаллов при использовании данных методов сопровождается внедрением неконтролируемых металлических и газовых примесей.

Основными параметрами, определяющими электрофизические ($n = N_D - N_A$, подвижность носителей) свойства кристаллов, полученных газофазным и гидротермальными методами, являются тип и концентрация примесей, концентрация собственных точечных (V_{O_2} , V_{Zn}) и протяженных дефектов — дислокаций [14]. Кристаллы, полученные гидротермальным методом, обладают высоким кристаллографическим совершенством (т.е. минимальным отклонением от заданного кристаллографи-

[¶] E-mail: margaret.m@mail.ioffe.ru

ческого направления), минимальной плотностью протяженных дефектов — дислокаций.

Известно [14], что наличие металлических примесей связано как с примесями в исходном металле — цинке, так и с примесями, поступающими из технологической оснастки. Если сравнивать газофазный и гидротермальный методы, то концентрация фоновых примесей больше при газофазном методе, проводимом при более высоких температурах в кварцевых реакторах, чем в гидротермальном методе, проводимом при более низких температурах. Характерными металлическими примесями являются Cu и Fe.

Кроме того, следует учесть вероятность наличия фоновой примеси Si из кварцевого стекла, а также после обработки выращенных кристаллов при шлифовании и полировке. Наиболее сильно из примесей, содержащихся в кристаллах, изучена примесь Cu. Считается, что Cu^{2+} в кристаллической решетке встает на место Zn^{2+} . Размеры ионного радиуса Cu^{2+} — $r = 0.72 \text{ \AA}$, Zn^{2+} — $r = 0.74 \text{ \AA}$; электроотрицательность Zn^{2+} — 1.65, а у Cu^{2+} — 1.9. Cu^{2+} , согласно [15], является глубоким акцептором. Fe является $3d$ -металлом с незаполненной d -оболочкой и в отличие от Cu может существовать в 2 различных зарядовых состояниях: Fe^{2+} ($r = 0.74 \text{ \AA}$, электроотрицательность 1.83) и Fe^{3+} (ионный радиус $r = 0.64 \text{ \AA}$). Однако достоверных литературных данных о влиянии Fe на параметры кристаллов ZnO не имеется. Среди газовых примесей, наиболее часто исследуемых в ZnO, является H_2 , поскольку в процессе газотранспортных реакций H_2 является одним из основных компонентов. H_2 может образовывать связи с O_2 , создавая O-H группу и нарушая стехиометрическое соотношение, а также с вакансией цинка, образуя комплексы $V_{\text{Zn}} + n\text{H}$ ($n = 0, 1, 2, 3$) [16]. Также H_2 может вставать между Zn и O_2 , образуя связи с другими неконтролируемыми фоновыми примесями (в частности, с Si) [17].

2. Эксперимент

Оптические измерения проводились на дифракционном спектрометре СДЛ-2 с обратной линейной дисперсией 1.3 нм/мм в области краевой и примесной люминесценции ZnO. Спектры фотолюминесценции кристаллов изучались при стационарном возбуждении He—Cd-лазером (мощность $P = 15 \text{ мВт}$, $\lambda = 325 \text{ нм}$) при различных температурах $T = 4.2, 77, 300 \text{ К}$. Для корректного сравнения спектров излучения различных кристаллов ZnO контролируемые параметры — угол падения луча, интенсивность возбуждающего света, температура — были постоянными. Определение типа связей водорода было выполнено с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии на фурье-спектрометре. Металлические примеси определялись с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на установке „X-ART“.

В качестве исследуемых образцов были кристаллы ZnO, полученные двумя различными методами: гидротермальным (1 тип) и газофазным (2 тип), отличающиеся значениями плотности дислокаций. В кристаллах ZnO, полученных гидротермальным методом, плотность дислокаций была менее 10 см^{-2} , для кристаллов, полученных газофазным — более 10^4 см^{-2} . Это вызвано тем, что в гидротермальном методе кристаллы росли в термодинамически равновесных условиях, скорость роста составляла 0.01–0.1 мм в сутки. В кристаллах, полученных газофазным методом, концентрация носителей заряда (определенная по методу Ван-дер-Пау) $N_D - N_A = 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu = 150 - 350 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Кристаллы росли в термодинамически неравновесных условиях, скорость роста варьировалась в пределах 0.1–0.2 мм в сутки.

Поскольку кристаллы ZnO имеют гексагональную структуру, измерения проводились перпендикулярно оси $C_6(0001)$. Кристаллы были ориентированы с помощью рентгеноструктурного гониометра, камера КРСА, в установке для рентгеноструктурного анализа УРС-59.

3. Экспериментальные данные и обсуждение

При изучении влияния металлических примесей на вид спектров излучения кристаллов ZnO наиболее информативными являются результаты измерений при гелиевых температурах. На рис. 1, *a, b* представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристалла ZnO 1 типа при температуре $T = 4.2 \text{ К}$, в коротковолновой области спектра ($\lambda = 363 - 368, 370 - 390 \text{ нм}$). Как видно из рисунков, в спектре имеются линии, соответствующие свободному A -экситону $FX_A^{n=1}$ ($\lambda = 367 \text{ нм}$); B -экситону, связанному на нейтральном доноре (D^0, X_B) $\lambda = 367.7 \text{ нм}$; A -экситону, связанному на нейтральном доноре (D^0, X_A) $\lambda = 372 \text{ нм}$, и его фоновым повторениям ($(D^0, X_A) - 1\text{LO}$) $\lambda = 376.2 \text{ нм}$, ($(D^0, X_A) - 2\text{LO}$) $\lambda = 384.9 \text{ нм}$. Таким образом, кристаллы 1 типа обладают набором оптических параметров, характерных для ZnO [15].

Влияние поляризации на вид спектров ФЛ того же кристалла при $T = 4.2 \text{ К}$ показано на рис. 2. При ориентации $\mathbf{E} \perp C_6$ (рис. 2, *a*), $\lambda = 365.7 \text{ нм}$, имеет место сдвиг максимума длины волны излучения свободного экситона (по сравнению со спектром на рис. 1, *a*) в коротковолновую область спектра на 1.3 нм. При измерении спектра ФЛ при поляризации $\mathbf{E} \parallel C_6$ (рис. 2, *b*), $\lambda = 361.6 \text{ нм}$, также имеет место сдвиг линии излучения в коротковолновую область спектра, но величина сдвига составляет 8.3 нм. Имеет место явно выраженная анизотропия оптических параметров в исследуемом кристалле. В кристаллах ZnO 1 типа концентрация примеси Fe составляла $10^{18} \text{ см}^{-3} < C_{\text{Fe}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Для кристаллов 2 типа (рис. 3, кривая 1) с той же концентрацией примеси Fe $10^{18} < C_{\text{Fe}} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$

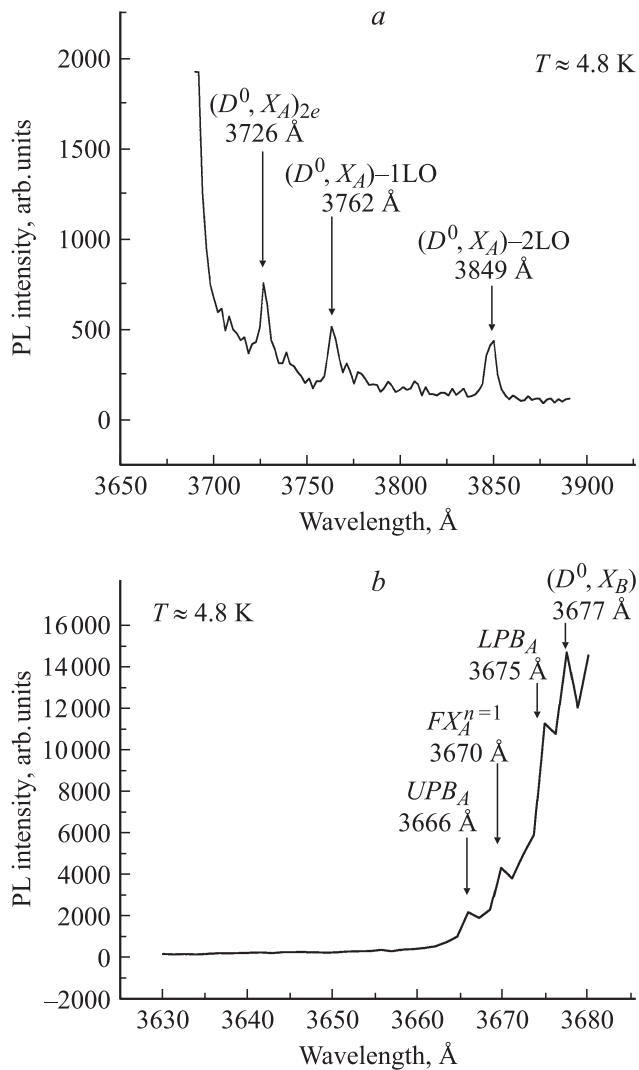


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристалла ZnO (1 типа) при $T = 4.8$ К, без поляризации, в коротковолновой области спектра λ , Å: *a* — 3700–3900, *b* — 3630–3680.

при $T = 4.8$ К интенсивность излучения больше, чем для кристаллов 1 типа; величина $\text{FWHM} = 3.5$ мэВ, $\lambda_{\text{max}} = 368.2$ нм; имеется также пик излучения $\lambda = 367.7$ нм. Линия излучения, характерная для свободного *A*-экситона $\text{FX}_A^{n=1}$ ($\lambda = 367$ нм), отсутствует.

На рис. 4 показан спектр при поляризации $\mathbf{E} \perp C_6$ и $T = 4.2$ К для кристалла 2 типа. По сравнению с кристаллом 1 типа при той же поляризации (рис. 2, *a*) спектр неоднородно уширен в той же области спектра.

На рис. 3 (кривая 2) приведено влияние увеличения температуры измерения ($T = 77$ К по сравнению с $T = 4.2$ К) на вид спектра ФЛ кристалла 2 типа. Оказалось, что $\lambda_{\text{max}} = 368.7$ нм, есть также пик при $\lambda = 368.07$ нм. Видно, что имеет место сдвиг максимума излучения в длинноволновую область спектра, при этом интенсивность излучения при $T = 77$ К значительно отличается от величины интенсивности излучения при $T = 4.2$ что, вероятно, связано с на-

личием внутренних пьезоэлектрических полей в кристалле. При увеличении температуры от 4.2 до 77 К влияние полей на интенсивность излучения уменьшается.

Исследовалось влияние концентрации примесей на формирование спектра ФЛ при $T = 4.2$ К кристаллов 1 типа (рис. 5, кривая 2). Для сравнения приведен вид спектра ФЛ кристаллов 2 типа (рис. 5, кривая 1) при одинаковой концентрации примеси. Интенсивность излучения кристаллов 2 типа больше, чем кристаллов 1 типа, что может быть связано с наличием большей, чем в кристаллах 1 типа, плотности дислокаций, выступающих в роли внутреннего геттера. Примесь Fe (металл с незаполненной *3d*-оболочкой) может находиться в двух различных зарядовых состояниях 2+ и 3+, имея различные размеры ионных радиусов по отношению к Zn ($\text{Zn}^{2+} - 0.74$ Å, $\text{Fe}^{2+} - 0.74$ Å,

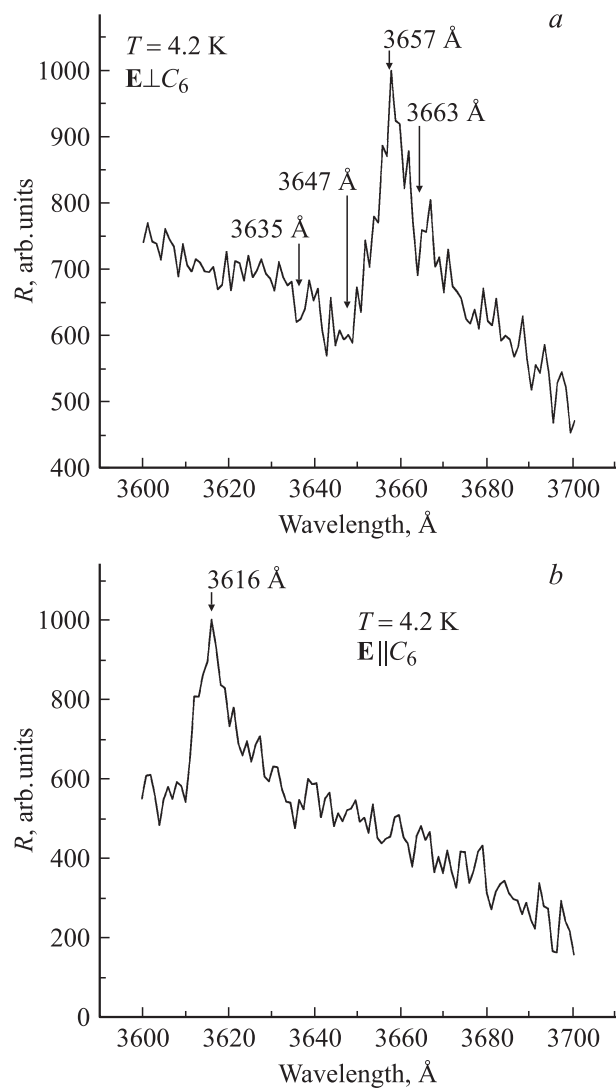


Рис. 2. Влияние поляризации на вид спектров фотолюминесценции кристаллов ZnO, полученных гидротермальным методом (1 типа), при $T = 4.2$ К. Поляризация: *a* — $\mathbf{E} \perp C_6$, *b* — $\mathbf{E} \parallel C_6$.

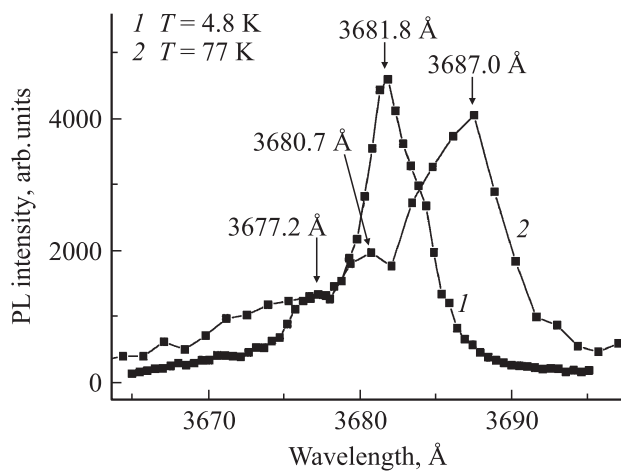


Рис. 3. Влияние температуры измерения на вид спектров фотолюминесценции кристаллов ZnO, полученных газофазным методом (2 типа).

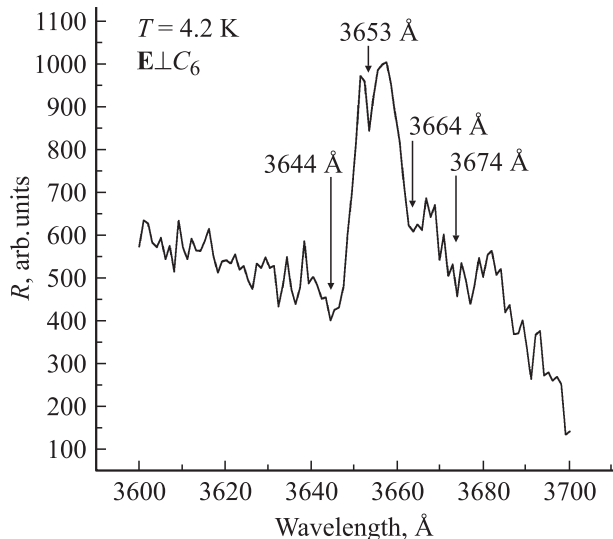


Рис. 4. Вид спектра фотолюминесценции для кристалла ZnO, полученного газофазным методом (2 типа), при $T = 4.2$ K и поляризации $E \perp C_6$.

Fe^{3+} — 0.64 \AA), величины электроотрицательности: — Zn^{2+} — 1.65, Fe^{2+} — 1.83. Если Fe^{2+} встает на место Zn^{2+} в кристаллической решетке, то вследствие разницы в величинах электроотрицательности в кристаллах с n -типом проводимости Fe^{2+} может выступать как безызлучательный центр, в роли глубокого акцептора, как и Cu^{2+} . В случае зарядового состояния примеси Fe, равного 3+, и величины ионного радиуса у Fe^{3+} — 0.64 \AA , т.е. меньшей, чем у Zn^{2+} — 0.74 \AA , возможно появление напряжений, компенсирующих напряжения в решетке ZnO.

Ранее с помощью мёссбауэровской спектроскопии на примере примеси Eu в пленках a -Si:H было показано, что примесь может быть в двух зарядовых

состояниях: Eu^{2+} и Eu^{3+} , если высока концентрация дефектов (более 10^{17} см^{-3}) в исходной полупроводниковой матрице. Если концентрация дефектов уменьшается (менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), то зарядовое состояние примеси может быть только Eu^{3+} . Можно предположить, что для кристаллов 2 типа соотношение концентраций примеси Fe в разных зарядовых состояниях 2+ и 3+ менее существенно, чем для кристаллов 1 типа, поскольку наличие внутреннего геттера приводит к уменьшению концентрации дефектов.

При увеличении концентрации примеси Fe в диапазоне $10^{19} \text{ см}^{-3} < C_{Fe} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T = 4.2$ K в кристаллах 1 типа (рис. 5, кривая 3) интенсивность излучения в коротковолновой области существенно уменьшается, $\lambda_{max} = 370$ нм, и появляется полоса излучения в длинноволновой области спектра. Увеличение концентрации примеси железа C_{Fe} может приводить к тому, что увеличивается концентрация безызлучательных центров рекомбинации. Причиной появления полосы излучения в длинноволновой области спектра (с незначительной интенсивностью) может быть общее увеличение концентрации примеси Fe, часть которой при взаимодействии с собственными точечными дефектами образует комплексы, являющиеся как глубокими, так и мелкими уровнями.

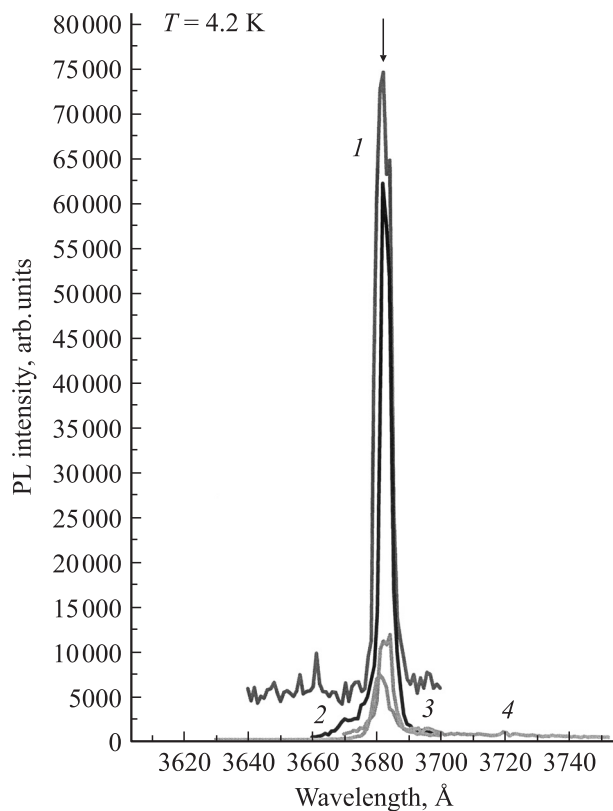


Рис. 5. Влияние концентрации примесей (Fe, Cu) на вид спектров фотолюминесценции кристаллов ZnO при $T = 4.2$ K. 1, 3, 4 — кристаллы 1 типа; 2 — 2 типа. Легирование примесью: 1, 2, 3 — Fe, 4 — Cu.

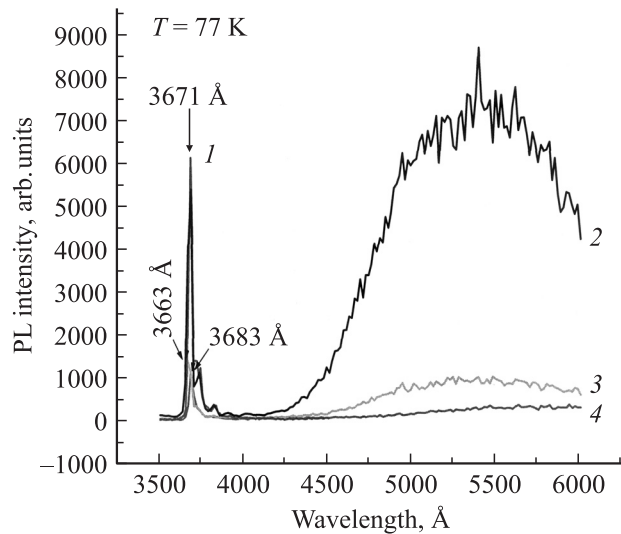


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции кристаллов ZnO при $T = 77$ К: 1, 4 — 2 типа; 2, 3 — 1 типа. Легирование примесями: 1, 2, 3 — Fe, 4 — Cu.

Влияние Cu на вид спектров ФЛ кристаллов ZnO (1 типа) при $T = 4.2$ К приведено на рис. 5, спектр 4. Интенсивность излучения в УФ области спектра еще уменьшилась по сравнению с интенсивностью излучения, представленной спектром 3 того же рисунка.

На рис. 6 представлены спектры ФЛ кристаллов при увеличении температуры измерений до $T = 77$ К. При $T = 77$ К в кристаллах 2 типа (рис. 6, кривая 1) интенсивность излучения в УФ области спектра больше, чем в кристаллах 1 типа. Примесная полоса излучения не наблюдается. Это, вероятно, связано с тем, что вследствие большой плотности дислокаций (более 10^4 см $^{-2}$), являющихся внутренним геттером, примесь Fe декорируется дислокациями, что ведет к уменьшению концентрации безызлучательных центров, уменьшению интенсивности излучения примесной полосы. Другой причиной уменьшения влияния повышения температуры на величину интенсивности излучения является релаксация возникающих напряжений дислокациями в кристалле ZnO.

Для кристаллов 1 типа при увеличении температуры измерения наблюдается увеличение величины $\text{FWHM} = 30$ мэВ (рис. 6, кривая 2), уменьшение интенсивности излучения в УФ области спектра (по сравнению с интенсивностью излучения при $T = 4.2$ К), появление интенсивной полосы излучения в длинноволновой области, равной величине интенсивности излучения в УФ области спектра. Увеличение температуры измерений может приводить к возрастанию влияния различных комплексов — (примесь Fe) + дефекты, например, вакансий кислорода V_{O} , а также напряжения в кристалле, что ведет к уменьшению интенсивности излучения. Появление полосы излучения в длинноволновой области, вероятно, связано с появлением мелких и глубоких уров-

ней, образованных комплексами с участием точечных дефектов, в частности ($\text{Fe}^{3+} + V_{\text{O}}$).

Увеличение концентрации примеси железа (10^{19} см $^{-3} < C_{\text{Fe}} < 10^{20}$) в кристаллах 1 типа приводит к уменьшению интенсивности излучения в УФ области спектра при $T = 77$ К (рис. 6, кривая 3) и уменьшению интенсивности излучения в длинноволновой области спектра. Возможно, увеличение температуры при существенном увеличении концентрации примеси приводит к существенному увеличению напряжений. Уменьшение интенсивности излучения в длинноволновой области спектра может быть также обусловлено тем, что происходит перераспределение концентрации Fe между состояниями Fe^{2+} и Fe^{3+} с образованием комплексов с участием точечных дефектов ($\text{Fe}^{2+} + V_{\text{O}}$), являющихся безызлучательными центрами.

Введение в процессе роста примеси Cu (концентрация $C_{\text{Cu}} > 10^{19}$ см $^{-3}$), если примесь Cu^{2+} на месте Zn (радиус Cu^{2+} 0.72 Å, электроотрицательность 1.9), приводит к тому, что, как и в случае Fe (при $T = 77$ К), уменьшается интенсивность излучения в УФ области спектра, но в отличие от Fe в длинноволновой области практически отсутствует излучение (рис. 6, кривая 4). Таким образом, примесь Cu^{2+} образует глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне ZnO, в то время как Fe, реализуя зарядовое состояние Fe^{2+} или Fe^{3+} , может образовывать мелкие уровни вследствие возможного образования комплексов с точечными дефектами.

Известно, что получение ZnO с p -типом проводимости является основной проблемой при создании p - n -структур на основе данного материала. Одной из неконтролируемых примесей является H_2 в случае роста кристаллов газофазным методом, а другой фоновой неконтролируемой примесью является кремний. Присутствие Si, концентрация которого составляет $10^{18} < C_{\text{Si}} < 10^{19}$ см $^{-3}$, было обнаружено с помощью рентгеновской флуоресценции (рис. 7). Водород H_2 в

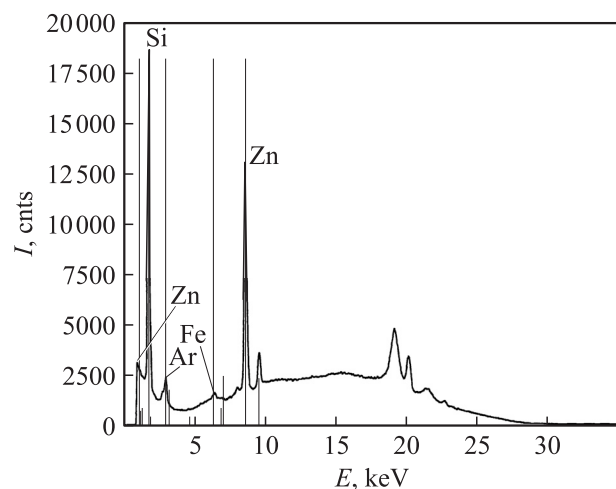


Рис. 7. Спектр рентгеновской флуоресценции кристалла ZnO (2 типа). Толщина кристалла $d < 0.5$ мм.

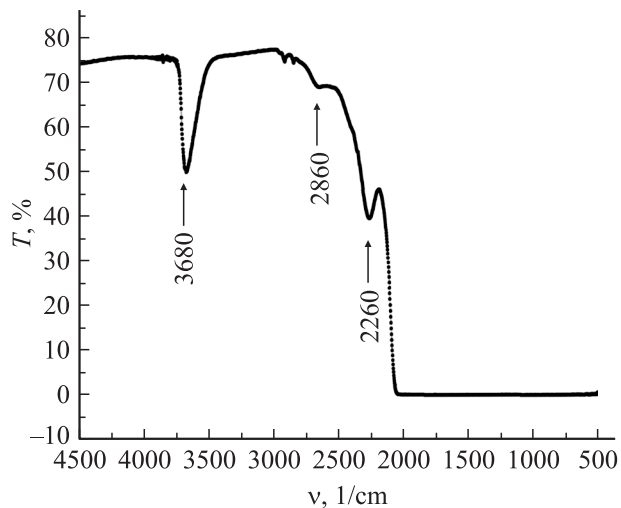


Рис. 8. Спектр кристалла ZnO 2 типа ($d < 0.5$ мм) в инфракрасной области излучения.

кристаллах ZnO является мелким донором, образующим связи O–H, и тем самым способствует нарушению стехиометрического соотношения, т.е. увеличению концентрации собственных точечных дефектов.

На рис. 8 представлен вид ИК спектра кристалла ZnO. Были обнаружены линии поглощения 3680 , 2260 см^{-1} и с незначительной интенсивностью — 2860 см^{-1} . Полосу поглощения 3680 см^{-1} можно связать с образованием комплексов H_2 с O_2 , Zn, а полосы поглощения 2260 , 2860 см^{-1} — как проявление связей $\text{SiH}_2\text{—OH}$, $\text{SiH}_3\text{—OH}$, т.е. полосы, вызванные присутствием Si. Комплексы H_2 с O_2 , Zn приводят к увеличению концентрации собственных точечных дефектов в запрещенной зоне ZnO. Интенсивность излучения кристалла ZnO, в котором концентрация фоновой примеси кремния, $10^{18} < C_{\text{Si}} < 5 \cdot 10^{19}$ см^{-3} , мала. По всей вероятности, Si, являясь основной фоновой примесью в кристаллах ZnO с малой толщиной, полученных газозафазными методами, образует центры безызлучательной рекомбинации с дефектами или другими примесями.

4. Заключение

1) В спектре фотолюминесценции при $T = 4.2$ К кристалла ZnO, полученного гидротермальным методом, имеется линия излучения, характерная для свободного A-экситона $F\text{X}_A^{n=1}$ ($\lambda = 367$ нм).

2) Исследовано влияние примесей Fe, Cu, Si и газовой примеси H_2 на формирование спектров фотолюминесценции кристаллов ZnO, полученных как гидротермальным, так и газозафазным методом. Показано, что увеличение концентрации фоновых примесей Fe, Cu, Si приводит к существенному уменьшению интенсивности излучения.

3) Двумя независимыми методами обнаружена примесь кремния в кристаллах, полученных газозафазным методом.

4) С помощью инфракрасной спектроскопии идентифицированы полосы поглощения в кристаллах ZnO, характерные для примесей H_2 .

Список литературы

- [1] *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications*, ed. by C. Jagadish, S. Pearton (Els. Bier, 2006) p. 589.
- [2] D.S. Look. *J. Electron. Mater.*, **35**, 1299 (2006).
- [3] Z.L. Wang. *Appl. Phys. A. Materials Science and Processing*. 2007. DOI: 10.1007/s00339-007-3942-8.
- [4] P.M. Parthangal, R.E. Cavicchi, M.R. Zachariah. *Nanotechnology*, **17**, 3786 (2006).
- [5] Y.J. Li, Y.W. Kwon, M. Jones et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 720 (2006).
- [6] D.S. Look, B. Claflin. *Phys. Status Solidi B*, **241**, 624 (2005).
- [7] U. Ozgur, Ya.I. Aliviv, C. Liu. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [8] S.E. Derenzo, M.J. Weber, M.K. Klintonberg. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **486**, 214 (2002).
- [9] P.J. Simpson, R. Tojsssem, A.W. Hunt et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **505**, 82 (2003).
- [10] X. Gu, M.A. Reshchikov, A.I. Teke. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2268 (2004).
- [11] M. Zamfirescu, A. Kavokin, B. Gil et al. *Phys. Rev. B*, **65**, 161 205 (2002).
- [12] И.Н. Завестовская. *Тез. докл. симп. „Полупроводниковые лазеры: физика и технология“* (СПб., 5–7 ноября, 2008) p. 37.
- [13] Г.П. Яблонский, Е.В. Луценко, Н. Kalisch, R.H. Janson, M. Houken. *Тез. докл., симп. „Полупроводниковые лазеры: физика и технология“* (СПб., 5–7 ноября, 2008) p. 27.
- [14] L.N. Dem'yanets, V.I. Lyutin. *J. Cryst. Growth*, **310**, 993 (2006).
- [15] G. Brauer, W. Anwand et al. *Phys. Rev. B*, **79**, 115 212 (2009).
- [16] *Рост кристаллов*, под ред. К. Гудмана (М., Мир, 1977).
- [17] М.М. Мездрогина, О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **22** (4), 262 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of the impurities (Fe, Cu, Si) on the forming of the emission spectra in ZnO crystals

M.M. Mezdrogina, E.Yu. Danilevskii, R.V. Kuz'min, N.K. Poletaev, I.N. Trapeznikova, M.V. Chukichev, G.A. Bordovskii⁺, A.V. Marchenko⁺, M.V. Eremenko[×]*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Lomonosov Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

⁺ Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia

[×] St. Petersburg State Polytechnical University,
195021 St. Petersburg, Russia

Abstract The particularities of the forming the emission spectra in the ZnO crystals have been demonstrated on the base of the complex investigations (the measurements of photoluminescence spectra, X-ray fluorescence spectra, infrared spectroscopy) under variation of the types and concentrations of the basic impurities Fe, Cu, Si. In the ZnO crystals, these impurities take place as in the growing processes, as well as in the aftergrowing treatment (grinding, polishing). The concentrations and types of hydrogen bonding as the principal impurity, preventing of forming of ZnO crystals with *p*-type of conductivity is spared the particular attention.