

## ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ ОКСИ ЦИНКА

А.Н. Георгобiani, В.А. Вайнхольд

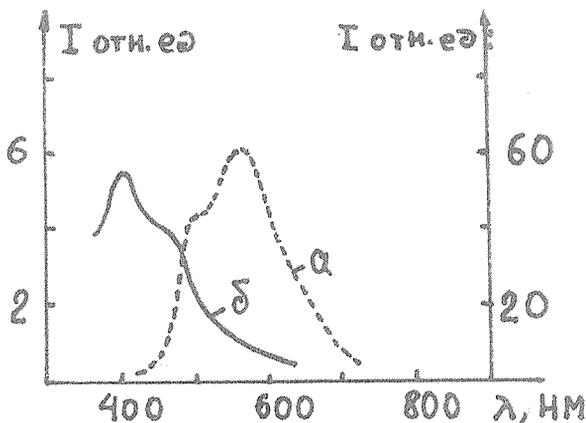
УДК 535.37

*Представлены результаты исследования спектров фото- и термолюминесценции окиси цинка, идентифицированы пять локальных центров с энергиями 2,78; 2,67; 0,1 эВ ниже дна зоны проводимости и 2,88 и 3,07 эВ выше дна валентной зоны. Высказаны предположения о природе этих центров.*

Работа посвящена определению положения энергетических уровней локальных центров самоактивированных кристаллов и порошков ZnO. Приведены результаты исследования спектров фото- и термолюминесценции (ТЛ), фото-ЭПР, электропоглощения (ЭП) и фотопроводимости (ФП).

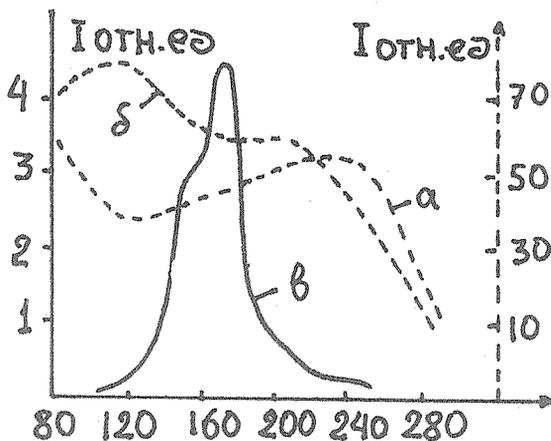
Исследованы монокристаллы ZnO, полученные гидротермальным методом, а также порошки ZnO, полученные путем частичного восстановления стехиометрического ZnO, путем отжига ZnO и другими методами. Монокристаллы желтого цвета с удельной проводимостью  $10^8 - 10^9$  (Ом·см)<sup>-1</sup>.

Фотолуминесценция (ФЛ) возбуждалась светом с длиной волны  $\lambda = 365$  нм. В видимой части спектра при  $T = 80$  К наблюдается широкая по-



Р и с. 1. Спектр фотолуминесценции монокристаллов окиси цинка (а) и спектр проводимости ZnO (б) при  $T = 80$  К

лоса с максимумами в области 510 и 590 – 620 нм (рис. 1, кривая а). Сложная форма спектра обусловлена неразделенными полосами зеленого и желто-оранжевого свечения, характерного для ZnO /1,3/. Исследована температурная зависимость интенсивности ФЛ в этих полосах. Для этого с помощью монохроматора были выделены два участка спектра при 510 и 590 нм. Измерена температурная зависимость их интенсивности свечения в диапазоне 80-300 К. Получено различное изменение интенсивности зеленой и желто-оранжевой полос (рис. 2, кривые а, б). Это означает наличие по крайней мере



Р и с. 2. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции при 510 нм (а) и 590 нм (б); кривая термовысвечивания монокристалла окиси цинка при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda = 365$  нм (в)

двух типов центров свечения. В спектрах ФЛ самоактивированных порошков ZnO обычно присутствуют либо зеленая, либо желто-оранжевая полосы свечения, что обусловлено различием в способах получения этих порошков. Зеленое свечение ZnO обычно приписывается однозарядным вакансиям кислорода (переходы электронов из зоны проводимости на ионизованные центры /1/). Природа желто-оранжевой полосы трактуется неоднозначно /2,3/.

ТЛ исследована в том же интервале температур. Обычно в спектре термовысвечивания (ТВ) самоактивированных кристаллов наблюдаются три пика с максимумами при 110, 150 и 180 К /4,5/. На кривой ТВ наших образцов присутствовали два пика при 150 и 170 К. (рис. 2, кривая в). По методике, предложенной в /6/, мы рассчитали уровни ловушек. Получены значения  $E_1 = 0,3$  эВ и  $E_2 = 0,1$  эВ соответственно для пиков при 170 и 150 К.

С целью определения энергетических уровней центров свечения были проведены эксперименты, включающие измерения спектров ЭП, ФП, а также фото-ЭПР. Спектры ЭП измерялись методом "сэндвича" /7/. Свет направлялся параллельно оптической оси кристалла и вектору электрического поля. В спектре ЭП при  $T = 80$  К наблюдаются четыре пика при 2,67; 2,78; 2,88 и 3,07 эВ (рис. 3). Характерный спектр ФП при  $T = 80$  К представлен на рис. 1, кривая б. Выделяется пик с максимумом при 2,79 эВ и плечо в области 2,6 эВ.

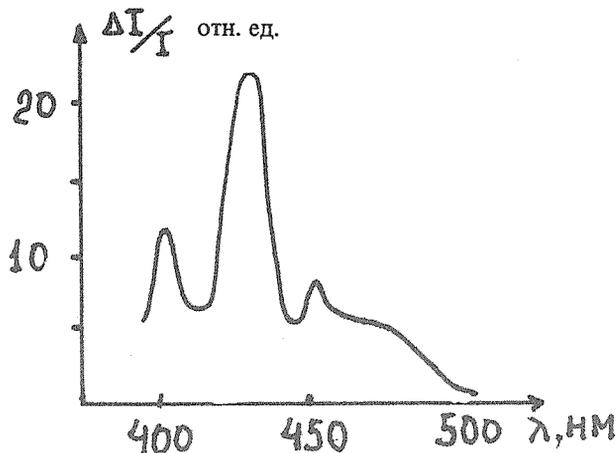


Рис. 3. Спектр электропоглощения ZnO при  $T = 80$

Сравнение спектров ФП и ЭП дает основание предположить, что пики ЭП при 2,78 и 2,67 эВ связаны с переходами электронов с центров в зону проводимости, а при 2,88 и 3,07 эВ — из валентной зоны на центры, поскольку особенности в спектре ФП во втором случае не наблюдаются.

Для подтверждения этого предположения были проведены измерения фото-ЭПР. Использован ЭПР-спектрометр фирмы Bruker марки ER-200tt с приставкой на основе монохроматора SPM-2 и лампы накаливания СИ-300. Исследованы спектры ЭПР при 100 и 300 К.

У монокристаллов наблюдается пять групп линий тонкой структуры, которые соответствуют марганцу в виде  $Mn^{2+}$  /8/. На двухвалентном ионе марганца ЭПР не чувствителен к воздействию света. Кроме того, при  $\parallel H$  наблюдается интенсивная линия с  $g_{\parallel} = 2,006$ , связанная с железом в виде  $Fe^{3+}$  /9/. Этот сигнал фоточувствителен при 100 К. Максимум его гашения —

при  $\lambda = 430$  нм (2,88 эВ). При этой энергии в спектре ЭП наблюдается пик, а в спектре ФП он отсутствует. Следовательно, можно предположить, что гашение сигнала ЭПР иона  $\text{Fe}^{3+}$  может происходить путем перехода электронов из валентной зоны с превращением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в диамагнитные ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

Спектры ЭПР порошков с зеленым свечением и монокристаллов  $\text{ZnO}$  при 100 К имеют резонансную линию с  $g_{\parallel} = 1,956$ . Значение  $g < 2$  соответствует парамагнитному центру. В  $\text{ZnO}$  с зеленым свечением ЭПР тушится светом с  $\lambda = 445$  нм (2,78 эВ), что коррелирует с данными по ФП и ЭП. Можно предположить, что центр с уровнем 2,78 эВ является "зеленым" центром свечения и представляет собой вакансию кислорода, занятую одним электроном.

Сопоставляя спектры ЭП и ФП с кривыми термовысвечивания, можно предположить, что максимум в спектре ЭП при 3,07 эВ соответствует заполнению электронной ловушки глубиной 0,2 эВ переводом электрона из валентной зоны, поскольку в спектре ФП при этой энергии особенностей нет. Электронными ловушками в  $\text{ZnO}$  могут быть однозарядные межузельные ионы цинка ( $\text{Zn}_i^+$ ).

Пик в спектре ЭП при 2,67 эВ, которому, по-видимому, соответствует особенность в спектре ФП при 2,6 эВ, возможно связан с освобождением электрона с уровня центра желто-оранжевой люминесценции. Природа этого центра неясна.

В заключение авторы выражают благодарность И.А. Горну за помощь в измерениях ЭПР.

Поступила в редакцию 2 февраля 1984 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Mollwo, Z. f. Physik, 162, 557 (1961).
2. O. Schirmer, D. Zwinger, Sol. St. Comm., 8, 1559 (1970).
3. Я.М. Зеликин, Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим., 2, 51 (1966).
4. К.В. Шалимова, В.А. Никитенко, ЖПС, 22, 667 (1975).
5. D. De Muer, W. Maenhout-Van der Vorst, Physica, 39, 123 (1968).
6. Ч.Б. Луцик, Труды института физ. и астроном. АН СССР, 3, 143 (1955).
7. М. Кардона, Модуляционная спектроскопия, "Мир", 1972 г., с. 196.
8. A. Hausmann, H. Huppertz, Phys. Chem. Solids, 29, 1369 (1968).
9. A. Hausmann, J. Phys. Soc. Japan, 26, 91 (1969).