

І.В. МАРКЕВИЧ,¹ Л.В. БОРКОВСЬКА,¹ Є.Ф. ВЕНГЕР,¹ Н.О. КОРСУНСЬКА,¹
В.І. КУШНІРЕНКО,¹ О.В. МЕЛЬНИЧУК,² Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК,²
Л.Ю. ХОМЕНКОВА¹

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: tov310310@gmail.com)

² Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600)

ЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

УДК 539

Огляд присвячено результатам, отриманим при дослідженні електричних, фотоелектричних, оптичних і люмінесцентних характеристик нелегованих монокристалів оксиду цинку, вирощених газофазним методом. Показано, що за високу електропровідність ZnO відповідають атоми міжвузлового цинку Zn_i – мілкі донори, які мають помітну рухливість в кристалічній ґратці при температурах, близьких до кімнатної. Виявлено, що перелокалізація атомів Zn_i під дією внутрішніх полів призводить до появи залишкової провідності, зсуву краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік і спотворенню спектра екситонної люмінесценції. Доведено, що тонкий приповерхневий шар з високою електропровідністю утворюється завдяки накопиченню донорів Zn_i біля поверхні кристала внаслідок їх дрейфу в полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. На основі зіставлення спектрів екситонної люмінесценції і спектрів збудження випромінювання, пов'язаного з дефектами ґратки, зроблено висновок про те, що в процесі збудження останнього домінуючу роль відіграє безвипромінювальна анігіляція екситонів на центрах випромінювання з передачею енергії, що звільняється, електронам на цих центрах. Досліджена термолюмінесценція ZnO, що збуджується теплом Джоуля. Показано, що цей ефект зумовлений рекомбінацією створених теплом рівноважних носіїв на дефектах ґратки.

Ключові слова: ZnO, люмінесценція, дефекти, фотопровідність, дрейф міжвузлового цинку Zn_i .

1. Вступ

Інтенсивне дослідження оксиду цинку як напівпровідника розпочалось приблизно п'ятдесят років тому. За цей час були ретельно вивчені електричні, оптичні, люмінесцентні, п'єзо- та піроелектричні властивості цього матеріалу і на його основі розроблені такі прилади, як варистори, п'єзоелектричні перетворювачі, прозорі електроди, газові сенсори. В останні роки ZnO знову привертає до себе підсилену увагу дослідників, як перспективний матеріал для випромінювачів світла в ультрафіолетовій та блакитній областях спектра, який може замінити нітрид галію. Випромінюючи практично в тій самій області спектра, що й

GaN, порівняно з останнім, ZnO має такі суттєві переваги, як значно більшу енергію зв'язування екситона, більш високу механічну міцність, термостійкість і радіаційну стійкість, а також відносно невелику вартість і простоту виготовлення [1–3]. Єдиним, проте дуже важливим з точки зору оптоелектроніки, недоліком оксиду цинку є відсутність високоякісного матеріалу *p*-типу. Незважаючи на інтенсивні зусилля багатьох дослідників, дотепер отримані лише тонкі шари *p*-типу з високою концентрацією дефектів і нестабільною провідністю, яка змінюється з часом і навіть іноді конвертує в *n*-тип [3]. Тому розробка надійного методу отримання високоякісного матеріалу *p*-типу є вельми актуальною проблемою.

Важкість виготовлення ZnO *p*-типу пов'язана з малою розчинністю акцепторних домішок, з одного боку, і великим вмістом мілких донорів, з другого [3, 4]. Нелеговані кристали, вирощені в стехіометричній області спектра, що й

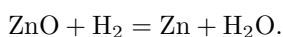
© І.В. МАРКЕВИЧ, Л.В. БОРКОВСЬКА,
Є.Ф. ВЕНГЕР, Н.О. КОРСУНСЬКА,
В.І. КУШНІРЕНКО, О.В. МЕЛЬНИЧУК,
Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК, Л.Ю. ХОМЕНКОВА, 2018

тричних умовах, містять 10^{16} – 10^{17} см^{-3} воднеподібних донорів (так звані “залишкові донори”) і лише 10^{15} см^{-3} акцепторів [1–5]. Очевидно, що винайдення способу зменшення концентрації залишкових донорів могло б суттєво полегшити одержання матеріалу *p*-типу. У зв’язку з цим з’ясуванню природи залишкових донорів і механізму їх утворення нині приділяється велика увага [2, 4–16].

Відомо, що ZnO завжди містить в собі надлишковий цинк [1]. Виходячи з цього факту, а також оскільки концентрація залишкових донорів навіть в дуже чистих кристалах досягає 10^{17} см^{-3} , було зроблено висновок про те, що цими донорами є власні дефекти, або вакансії кисню V_O , або міжвузловинні атоми цинку Zn_i [1, 17–19]. Проте, нещодавно на роль залишкового донора був запропонований новий кандидат – міжвузловинний водень H_i [11–16].

Локальні центри, пов’язані з воднем, були детально вивчені в Si та сполуках A_3B_5 . Встановлено, що в цих напівпровідниках водень є амфотерною домішкою, при цьому в матеріалі *p*-типу він діє як донор, а в матеріалі *n*-типу – як акцептор, і, таким чином, його введення в напівпровідник завжди приводило до зменшення провідності [16, 20]. Саме такий ефект сподівались одержати і в ZnO, але результат виявився протилежним: після легування воднем провідність оксиду цинку зростала [13–17]. Проведені теоретичні розрахунки підтвердили, що водень у ZnO може бути лише мілким донором, що являє собою атом водню у міжвузловинні [11, 12]. Оскільки водень в тому чи іншому вигляді завжди є присутнім при вирощуванні кристалів ZnO, було зроблено висновок, що саме він є джерелом залишкових донорів [11–16].

Взагалі кажучи, той факт, що легування ZnO воднем приводить до зростання його провідності завжди утворенню мілких донорів, був встановлений ще в роботах 50-х років [21, 22], які потім виявилися забутими. В цих роботах, однак, донори досліджувались лише за допомогою електричних методів (температурна залежність провідності, ефект Холла), що не дає змоги визначити хімічну природу донора. Між тим відомо, що водень відновлює оксид цинку згідно з реакцією



Таким чином, при обробці воднем збільшення провідності може бути, в принципі, зумовлено по-

явою власних дефектів. Одним з методів, які дають змогу встановити хімічну природу центра, є дослідження спектрів інфрачервоного поглинання. У роботах [23, 24] за допомогою цього методу були досліджені кристали ZnO, оброблені водневою або дейтерієвою плазмою. Було показано, що після обробки в кристалах з’являються мілкі донори H_i та D_i , які можуть бути ізольованими або створювати комплекси з власними акцепторами. Такі центри, однак, не були виявлені в кристалах, не легованих спеціально [23, 24]. Крім того, виявилось, що центри, пов’язані з воднем, зникають після нагріву кристала до 550–600 °C [9, 23, 24]. Отже, можна зробити висновок, що залишковими донорами є власні дефекти. Питання про те, який з цих дефектів – V_O чи Zn_i – є домінуючим, все ще дискутується в літературі [25–28]. Більшість дослідників, проте, віддає перевагу останньому, оскільки:

а) є підстави вважати V_O глибоким донором [10, 25];

б) деякі експериментальні дані наводять на думку, що домінуючі мілкі донори можуть мігрувати в кристалічній ґратці ZnO за порівняно низьких (400 K) температур [26–28], а така висока рухливість є характерною ознакою міжвузловинних атомів [29].

Міграцією рухливих донорів пояснювали такі ефекти, як зменшення провідності кристала з часом після його різкого охолодження від високої температури [26], деградацію варісторів на основі ZnO [27], утворення дефектів невідповідності на інтерфейсі епітаксiальна плівка ZnO – підкладка [28]. Однак, прямих доказів рухливості мілких донорів або яких-небудь інших дефектів не було отримано. В той самий час, отримання таких доказів дозволило б однозначно встановити природу залишкових донорів. Відомо також, що рухливі дефекти є основним чинником нестабільності характеристик сполук A_2B_6 [30–32]. Якщо такі дефекти дійсно присутні в оксиді цинку, можна очікувати, що їхня перелокалізація в кристалі під дією різних чинників буде приводити до зміни характеристик матеріалу.

Виходячи з наведеного вище аналізу, можна вважати, що отримання прямих, безпосередніх доказів наявності чи відсутності рухливих мілких донорів у нелегованих кристалах ZnO, а також вивчення впливу цих дефектів, якщо вони

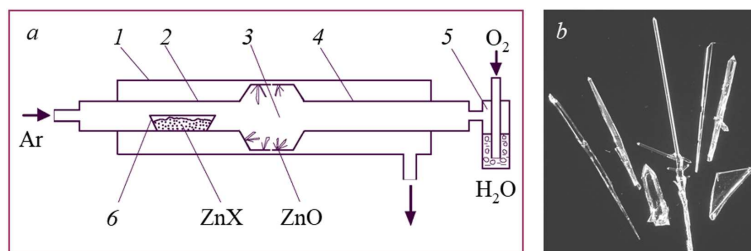


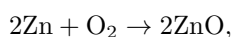
Рис. 1. Схема реактора для синтезу кристалів ZnO (а): 1 – кварцова труба діаметром 50 мм, 2 і 4 – кварцові трубки діаметром 20 мм з розтрубами на кінцях, що утворюють кристалізаційний простір 3; 5 – барботер для отримання вологого кисню; 6 – човник з халькогенідом цинку ZnX; загальний вигляд кристалів (b)

будуть виявлені, на характеристики кристала, є актуальним.

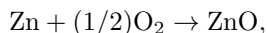
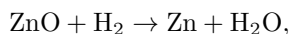
2. Вирощування кристалів та методики експерименту

Кристали оксиду цинку вирощувались газофазним методом, який дозволяє отримати найбільш досконалі і чисті монокристали [1]. Численні і різноманітні методи синтезу і кристалізації оксиду цинку з газової фази включають:

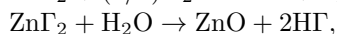
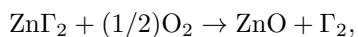
- випаровування цинку й окислення його парів:



- відновлення оксиду цинку з наступним окислюванням отриманих парів цинку:

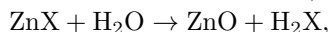
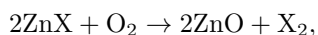


- окислювання і гідроліз галогенідів цинку:



де Γ – атом галогену.

- окислювання і гідроліз парів халькогенідів цинку



де X – атом халькогену.

Для вирощування кристалів ZnO ми використовували два останні процеси. Схема реактора для синтезу кристалів наведена на рис. 1, а. Реактор розміщується в піч, що дозволяє незалежно регулювати температуру випаровування халькогеніду цинку ZnX і температуру кристалізатора 3.

При вирощуванні кристалів в зоні росту підтримувалася температура 1200 °С. Температура в зоні випаровування халькогеніду цинку залежить від використаної сполуки. Як вихідні сполуки, використовувались ZnS, ZnSe і ZnTe. Для ZnS температура випаровування становила 1200 °С, ZnSe – 1100 °С, ZnTe – 1000 °С.

Потік аргону переносить пари халькогеніду цинку в реакційну зону 3, де відбувається їхнє окислювання киснем і парами води. Кристали ZnO ростуть на стінках кристалізатора. Час кристалізації дорівнював 6 годинам. При зазначених умовах утворюються прозорі безколіорові кристали з добре ограненими гексагональними призматичними гранями. Розмір кристалів становив 15–20 мм у довжину при діаметрі до 0,5 мм. Крім голчастих кристалів спостерігалось утворення невеликої кількості кристалів у формі пластинок, товщина яких досягала 0,3 мм. Загальний вигляд кристалів наведений на рис. 1, b.

Для вимірювань відбирались кристали, які мали вигляд прозорих, безколіорових шестигранних призм довжиною 10–15 мм, без видимих дефектів. На кінці кристалів наносились електроди з розплавленого індію, які забезпечували омичний контакт. Питомий опір кристалів знаходився у межах 0,1–50 Ом·см. Вимірювались:

- електрична провідність та її температурна залежність в області 77–400 К;
- спектри екситонної люмінесценції (ЕЛ) при 77 та 300 К;
- спектри домішкової фотолюмінесценції (ФЛ) при 77 та 300 К та спектри її збудження;
- спектри оптичного пропускання при 77 та 300 К;

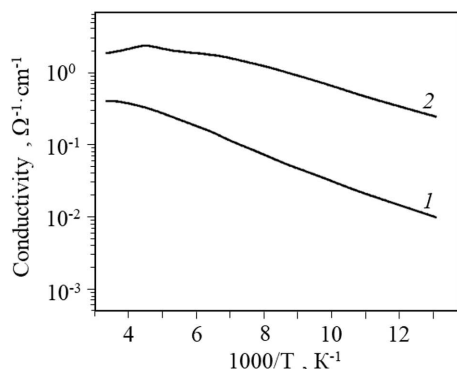


Рис. 2. Температурна залежність питомої електропровідності кристала ZnO, вирощеного із застосуванням водяної пари до (1) і після (2) відпалювання протягом 60 хвилин при 550 °С

- фотопровідність та кінетика фотопровідності при 77 К.

Люмінесценція збуджувалась азотним лазером (337 нм) або світлом ксенонової лампи (ДКСШ-150), пропущеним через ґратковий монохроматор МДР-23. Для вимірювання спектрів екситонної люмінесценції та оптичного пропускання використовувався спектральний комплекс СДЛ-12, спектри домішкової люмінесценції вимірювались за допомогою монохроматора ІКС-12.

3. Природа залишкових донорів, механізм їх утворення та вплив на характеристики кристалів ZnO [33, 34]

3.1. Виявлення рухливих донорів [34]

Для того, щоб з'ясувати, чи відповідають водневі донори H_i (якщо вони дійсно утворюються) за високу провідність n -типу в ZnO, ми порівнювали питомий опір кристалів, вирощених із застосуванням водню і при його відсутності, а також відпалювали "водневі" кристали на повітрі при 550 °С. Виявилось, що питомий опір кристалів з однієї і тієї самої партії був дещо різним і лежав у межах 1–30 Ом·см, що відповідає густині некомпенсованих мілких донорів $3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при цьому помітної різниці між партіями, вирощеними відповідно за присутності кисню і водяної пари, не спостерігалось.

Відпал кристалів при 550 °С, який, згідно з літературними даними [23, 24], мав би призводити до видалення водню з кристалів, привів до збільшення провідності, при цьому енергія іонізації донора не змінювалась і дорівнювала 0,05 eV (рис. 2).

Збільшення провідності, скоріше за все, пов'язане із випаровуванням кисню і зростанням густини власних дефектів. Отже, можна зробити висновок про те, що залишковими донорами в досліджуваних кристалах є власні дефекти – Zn_i або V_O .

З літератури відомо, що Zn_i є рухливим дефектом з енергією активації дифузії 0,55 eV [26]. Перелокалізацію цих дефектів у кристалі можна спостерігати за температур, близьких до кімнатної [26]. При цьому вакансії являють собою малорухливі дефекти, міграція яких стає помітною лише за високих температур (близько 1000 °С) [18, 29].

Для того, щоб з'ясувати, який з власних донорів відіграє роль залишкового, був використаний метод виявлення рухливих дефектів за допомогою їх дрейфу у зовнішньому електричному полі. Цей метод було розроблено нами раніше при дослідженні таких дефектів у кристалах CdS і CdSe [30, 31]. Метод заснований на перерозподілі рухливих заряджених дефектів уздовж кристала внаслідок їх дрейфу у зовнішньому електричному полі, що призводить до накопичення акцепторів біля анода, а донорів – біля катода.

Слід зазначити, що досліджувані донори проявляють себе не тільки в електричній провідності, а також і в спектрах екситонної люмінесценції (ЕЛ) – вони відповідають за смугу випромінювання екситонів, зв'язаних на мілких донорах [1]. Останні є повністю іонізованими, тобто позитивно зарядженими при температурах $T \geq 400 \text{ K}$, при яких, згідно з джерелами [26, 27], вони повинні мати помітну рухливість. Отже, за таких температур ці донори повинні дрейфувати у зовнішньому електричному полі, відходячи від анода і акумулюючись біля катода.

Для виявлення рухливих донорів кристал нагрівався до $T_d = 400-700 \text{ K}$ і до нього прикладалось статне електричне поле $E_d = 50-100 \text{ В/см}$ протягом часу $\Delta t_d = 5-30 \text{ хв}$. Після цього кристал охолоджувався до 300 К, електричне поле відключалось, зразок занурювався в рідкий азот і в обох приелектродних областях вимірювались спектри ЕЛ. Потім вся процедура повторювалась з використанням електричного поля протилежної полярності. Таким чином, кожна з приелектродних областей навперемінно відігравала роль як анодної, так і катодної.

Спектр ЕЛ був типовим для нелегованих кристалів ZnO (рис. 3) і складався з безфонної

смуги випромінювання вільного екситона ($\lambda \approx 368$ нм), її фононних повторень I_1 ($\lambda \approx 374$ нм), I_2 ($\lambda \approx 383$ нм) та смуги випромінювання екситона, зв'язаного на мілкому донорі I_d ($\lambda \approx 369$ нм) [1]. Порівнювались спектри ЕЛ однієї і тєї самої області кристала після дії електричного поля різних полярностей (рис. 3). Як видно з рисунка, інтенсивність смуги I_d зростає біля катода і падає біля анода. Такий результат був отриманий для всіх восьми досліджених зразків. Отже, після дії електричного поля концентрація донорів, що відповідають за смугу I_d , збільшувалась біля катода і зменшувалась біля анода. Чим вища T_d , тим менший Δt_d потрібний для одержання помітного ефекту. Вихідні спектри ЕЛ відновлюються з часом. Процес відновлення потребує кілька десятків годин при 300 К і кілька хвилин при 650–700 К. Таким чином, в нелегованому оксиді цинку дійсно присутні рухливі мілкі донори. Згідно з рис. 3, саме вони є домінуючими мілкими донорами, які зумовлюють високу електронну провідність цього матеріалу.

Енергія активації дифузії цих донорів, яка оцінювалась з температурної залежності швидкості відновлення вихідного стану, дорівнює 0,5 еВ, що практично збігається з літературними даними для Zn_i [26]. Отже, можна вважати, що залишковими донорами в кристалах ZnO є власні дефекти Zn_i .

Такий висновок, на перший погляд, суперечить результатам теоретичних розрахунків, згідно з якими рівноважна густина центрів Zn_i не повинна перевищувати 10^{15} см $^{-3}$, що зумовлено значною енергією активації утворення таких центрів [6, 36]. Таку суперечність можна пояснити тим, що при теоретичних розрахунках розглядається процес утворення цих центрів внаслідок виходу атома цинку з вузла, тобто утворення пари Френкеля. Рівноважна густина пар Zn_i-V_{Zn} в ZnO дійсно не перевищує 10^{15} см $^{-3}$, про що свідчить відповідна густина вакансій цинку в необроблених кристалах [4, 36]. У той самий час, як показують технологічні дослідження, в процесі вирощування кристалів відбувається поглинання ними цинку з атмосфери реакційної зони [17], що призводить до надлишку цинку в кристалі відносно стехіометрії [38]. Таким чином, міжвузловинні атоми цинку утворюються як дефекти Шоттки внаслідок розподілу надлишкового цинку в кристалі.

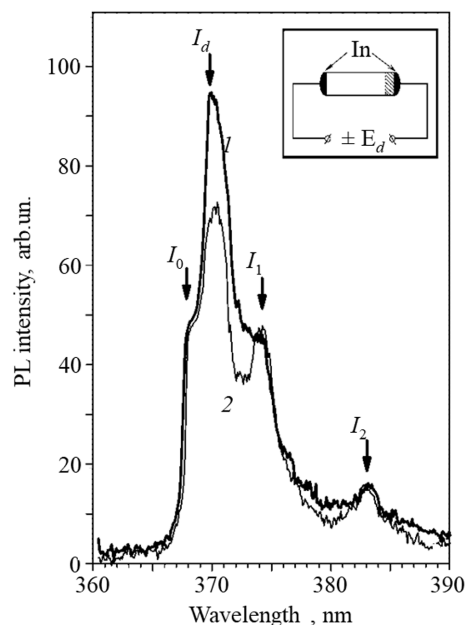


Рис. 3. Спектри екситонної ФЛ, виміряні при 77 К в одній і тій самій приелектродній області кристала ZnO після прикладання електричного поля, коли прилягаючий електрод слугував катодом (1) і анодом (2) (I_0 – смуга випромінювання вільного екситона; I_1 , I_2 – її фононні повторення; I_d – смуга випромінювання екситона, зв'язаного на мілкому нейтральному донорі). На вставці наведено схематичний вигляд змонтованого зразка (заштрихована частина – збуджувана область кристала)

Аналогічний ефект спостерігається в кристалах селеніду і сульфїду кадмію, які також, не будучи легованими, завжди мають високу провідність n -типу. Нами раніше був розроблений спосіб вирощування кристалів CdS з великим питомим опором без легування їх акцепторними домішками за рахунок зменшення густини власних донорів [39]. Цілком імовірно, що подібний спосіб може бути також знайдений для ZnO. Відшукування такого способу є предметом подальших досліджень.

3.2. Вплив рухливих донорів на домішкову люмінесценцію нелегованого оксиду цинку [35]

Виявилось, що перелокалізація рухливих донорів під дією електричного поля призводить також до змінення спектра домішкової люмінесценції.

Як відомо, у спектрі люмінесценції кристалів, полікристалічних шарів, епітаксимальних плівок

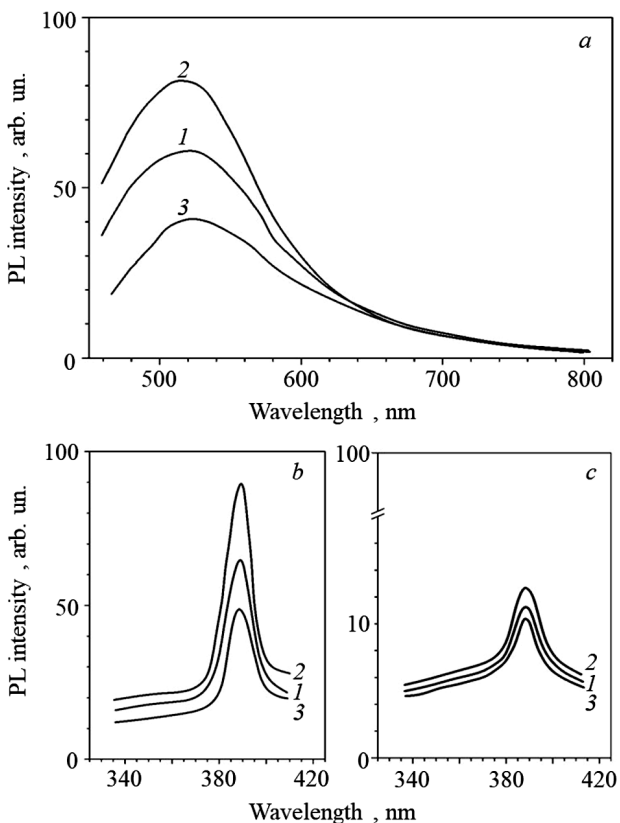


Рис. 4. Спектри домішкової люмінесценції, виміряні в одній і тій самій приелектродній області кристала ZnO при 300 К до (1) та після (2, 3) прикладання електричного поля, коли прилягаючий електрод слугував катодом (2) і анодом (3) (a); спектри збудження люмінесценції зеленої (520 нм – a) та помаранчевої (650 нм – b) смуг, виміряні при 300 К до (1) та після (2, 3) дії електричного поля, коли прилягаючий електрод був катодом (2) та анодом (3) (b, c)

і порошоків ZnO завжди спостерігається широка смуга, що складається із “зеленої” ($\lambda_{\text{max}} = 510\text{--}520$ нм) і помаранчевої ($\lambda_{\text{max}} = 620\text{--}640$ нм) смуг, які перекриваються між собою [1]. Співвідношення інтенсивності цих смуг буває різним в різних зразках і може змінюватись за допомогою різних обробок. Було знайдено, що відпал ZnO в парах цинку або відновлювальній атмосфері приводить до підсилення зеленої смуги, тоді як після відпалу на повітрі або в атмосфері кисню її інтенсивність зменшується і в спектрі ФЛ починає домінувати помаранчева смуга. Виходячи з цього, було зроблено висновок про те, що дефектами, які відповідають за самоактивовану зелену смугу є вакансії

кисню V_{O} або міжвузлові атоми цинку Zn_i [1 і посилення там]. Наші дослідження показали, що дія зовнішнього електричного поля, поряд із перерозподілом мілких донорів Zn_i , призводить до зміни інтенсивності зеленої смуги. На рис. 4 наведені спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та спектри її збудження (ЗФЛ) відповідно, які вимірювались при 300 К в одній і тій самій приелектродній області кристала до і після прикладання електричного поля різних полярностей. Спектри ЗФЛ зеленої і помаранчевої смуг вимірювались на 520 і 650 нм відповідно. Обидві смуги (рис. 4, a) мали один і той самий спектр ЗФЛ з максимумом при $\lambda = 387$ нм (рис. 4, b, c).

Як видно з рисунків, після дії електричного поля інтенсивність зеленої смуги суттєво збільшувалась біля катода і зменшувалась біля анода, в той час, як на інтенсивність помаранчевої смуги електричне поле фактично не впливало. Ефект був більш помітним при збудженні люмінесценції світлом з максимуму спектра ЗФЛ, який знаходиться на краю оптичного поглинання, ніж світлом з області власного поглинання. Це означає, що ефект має не поверховий, а об’ємний характер. З часом вихідні значення характеристик відновлюються, чим вища температура витримування кристала, тим скоріше це відбувається.

Взагалі, збільшення інтенсивності зеленої смуги біля катода після дії електричного поля може бути зумовлене кількома причинами:

- дрейфом центрів безвипромінювальної рекомбінації від катода до анода;
- перерозподілом потоків носіїв між різними рекомбінаційними центрами внаслідок зсуву рівня Фермі E_{F} до c -зони;
- зростанням концентрації центрів зеленої люмінесценції біля катода.

Перший процес мав би привести до підсилення всіх смуг люмінесценції [43], що не спостерігається. Другий процес мусить впливати на інтенсивність люмінесценції тільки у високоомних кристалах ($E_{\text{F}} > 0,3$ eV), в яких невелика зміна концентрації донорів може привести до значної зміни ступеня компенсації центрів рекомбінації – глибоких акцепторів [43]. За таких умов звичайно спостерігається суттєве падіння інтенсивності ФЛ при охолодженні кристала [43], що не має місця для зеленої смуги в ZnO. Отже, зростання інтенсивності зеленої смуги при збільшенні концентрації

рухливих донорів відбувається внаслідок зростання концентрації центрів випромінювання. Проте, мілкий донор як такий не може відігравати роль такого центру. Як відомо, центри випромінювання в A_2B_6 n -типу являють собою або ізольовані акцептори, або комплекси, що містять у собі акцептори [32, 43]. Отже, можна вважати, що центр зеленої люмінесценції є комплексом, до складу якого входить мілкий донор. Дійсно, в роботі [62] на підставі вивчення тонкої структури зеленої смуги було зроблено висновок, що такий центр являє собою донорно-акцепторну пару, яка складається з мілкового донора і глибокого акцептора. Як випливає з отриманих нами даних, донором, що входить до складу такої пари, є міжвузловий цинк.

3.3. Фотостимульовані процеси в кристалах оксиду цинку з участю залишкових донорів [41]

Завдяки досить високій fotocутливості до ультрафіолетового світла при відсутності фотосигналу у видимій області спектра, оксид цинку є також перспективним матеріалом для створення УФ фотодетекторів, "сліпих" до видимого світла. При цьому підвищення fotocутливості є актуальним завданням. Наші дослідження [41, 42] показали, що fotocутливість ZnO залежить не тільки від густини центрів повільної рекомбінації (центрів чутливості), якими є акцептори, що відповідають за смугу люмінесценції 600–620 нм, а і від густини мілких донорів. Виявилось, що fotocутливість суттєво зростає із збільшенням густини мілких донорів (рис. 5). Цей ефект пояснюється тим, що при зростанні густини мілких донорів збільшується ступінь компенсації центрів чутливості при освітленні і, як наслідок, зростає частка рекомбінаційного потоку через ці центри [43].

Виявилось, що на інтенсивність ЕЛ і форму її спектра, а також на рівноважну провідність і fotocутливість кристалів ZnO можна впливати шляхом опромінення їх білим світлом при 350–500 К. Після такого опромінення спостерігається зменшення рівноважної провідності і fotocутливості та зростання інтенсивності ЕЛ переважно у короткохвильовій частині її спектра (рис. 6 та 7). Ці процеси протікають тим швидше, чим вище температура опромінення: максимальний ефект досягається за кілька хвилин при 500 К і 10–15 годин при

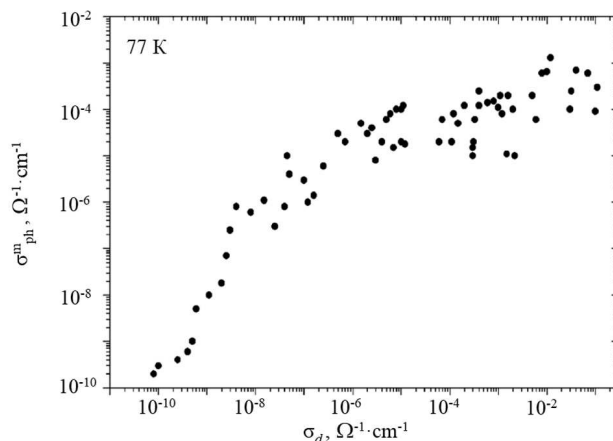


Рис. 5. Залежність фотопровідності кристалів ZnO від їх рівноважної провідності

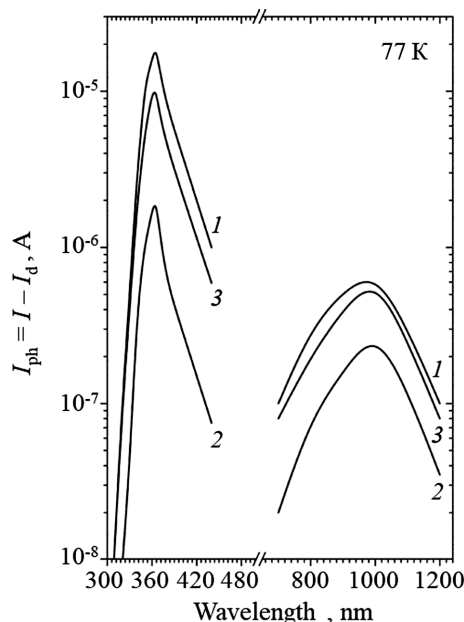


Рис. 6. Спектри фотоструму кристала ZnO, які вимірювались при 77 К до (1) і після (2) витримання кристала під дією білого світла протягом 5 хв. при 500 К, а також після подальшого витримання у темряві протягом 5 хв. при 300 К (3)

20 °С. Витримка в темряві на повітрі приводить до відновлення вихідних характеристик, енергія активації такого процесу становить 0,5 еВ. Фотостимульоване зміння характеристик кристала та їх відновлення у темряві можна спостерігати багато разів на одному і тому самому зразку, при цьому результати повторюються. Отже, вимоги до

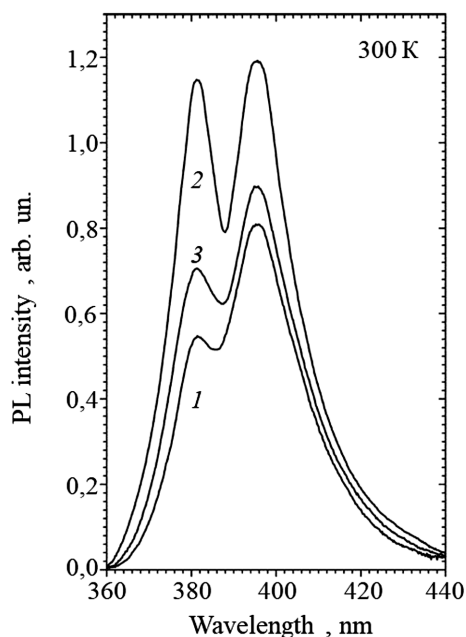


Рис. 7. Спектри екситонної люмінесценції кристала ZnO при 20 °С, які вимірювались до (1) і після (2) витримання кристала протягом 5 хв. при 500 К під дією білого світла, а також після подальшого витримання у темряві протягом 16 годин при 20 °С

густини залишкових донорів в ZnO, який має застосовуватись для світловипромінюючих приладів і фотодетекторів є протилежними. В першому випадку густина цих дефектів повинна бути як можна меншою, в той час, як для високої фотопровідності потрібна велика їх густина.

Раніше нами було показано, що на поверхні кристалів ZnO існує тонкий шар з провідністю *n*-типу, близькою до виродженої. Було встановлено, що цей шар утворюється внаслідок дрейфу рухливих донорів у полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем [42]. Саме цей шар визначає рівноважну провідність, fotocутливість і ЕЛ кристала. Під дією світла відбувається фотодесорбція кисню з поверхні, поверхневий вигин зон стає збагачуючим і накопичені біля поверхні “зайві” донори дифундують в об’єм кристала. Це приводить до зникнення поверхневого шару з високою провідністю і, як наслідок, до зменшення рівноважної провідності і fotocутливості зразка, а також зростання інтенсивності ЕЛ і виправлення форми її спектра. В темряві відбувається зворотня адсорбція кисню, утворення висна-

жуючого вигину зон, і вихідні характеристики відновлюються.

Таким чином, залишкові донори є чинниками нестабільності характеристик ZnO і зменшення їх густини має призвести до пригнічення процесів деградації в цьому матеріалі.

4. Роль рухливих донорів у формуванні шару з високою провідністю на поверхні ZnO [42]

Дослідження процесів адсорбції/десорбції кисню показало, що на поверхні кристалів оксиду цинку існує тонкий шар, збагачений мілкими донорами [1, 37, 45]. Цей шар не проявляє себе, доки на поверхні присутній адсорбований кисень, який захоплює електрони кристала і компенсує поверхневі донори. Після десорбції кисню захоплені ним електрони повертаються до донорів, і вихідна провідність поверхневого шару відновлюється. Завдяки високій концентрації мілких донорів, провідність поверхневого шару близька до виродженої, і для матеріалу з не дуже великою об’ємною провідністю ($n \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) перевищує провідність решти кристала. Як наслідок, ZnO має специфічну кінетику фотопровідності. Ця кінетика включає дві компоненти – швидко, пов’язану із звичайною (“справжньою”) фотопровідністю, зумовлену генерацією нерівноважних електронів і дірок та їх наступною рекомбінацією, і повільну, зумовлену фотодесорбцією кисню і поверненням захоплених ним електронів у кристал [37]. Після припинення освітлення справжня фотопровідність швидко релаксує і спостерігається залишкова провідність, яка залишається практично незмінною, якщо зразок знаходиться у вакуумі чи атмосфері інертного газу або зменшується з часом в атмосфері кисню чи на повітрі [37, 45]. Ця залишкова провідність являє собою вихідну провідність поверхневого шару σ_s [37]. Наявність поверхневого шару з високою провідністю пояснювалась надлишком цинку на поверхні кристала, який утворюється або в процесі його вирощування [1], або завдяки фотостимульованим реакціям дефектів на поверхні ZnO [45], але реальна природа цього шару так і не була встановлена. Нами був запропонований новий механізм формування поверхневого шару з високою провідністю, який базується на акумуляції рухливих донорів біля поверхні внаслідок їх дрейфу

в полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. Якщо такий механізм реалізується, то провідність поверхневого шару має бути нестабільною: цей шар повинен “розсмоктуватися” після десорбції кисню, коли вигин зон зникає і додаткові донори повертаються завдяки дифузії в об’єм кристала, і знову формуватися після його повторної адсорбції, коли поле поверхневого вигину зон відновлюється і рухливі донори знову дрейфують до поверхні. Проведені дослідження підтвердили, що такі процеси дійсно мають місце.

Було досліджено вплив процесів десорбції та адсорбції кисню на провідність поверхневого шару кристалів ZnO. Фотодесорбція кисню здійснювалась за допомогою сфокусованого світла ксенонової лампи ДКСШ-150. Вимірювання проводились на найбільш високоомних кристалах, для яких різниця між провідностями поверхневого шару і об’єму була найбільшою. На рис. 8 наведені температурні залежності провідності одного із зразків у вихідному стані (після витримування на повітрі при 300 К протягом 2–3 діб – крива 1) і після фотодесорбції кисню при 300 К шляхом освітлення кристала протягом 20 хвилин (крива 2).

Згідно з рисунком, провідність поверхневого шару при 300 К майже непомітна на тлі провідності об’єму, але в процесі зниження температури, коли провідність об’єму різко зменшується, провідність поверхневого шару σ_s , яка практично не має температурної залежності, стає все більш помітною, а потім домінуючою. Незалежність σ_s від температури означає, що концентрація мілких некомпенсованих донорів у поверхневому шарі $N_d \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Для точнішого визначення σ_s зразок занурювався у рідкий азот і освітлювався протягом часу, необхідного для виходу фотосигналу на стаціонарне значення, що свідчить про завершення процесу десорбції кисню. Потім світло вимикалось, і після релаксації фотопровідності вимірювалась залишкова провідність, яка являє собою вихідну провідність поверхневого шару [45] (рис. 9). Вимірювання проводилось у вихідному стані (крива 1), а також після освітлення зразка при температурі $T_d = 300\text{--}750 \text{ K}$ (криві 2–4). Виявилось, що витримування зразка під дією світла приводить до зменшення σ_s , причому швидкість цього процесу зростає з ростом T_d , і якщо при $T_d = 300 \text{ K}$ для одержання значного ефекту потрібно освітлювати

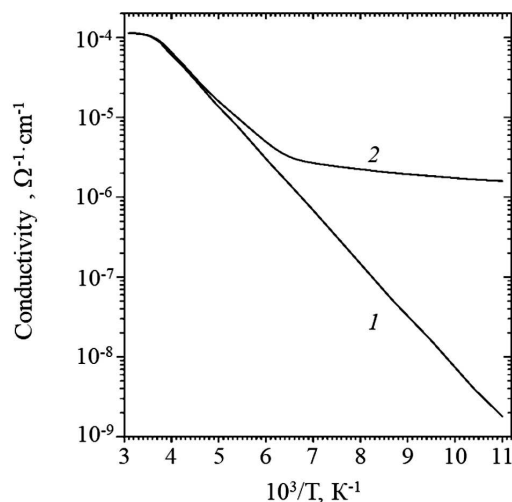


Рис. 8. Температурна залежність провідності кристала до (1) та (2) після десорбції кисню

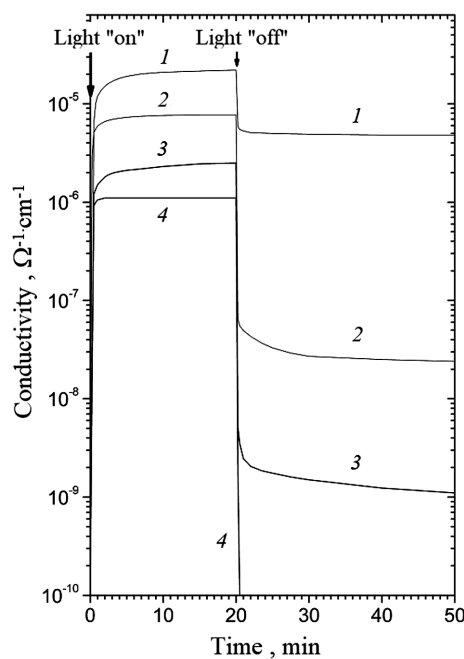


Рис. 9. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 K у початковому стані (1) і після попереднього освітлення протягом 8 годин при 300 K (2), 5 хв. при 550 K (3) та 5 хв при 750 K (4)

зразок протягом кількох годин (крива 2), то при $T_d = 750 \text{ K}$ залишкова провідність зникає вже через 5 хв. (крива 4).

Витримування зразка в темряві на повітрі призводить до відновлення σ_s . Останній процес є

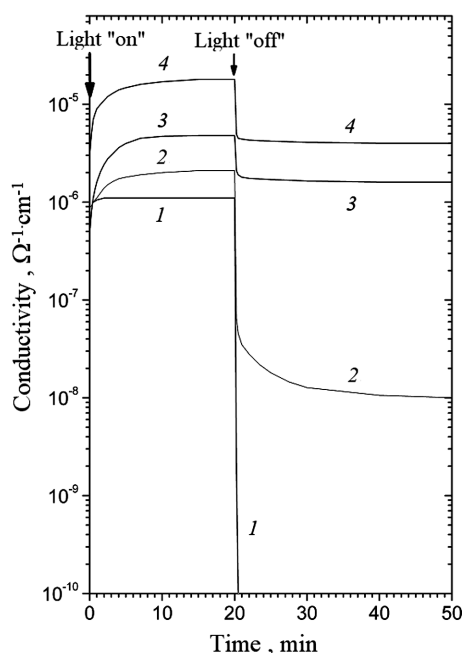


Рис. 10. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 K після попереднього освітлення протягом 5 хв. при 750 K (1) та подальшого витримування на повітрі в темряві протягом 6 годин при 300 K (2), 1 хв. при 550 K (3) і 5 хв. при 550 K (4)

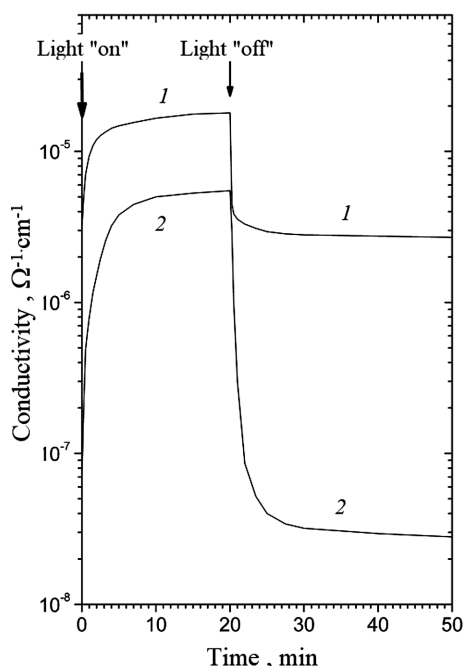


Рис. 11. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 K в початковому стані (1) і після витримування в темряві у атмосфері гелію протягом 8 годин при 300 K (2)

також термоактивованим і має місце в тій самій області температур, що і процес руйнування (рис. 10).

Відновлення σ_s не відбувається, якщо зразок після її зменшення витримувався в атмосфері гелію. Навпаки, якщо зразок у вихідному стані (тобто з максимальною σ_s) витримувати в атмосфері гелію при 300 K, спостерігається зменшення залишкової провідності незалежно від того, освітлюється при цьому зразок чи знаходиться у темряві (рис. 11).

Виходячи з отриманих даних, можна оцінити товщину шару, збагаченого мілкими донорами. У досліджуваних кристалах після десорбції кисню максимальна поверхнева густина електронів

$$n_s = \sigma_s l / e \mu_n b = (1-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2},$$

де l – довжина кристала; b – його ширина; e – заряд електрона; μ_n – рухливість електронів, яка в нелегованих кристалах, вирощених з газової фази, при 77 K дорівнює $1500-2000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1]. Оскільки об'ємна концентрація електронів у поверхневому шарі $n \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (див. вище), товщина шару з високою провідністю $d = n_s / n \leq 200 \text{ \AA}$.

5. Вплив декорованих рухливими донорами дислокацій на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів ZnO [47–49]

Відомо, що рухливі дефекти ефективно гетеруються дислокаціями. Утворення великої концентрації дефектів у придислокаційних областях може призводити до суттєвої зміни характеристик цих областей, що впливає на характеристики всього кристала [50, 51]. Зокрема, було доведено, що скупчення мілких рухливих донорів біля дислокацій у кристалах CdS є причиною зсуву краю оптичного поглинання в довгохвильовий бік, а також спотворення форми спектра крайової люмінесценції [51]. Як показали наші дослідження, схожі ефекти мають місце також в ZnO.

Ще один доказ природи рухливих донорів та їх впливу на люмінесцентні властивості кристалів ZnO було отримано при дослідженні впливу ростових дислокацій на спектри ЕЛ. Раніше нами було показано, що густина ростових дислокацій впливає на інтенсивність ЕЛ та форму її спектра. Було висловлено припущення, що цей ефект зумовлений зсувом краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік внаслідок акумуляції мілких до-

норів біля дислокацій, що супроводжується утворенням “хвостів” густини станів c -зони [44]. Для того, щоб перевірити це припущення, ми вводили додаткові дислокації в кристали ZnO з малою густиною ростових дислокацій $N_d = 10^2\text{--}10^3 \text{ см}^{-2}$ і досліджували спектри ЕЛ після такої процедури. Дислокації створювались шляхом пошкодження кристала гострою металевою голкою. Біля місця пошкодження густина дислокацій досягала $10^5\text{--}10^6 \text{ см}^{-2}$.

Для вихідного кристала спостерігалась яскрава ЕЛ, у спектрі якої інтенсивність нуль-фононної смуги перевищувала інтенсивність її фононних повторень (“нормальна” форма спектра). Практично така сама ЕЛ спостерігалась одразу після введення дислокацій (рис. 12, крива 1). З часом, однак, відбувалось зменшення інтенсивності ЕЛ, при цьому нуль-фононна смуга зменшувалась сильніше, ніж її фононні повторення, що приводило до спотворення спектра (рис. 12, криві 2 та 3). Цей процес прискорювався із збільшенням температури витримування кристала після введення дислокацій, а його швидкість при різних температурах відповідала швидкості міграції міжвузлового цинку в ґратці ZnO.

Вихідний спектр ЕЛ відновлюється після короточасного відпалу при 900–1000 К і наступного швидкого охолодження кристала, після чого знову спостерігається процес, зображений на рис. 12. Отримані результати свідчать про те, що на спектрі ЕЛ впливають не дислокації як такі, а утворення областей з високою провідністю внаслідок стікання рухливих донорів на ці дислокації.

Вимірювання спектрів оптичного поглинання при 300 К для різних областей одного і того самого кристала показало, що в областях з малою густиною дислокацій $N_d \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$ спостерігались різке зростання пропускання на краю оптичного поглинання з ростом довжини хвилі (рис. 13, а, крива 1) і нормальна форма спектра екситонної люмінесценції (тобто інтенсивність смуги I_0 була вищою за інтенсивність її фононних повторень – рис. 13, б, крива 1). В областях кристала з великою густиною дислокацій ($N_d > 10^4 \text{ см}^{-2}$) мали місце “хвіст” оптичного поглинання (рис. 13, а, крива 2) і спотворення форми спектра екситонної люмінесценції (інтенсивність другого фононного повторення була набагато вищою за інтенсивність смуги I_0 – рис. 13, б, крива 2).

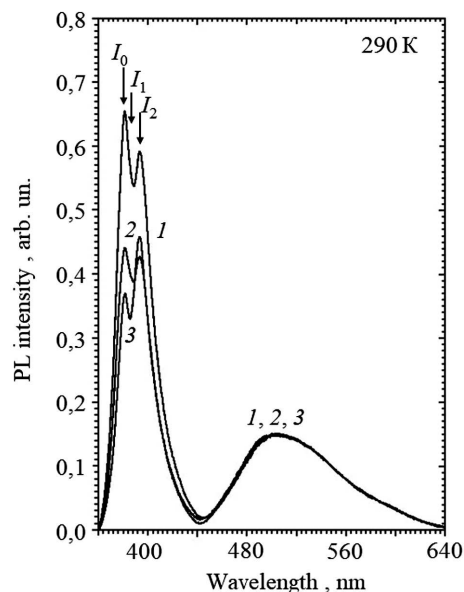


Рис. 12. Спектри екситонної люмінесценції кристала ZnO, що були виміряні одразу після введення дислокацій шляхом механічного пошкодження кристала (1); після 1 години (2) та після 16 годин (3) при 290 К

Щоб довести, що описані вище ефекти дійсно зумовлені декорованими рухливими донорами дислокаціями, ми змінювали ступінь декорування дислокацій цими донорами за допомогою деяких обробок. Так, зменшення ступеня декорування можна досягти шляхом відпалу кристала при високій температурі з наступним різким охолодженням. Під час відпалу рухливі дефекти відходять від дислокацій в об’єм кристала і такий стан “заморожується” завдяки швидкому зниженню температури. Кристал ZnO нагрівався до 900–1000 К, витримувався протягом 5 хв. за цієї температури, а потім переносився з поверхні печі на мідну пластину, що забезпечувало його швидке охолодження. Після такої процедури в областях з великою густиною дислокацій спостерігалось скорочення “хвоста” поглинання і “виправлення” спектра екситонної ФЛ (рис. 14, а, крива 2). При цьому така термообробка не впливала на характеристики областей з малою густиною дислокацій (рис. 14, б).

Ще одним чинником, який може змінювати ступінь декорування дислокацій, є імпульсне лазерне опромінення. Лазерний імпульс створює в кристалі ультразвукову (УЗ) хвилю, яка викликає коливання дислокацій і внаслідок цього перерозпо-

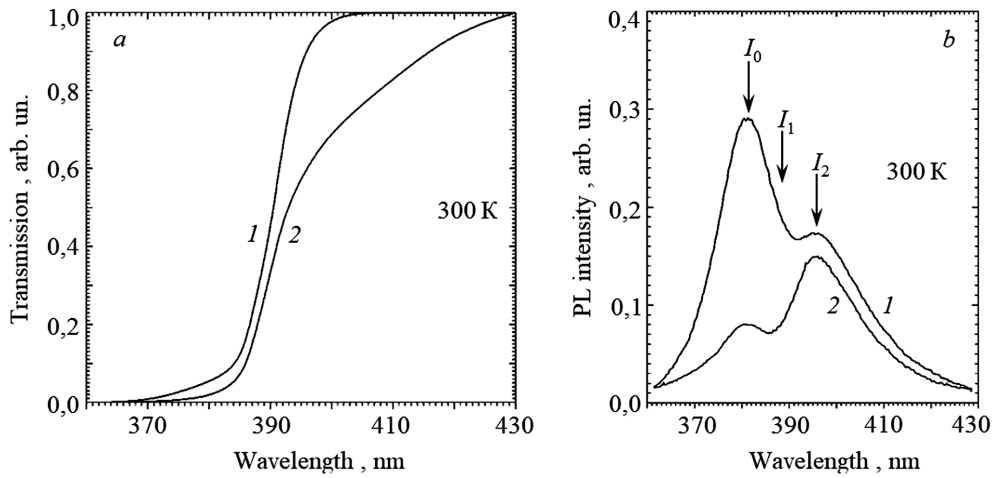


Рис. 13. Спектри пропускання (а) та екситонної люмінесценції (б) кристала ZnO, виміряні при 300 К для областей з малою (10^2 см^{-2} – 1) і великою ($>10^4 \text{ см}^{-2}$ – 2) густиною дислокацій

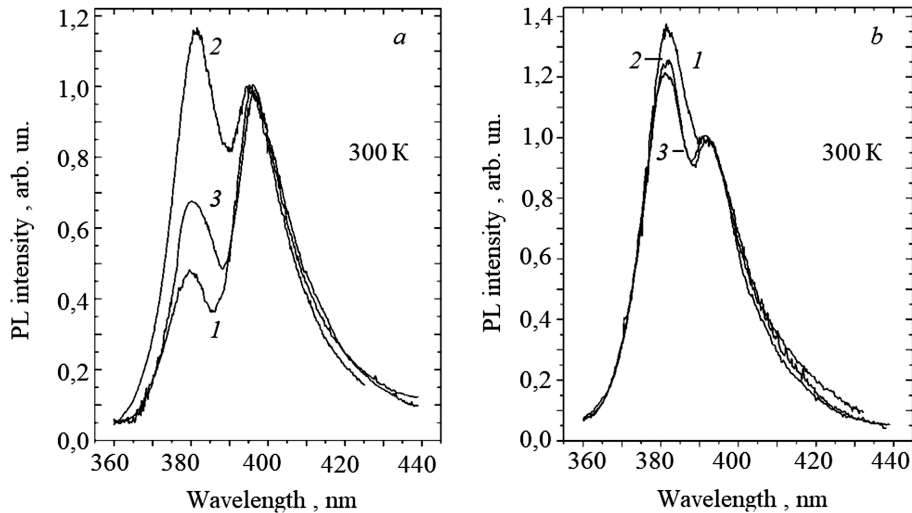


Рис. 14. Спектри екситонної люмінесценції до відпаду (1) та після відпаду з швидким охолодженням (2), а також після витримання при 300 К (3) для кристала з великою (а) і малою (б) густиною дислокацій

діл дефектів між придислокаційними областями і об'ємом кристала [50, 51]. Вимірювались спектри оптичного пропускання і люмінесценції кристалів ZnO при 300 К, а також температурні залежності електричної провідності до і після лазерного опромінення. Опромінення здійснювалось 20-наносекундними імпульсами мультимодового рубінового лазера, який працював у Q-switch режимі. Густина енергії радіації лежала в межах 4–8 Дж/см², діаметр плями світла був близько 1 мм. Як показало вимірювання акустоЕРС, лазер-

ний імпульс створює в кристалі пуг імпульсів п'єзоелектричної напруги [51]. Щоб уникнути безпосередньої дії лазерного світла на характеристики кристала, вимірювання проводились на відстані 10–12 мм від опроміненої області. Після дії лазерного імпульсу в кристалах з великою густиною дислокацій зростала прозорість кристала в області краю оптичного поглинання (рис. 15, а) і поліпшувалась форма спектра екситонної люмінесценції (зростала інтенсивність смуги I_0 відносно смуги I_2 – рис. 15, б). Інтенсивність зеле-

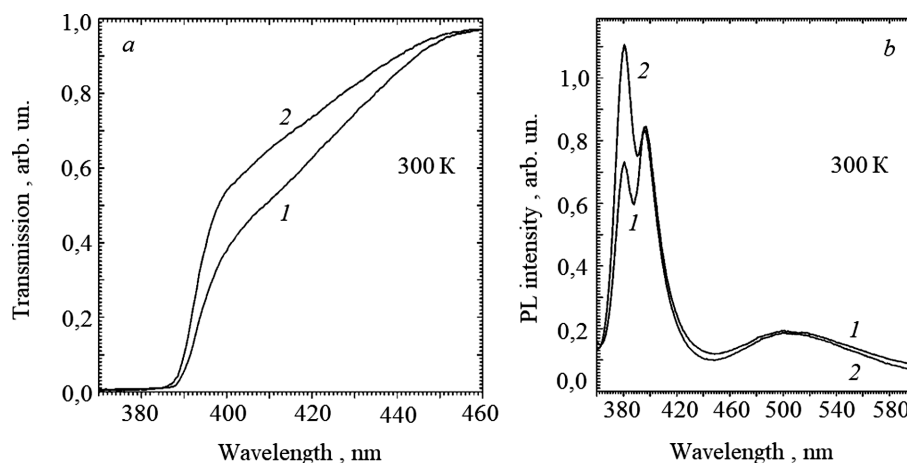


Рис. 15. Спектри пропускання (а) і люмінесценції (б) кристала ZnO, виміряні при 300 К до (1) та після опромінення (2) рубіновим лазером

ної смуги люмінесценції при цьому практично не змінювалась.

Виходячи з цих результатів можна зробити висновки про те, що під дією лазерного імпульсу донори відходять від дислокацій в об'єм кристала. Дійсно, виявилось, що поліпшення оптичних характеристик супроводжується збільшенням електричної провідності кристала (рис. 16). З часом вихідні характеристики кристала відновлюються. Процес відновлення потребує 2–3 доби при 300 К і кілька хвилин при 600–700 К.

Отже, характеристики кристала як після термообробки із швидким охолодженням, так і після лазерного опромінення, відновлюються з тією ж швидкістю, що й після проведення дрейфу рухливих донорів у зовнішньому електричному полі. Цей факт є додатковим аргументом на користь того, що саме декорування дислокацій рухливими донорами є причиною погіршення оптичних характеристик кристалів з великою густиною дислокацій. На характеристики кристалів з малою густиною дислокацій лазерне опромінення не впливало.

6. Механізм збудження люмінесценції, зумовленої глибокими локальними центрами, в кристалах оксиду цинку [40]

Незважаючи на інтенсивне дослідження ФЛ оксиду цинку протягом останніх років, природа центрів випромінювання, пов'язаного з глибокими локаль-

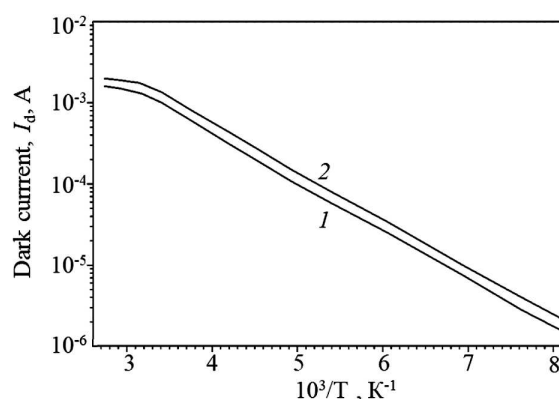


Рис. 16. Температурна залежність провідності до (1) та після (2) лазерного опромінення

ними центрами, досі не встановлена, а механізм їх збудження практично не вивчався [1, 53]. Разом з тим, така інформація є необхідною для здійснення контрольованої зміни характеристик матеріалу в заданому напрямі.

У спектрах ФЛ вирощених кристалів, поряд з екситонною люмінесценцією в області 367–390 нм (рис. 17, а), спостерігались пов'язані з глибокими локальними центрами зелена (500–510 нм) і помаранчева (600–620 нм) смуги, характерні для нелегованого ZnO [1, 54]. Порівняння спектрів ФЛ багатьох кристалів показало, що існує взаємозв'язок між інтенсивностями УФ і видимого випромінювання, а саме – чим вища остання, тим слабкіша попередня. Для з'ясування природи такої залежності досліджувались спектри збудження “зеленої” і

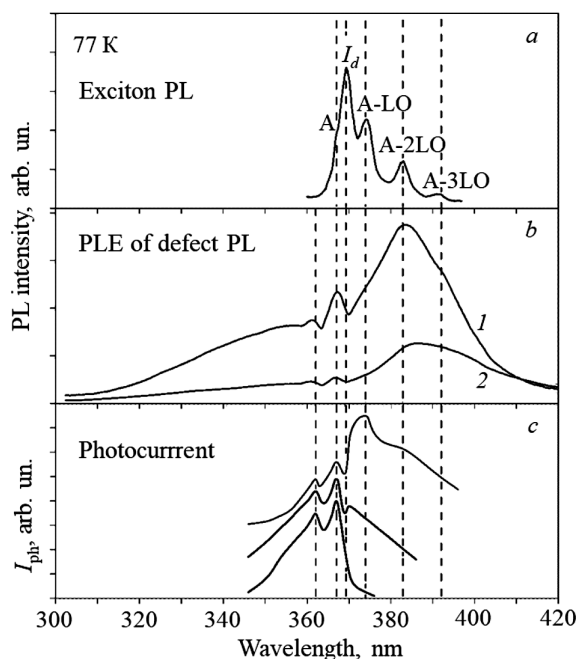


Рис. 17. Спектр екситонної емісії в досліджених кристалах (а); спектри ЗФЛ зеленої (1) і помаранчевої (2) смуг ФЛ у кристалах з різними відносними інтенсивностями одних і тих же максимумів ЗФЛ (b); спектри ФС з різними відносними інтенсивностями одних і тих самих максимумів ФС (c)

“помаранчевої” смуг ФЛ при 500 і 620 нм, а також спектри фотоструму (ФС) (рис. 17, b, c).

Виявилось, що в спектрах збудження ФЛ обох смуг при 77 К спостерігається ряд максимумів, положення яких збігається з положеннями максимумів для вільного екситона (367 нм), його 1-го збудженого стану (362 нм) та трьох фононних реплік (374, 383 і 392 нм). При цьому інтенсивність ФЛ є суттєво більшою в разі збудження її світлом з області екситонного поглинання, ніж при збудженні зона-зонним світлом, яке генерує вільні електрони і дірки. В той самий час, в області екситона, зв’язаного на мілкому нейтральному донорі (369 нм), має місце різкий мінімум (рис. 17, b). Такі ж максимуми і мінімум спостерігаються в спектрах ФС (рис. 17, c).

Отримані спектри ЗФЛ і ФС свідчать про наявність ефективної оже-взаємодії екситонів з дефектами ґратки, які є центрами випромінювання, тобто має місце безвипромінювальна анігіляція екситонів з передачею енергії, яка вивільняється,

електронам, які знаходяться на центрах випромінювання, внаслідок чого утворюються електрони в с-зоні і дірки на центрах [55]. Утворення вільних електронів призводить до появи ФС, а їх подальша рекомбінація з дірками на центрах випромінювання, які є також центрами фоточутливості [56], – до появи ФЛ. Оже-рекомбінація екситонів, зв’язаних на мілких нейтральних донорах, також має місце [57], проте захоплення електрона мілким донором є швидким і безвипромінювальним процесом [43], що не дає змоги спостерігати ні ФС, ні ФЛ у разі збудження кристала світлом з області поглинання екситона, зв’язаного на мілкому донорі і пояснює появу мінімуму в спектрах ЗФЛ і ФС.

Таким чином, наявність дефектів ґратки, що утворюють локальні центри, призводить до гасіння УФ випромінювання внаслідок оже-взаємодії екситонів з цими центрами.

7. Механізм випромінювання, що збуджується теплом Джоуля, в кристалах оксиду цинку [52]

Як відомо, ефективність сучасних ламп розжарювання вкрай низька: менше 10% енергії, що вони споживають, перетворюється у видиме світло, а більше 90% – у інфрачервоне (ІЧ). Проте, ефективність таких джерел світла можна суттєво підвищити, якщо елементи розжарювання виготовляти з матеріалу, прозорого в ІЧ-області спектра. Таким матеріалом може бути широкозонний напівпровідник. Дійсно, при температурах, достатньо високих для термічної генерації електронно-діркових пар, можна очікувати випромінювання світла внаслідок рекомбінації цих рівноважних носіїв. Як показують теоретичні розрахунки, найкращим матеріалом для виготовлення елемента розжарювання може бути прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони приблизно 3 еВ і різким краєм оптичного поглинання [58]. Оксид цинку відповідає цим вимогам, при цьому додатковою перевагою ZnO у порівнянні з іншими широкозонними напівпровідниками є висока електрична провідність, що дозволяє здійснювати його розігрів до високої температури шляхом прикладання порівняно невеликої напруги за кімнатної температури.

Випромінювання світла оксидами металів, у тому числі ZnO, при нагріванні у газовому полум’ї

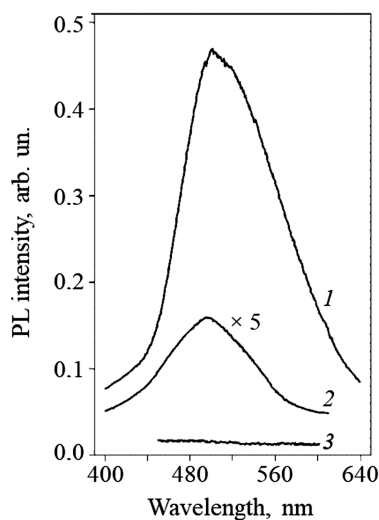


Рис. 18. Спектри ФЛ кристала ZnO у спектральній області видимого світла при температурі 20 (1); 150 (2); 250 °C (3). Кристал було нагріто за допомогою прикладеного струму. $\lambda_{зб} = 337,1$ нм

або електричній печі, спостерігали вже давно [59, 60], але природа цього явища ще й досі є предметом дискусії [61]. В даній роботі ми досліджували термічне випромінювання кристалів ZnO при безпосередньому прикладанні до них постійного або змінного електричного поля 5–50 В/см в залежності від електропровідності зразка. Температура кристала T_k регулювалась величиною прикладеного поля і змінювалась у межах 20–1100 °C. При $T_k = 20$ °C у видимій області спостерігалась яскрава зелена ФЛ (500 нм), яка поступово згасала з підвищенням температури і ставала непомітною при $T_k = 250$ °C (рис. 18).

Після цього збуджуюче ФЛ світло вимикалось і подальше нагрівання кристала проводилось у темряві. В інтервалі 250–600 °C кристал залишався темним, а при $T_k > 600$ °C з'являлось слабке випромінювання, інтенсивність якого різко зростала, а колір змінювався від зеленого до жовтого з підвищенням T_k (рис. 19).

Спектри пропускання (ПР) кристала, виміряні в області 20–700 °C, наведено на рис. 20 (криві 1–4). Видно, що край оптичного поглинання з підвищенням температури, як йому і належить, зсувається у довгохвильовий бік і знаходиться на 450 нм (2,75 eV) при $T_k = 700$ °C. Вище 700 °C теплове випромінювання (ТВ) стає надто яскравим, що заважає вимірюванню спектрів ПР.

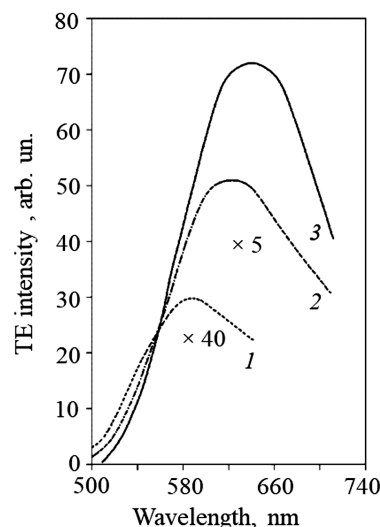


Рис. 19. Спектри термічної емісії кристала ZnO за температури 850 (1) 1000 (2); 1100 °C (3)

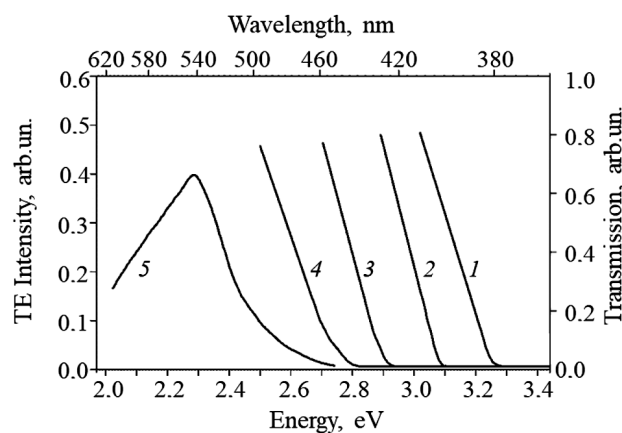


Рис. 20. Спектри пропускання кристала ZnO при температурі 20 (1); 250 (2); 500 (3); 700 °C (4) і спектр термічної емісії (5), виміряний при 700 °C з тієї ж площини кристала, з якої було записано й спектри пропускання

Після одержання спектрів ПР при 700 °C лампа розжарювання, за допомогою якої вимірювались спектри ПР, вимикалась і в тій самій області кристала записувався спектр ТВ, що являє собою смугу з максимумом при 540 нм (2,3 eV) (рис. 20, крива 5). Таким чином, різниця між краєм оптичного поглинання і положенням ТВ смуги при $T_k = 700$ °C дорівнює 0,46 eV. Отже, можна зробити висновок про те, що ТВ зумовлене не зона-зонами переходами, як припускалось в теоретичних роботах [58], а рекомбінацією рівноважних

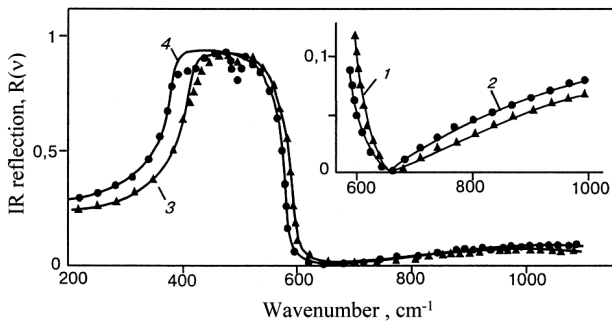


Рис. 21. Спектри ІЧ відбивання ($R(\nu)$) від поверхні ZnO при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (1, 3) та $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (2, 4). На вставці $R(\nu)$ збільшено у 5 разів. На рисунку символи відповідають експериментальним даним, а лінії – розрахунковим з параметрами $\nu_{p\perp} = 90 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp} = 150 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{f\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$, $\delta = 2,9 \cdot 10^{-3}$ (для кривих 1, 3) та $\nu_{p\parallel} = 100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\parallel} = 170 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{f\parallel} = 11 \text{ см}^{-1}$, $\delta = 2,9 \cdot 10^{-3}$ (для кривих 2, 4)

носіїв через локальні центри, енергетичний рівень яких знаходиться у забороненій зоні. Це означає, що робоча температура елемента розжарювання може бути нижчою за розраховану в [58], а спектри ТВ – змінені у бажаному напрямку за допомогою відповідного легування.

8. Вплив власних дефектів на спектри інфрачервоного відбивання монокристалів оксиду цинку

В даному розділі наводяться результати комплексних досліджень фононних та плазмон-фононних поверхневих збуджень у монокристалах оксиду цинку при різних орієнтаціях електричного вектора \mathbf{E} та оптичної осі кристала \mathbf{c} . Це дозволило визначити електрофізичні параметри кристалів з різним вмістом міжвузлового цинку.

Для визначення оптичних та електрофізичних параметрів використовувалися зразки ZnO, які являли собою прямокутні паралелепіпеди розмірами $10 \times 8 \times 8 \text{ мм}^3$ з гранями, дві з яких нормальні до оптичної осі. Експериментальні спектри ІЧ відбивання вимірювалися в області частот 200–4000 см^{-1} за методикою з використанням еталонного дзеркала.

На рис. 21 показані експериментальні (символи) та розрахункові (лінії) спектри ІЧ відбивання для слабологованого монокристала ZnO з концентрацією носіїв зарядів $n_0 = 9,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при орієнтації $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ та $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в діапазоні 200–1200 см^{-1} , а також

анізотропію оптичних властивостей в області залишкових променів.

Максимальне значення коефіцієнта відбивання $R(\nu) = 0,96$ спостерігається в області частот $\nu = 420\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, а мінімальне $R(\nu) = 0,0001$ для $\nu = 640 \text{ см}^{-1}$ (рис. 21). Криві 3, 4 розраховані за допомогою рівнянь Гельмгольца–Кеттлера, що враховують внесок у відбивання об'ємних фононів та плазмонів. Цей підхід було використано, наприклад, у роботах [63, 64] для розрахунку спектрів відбивання кристалів карбиду кремнію 6H-SiC. Ця модель була використана для оксиду цинку, оскільки він також належить до групи $\text{P6}_3\text{mc}$, як і карбід кремнію 6H-SiC. Відмінною особливістю ZnO виявилася сильніша анізотропія коливальних спектрів ґратки. При розрахунках залежність діелектричної проникливості від частоти розглядалася як функція з адитивним внеском фононної та плазмонної підсистем.

Було одержано взаємоузгодженні параметри в рамках одноосцільторної моделі в монокристалах ZnO [65, 66]. У таблиці наведено результати досліджень кристалів з різною концентрацією носіїв. Для слабологованого кристала $\nu_{p\perp} = 90 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{p\parallel} = 100 \text{ см}^{-1}$, а для сильнологованого – $\nu_{p\perp} = 420 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{p\parallel} = 480 \text{ см}^{-1}$ і вище.

На основі цих результатів отримано також залежність коефіцієнтів затухання оптичних фононів ZnO $\gamma_{f\parallel}$ та $\gamma_{f\perp}$ від частоти плазмового резонансу. Аналіз спектрів показав, що $\gamma_{f\parallel} = \gamma_{f\perp} = \gamma_f$. Підвищення концентрації електронів до $5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ призводить до зростання γ_f від 11 до 40 см^{-1} .

Крім цього було визначено електрофізичні параметри кристалів (концентрація носіїв, рухливість та провідність) (див. таблицю). Зазначимо, що зміна концентрації електронів пов'язана з відхиленням від стехіометрії, тобто з наявністю міжвузлового цинку. Останній впливає на коефіцієнт затухання плазмонів та фононів.

9. Узагальнення результатів

Одержані результати свідчать про те, що в нелегованому оксиді цинку присутні рухливі донори і що саме вони є залишковими донорами, які відповідають за високу електронну провідність цього матеріалу. Виходячи з отриманих даних і попереднього аналізу літератури, можна зробити висно-

Параметри монокристалів ZnO, одержані при порівнянні розрахункових $R(\nu)$ з експериментальними, та визначені електрофізичні параметри

Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$		$\gamma_p, \text{см}^{-1}$		$\gamma_f, \text{см}^{-1}$		Рухливість, $\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$		Провідність, $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Концентрація носіїв, $n_0, \text{см}^{-3}$
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	
ZnO-1	90	100	150	170	11	11	150	167	22	25	$9,3 \cdot 10^{16}$
ZnO-2	240	250	280	260	13	13	80	96	85101	0,23	$6,6 \cdot 10^{17}$
ZnO-3	420	480	406	350	21	21	74	50	237	243	$2,0 \cdot 10^{18}$
ZnO-4	605	–	1020	–	14	–	2,2	–	148	–	$4,2 \cdot 10^{18}$
ZnO-5	2115	–	1480	–	40	–	1,5	–	1250	–	$5,0 \cdot 10^{19}$

вок, що залишковими донорами є рухливі власні дефекти, а саме, атоми міжвузлового цинку.

Проведені дослідження показали, що рухливі донори впливають не тільки на електричну провідність, а також на fotocутливість, оптичне поглинання і люмінесценцію ZnO. Цей вплив зумовлений перерозподілом рухливих донорів у кристалі завдяки їх міграції під дією різних чинників. До таких чинників належать, в першу чергу, внутрішні електричні поля, пов'язані з бар'єрами, що формуються на неоднорідностях кристала та біля його поверхні. Дрейф рухливих донорів у полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем, приводить до створення шару з високою провідністю на поверхні кристала. Нестабільність цього шару, його залежність від процесів адсорбції/десорбції кисню, а також можливість його багаторазового руйнування і відтворення в одному й тому самому кристалі, що можна спостерігати вже при 300 К, дозволяє відкинути попередні припущення щодо його природи [1, 45]. Додатковим аргументом на користь запропонованого механізму є той факт, що поверхнева густина донорів після формування шару відповідає густині атомів адсорбованого кисню [53]. Оскільки в ZnO fotocутливість зростає з ростом електричної провідності [33], після десорбції кисню шар, збагачений донорами, визначає не тільки рівноважну провідність, а також фотопровідність всього кристала.

Виявлення кореляції між концентрацією рухливих донорів та інтенсивністю зеленої смуги люмінесценції узгоджується з встановленим раніше зростанням інтенсивності цієї смуги при збільшенні в кристалі надлишку цинку [1] і є додатковим підтвердженням того, що рухливі донори являють собою атоми Zn_i .

Ще одним чинником, який впливає на просторовий розподіл донорів по кристалу, є УЗ-хвилі. Перерозподіл дефектів у кристалі під дією УЗ-хвиль відбувається завдяки двом ефектам:

- створенню нових дислокацій та їх подальшому декоруванию дефектами;
- зміні ступеня декорування існуючих дислокацій внаслідок їх коливання.

Згідно з літературними даними [50, 51] і одержаними нами результатами, збільшення густини дислокацій приводить до погіршення оптичних і люмінесцентних характеристик кристала. Після лазерного опромінення ці характеристики, навпаки, покращуються (зростає прозорість кристала в області краю оптичного поглинання і виправляється форма екситонної люмінесценції). Таким чином, можна зробити висновок про те, що нові дислокації не створюються, а відбувається відхід донорів від існуючих дислокацій в об'єм кристала. Цей висновок підтверджується зростанням електричної провідності після лазерної обробки, а також аналогічною зміною спектрів пропускання і люмінесценції після відпалу з різким охолодженням, що приводить до зменшення ступеня декорування дислокацій.

Зміна характеристик кристалів ZnO внаслідок просторового перерозподілу рухливих донорів є оборотним процесом: з часом кристал повертається до стану рівноваги і вихідні характеристики відновлюються. Отже, в ZnO, як і в інших напівпровідниках A_2B_6 [32], рухливі дефекти є чинником нестабільності.

10. Висновки

Наведені вище дані свідчать про те, що залишкові донори, які визначають високу електронну провід-

ність нелегованих кристалів ZnO, являють собою рухливі власні дефекти – атоми міжвузловинного цинку. Утворення на поверхні ZnO шару, збагаченого мілкими донорами, відбувається завдяки акумуляції рухливих донорів біля поверхні внаслідок їх дрейфу в полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. Рухливі донори впливають не тільки на електричну провідність, а також на люмінесцентні і оптичні характеристики ZnO. Донором, який входить до складу комплексу, що відповідає за зелену смугу люмінесценції ZnO, є міжвузловинний цинк. Скупчення рухливих донорів біля дислокацій призводить до зсуву краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік і спотворенню форми спектра екситонної люмінесценції. Має місце безвипромінювальна анігіляція екситонів на дефектах ґратки – центрах домішкової ФЛ – з передачею енергії, яка вивільнюється, електронам на цих центрах, що призводить до появи домішкової ФЛ і послаблення УФ випромінювання.

Рухливі донори є чинником нестабільності характеристик кристалів ZnO. Зміна характеристик кристала під дією світла, електричного поля та УЗ-хвиль спостерігається вже при 300 К. Таким чином, зменшення концентрації рухливих донорів дозволило б не тільки полегшити отримання матеріалу з *p*-типом провідності, а також поліпшити стабільність і послабити процеси деградації характеристик оксиду цинку. Одним із способів зменшення концентрації залишкових донорів (атомів міжвузловинного цинку) може бути їх витягування з кристала в електрод за допомогою електричного поля.

Отримано випромінювання видимого світла кристаллами оксиду цинку внаслідок їх розігріву теплом Джоуля. Показано, що це випромінювання зумовлене рекомбінацією рівноважних носіїв на дефектах кристалічної ґратки.

1. И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства* (Наука, 1984).
2. D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky *et al.* Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **75** (6), 811 (1999).
3. D.C. Look, B. Clafin, Ya.L. Alivov, S.J. Park. The future of ZnO light emitters. *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (19), 2203 (2004).
4. S.B. Zhung, S.-H. Wei, A. Zunder. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B* **63** (7), 075205-01 (2001).

5. D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelove. Residual native shallow donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **82** (12), 2552 (1999).
6. A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **61** (22), 15019 (2000).
7. F. Oba, Sh.R. Nishitani, S. Isotani *et al.* Energetics of native defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **90** (2), 824 (2001).
8. Y. Sun, H. Wang. The electronic properties of native interstitials in ZnO. *Physica B* **325**, 157 (2003).
9. D.C. Look, C. Coskun, B. Clafin *et al.* Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B* **340–342**, 32 (2003).
10. Ch.G. Van de Walle. Defect analysis and engineering in ZnO. *Physica B* **308–310**, 899 (2001).
11. Ch.G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.* **85** (5), 1012 (2000).
12. S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell *et al.* Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.* **86** (12), 2601 (2001).
13. D.M. Hoffmann, A. Hofstaetter, F. Leiter *et al.* Hydrogen: A relevant shallow donor in zinc oxide. *Phys. Rev. Lett.* **88** (4), 045504-1 (2002).
14. K. Shimomura, K. Nishiyama, R. Kadono. Electronic structure of the muonium center as a shallow donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **89** (25), 255505-1 (2002).
15. K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo *et al.* Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **82** (3), 385 (2003).
16. Ch.J. Van de Walle. Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides. *Phys. Stat. Sol. (b)* **235** (1), 89 (2003).
17. D.J. Thomas, J.J. Lander. Surface conductivity produced on zinc oxide by zinc and hydrogen. *J. Phys. Chem. Sol.* **2** (4), 318 (1957).
18. Ф. Кререр. *Химия несовершенных кристаллов* (Мир, 1969).
19. B.R. Appelton, L.C. Feldman. Investigation of Zn_i concentrations in additivity colored ZnO. *J. Phys. Chem. Sol.* **33** (2), 507 (1972).
20. *Hydrogen in semiconductors in "Semiconductors and Semimetals"*. Edited by J.I. Pankove, N.M. Johnson (Academic Press, 1991), **34**.
21. D.G. Thomas, J.J. Lander. Hydrogen as a donor in zinc oxide. *J. Chem. Phys.* **25** (6), 1136 (1956).
22. A.R. Hutson. Hall effect studies of doped ZnO crystals. *Phys. Rev.* **108** (2), 222 (1957).
23. E.V. Lavrov. Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO. *Physica B* **340–342**, 195 (2003).
24. S.J. Jokela, M.D. McCluskey, K.J. Lynn. Infrared spectroscopy of hydrogen in zinc oxide. *Physica B* **341–342**, 221 (2003).
25. F. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter *et al.* The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO. *Phys. Stat. Sol. (b)* **226** (1), R4 (2001).

26. D.J. Thomas. Interstitial zinc in zinc oxide. *J. Phys. Chem. Sol.* **3** (3/4), 229 (1957).
27. T.K. Gupta. Application of zinc oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (7), 1811 (1990).
28. D. Gerthsen, D. Litvinov, Th. Gruber *et al.* Origin and consequences of a high stacking fault density in epitaxial ZnO layers. *Appl. Phys. Lett.* **81** (21), 3972 (2001).
29. *Атомная диффузия в полупроводниках*, под ред. Д. Шоу (Мир, 1975).
30. N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich, T.V. Torchinskaya, M.K. Sheinkman. Electrodiffusion of shallow donors in CdS crystals. *J. Phys. C* **13** (4), 1275 (1980).
31. L.V. Borkovskaya, L.Yu. Khomenkova, I.V. Markevich *et al.* Investigation of lattice defects by means of their drift under electric field. *Physica B* **308–310**, 967 (2001).
32. L.V. Borkovskaya, N.O. Korsunskaya, I.V. Markevich, M.K. Sheinkman. Mobile point defects in wide-band gap II–VI semiconductors as a factor of their instability. In: *New Developments in Condensed Matter Physics*. Edited by J.V. Chang, (2006), Chap. 9, p. 2315.
33. Л.В. Борковская, В.И. Кушнirenко, И.В. Маркевич, Л.Ю. Хоменкова. Остаточные доноры в оксиде цинка: природа и влияние на свойства кристаллов. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **40**, 17 (2005).
34. I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh. Mobile donors in undoped ZnO. *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (4), 942 (2006).
35. L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich *et al.* The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals. *J. Lumin.* **102–103**, 733 (2003).
36. D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelov. Residual native donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **82** (12), 2552 (1999).
37. P. Bonasewicz, W. Hirschwald. Photoconductivity and photosorption. *Curr. Top. Mater. Sci.* **7**, 411 (1981).
38. K.I. Hagemark, P.E. Toren. Determination of excess zinc in ZnO. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 922 (1975).
39. Н.В. Климова, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Г.С. Пекарь, А.Ф. Сингаевский. Способ выращивания фоточувствительных монокристаллов халькогенидов кадмия методом сублимации. (Решение о выдаче патента России по заявке № 4842140/26, 1995).
40. I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh. Role of excitons in the excitation of deep-level emission in ZnO crystals. *Phys. Stat. Sol. C* **7**, 1605 (2010).
41. I.V. Markevich, I.V. Kushnirenko, B.M. Bulakh. Photoinduced changes of photoconductivity and exciton luminescence in ZnO crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 1549 (2007).
42. I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh. Mechanism of formation of highly conductive layer on ZnO crystal surface. *Solid State Commun.* **136** (8), 475 (2005).
43. В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках* (Наукова думка, 1981).
44. B. Bulakh, L. Khomenkova, V. Kushnirenko, I. Markevich. The influence of crystal imperfections on the shape of exciton emission spectrum in ZnO single crystals. *EPJ Appl. Phys.* **27**, 305 (2004).
45. Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (Иностр. лит., 1962).
46. W. Göpel. Oxygen interaction of stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces. *Surf. Sci.* **62** (1), 165 (1977).
47. B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich. The influence of crystal imperfections on the shape of exciton emission spectrum in ZnO single crystals. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **27**, 305 (2004).
48. L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, A.V. Rusavsky. Influence of dislocation decoration with mobile donors on exciton luminescence in ZnO crystals. *Phys. stat. sol. (c)* **4** (8), 3086 (2007).
49. A. Baidullaeva, B.M. Bulakh, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich. The change in optical characteristics of ZnO crystals under ruby laser irradiation. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **6** (4), 350 (2004).
50. S. Ostapenko, N.E. Korsunskaya, M.K. Sheinkman. *Ultrasound stimulated defect reactions in semiconductors. Defect interaction and clustering in semiconductors*. Edited by S. Pizzini (Scitec Publications Ltd, 2002).
51. L.V. Borkovskaya, N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich *et al.* Redistribution of mobile point defects in CdS crystals under ultrasound treatment. *Physica B* **340–342**, 258 (2003).
52. I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh. Mechanism of light emission excited by Joule heating in ZnO crystals. *J. Phys. Chem. Sol.* **72**, 980 (2011).
53. A. Janotti, Ch.G. Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 12650-1 (2009).
54. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Döpan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 04130-1 (2005).
55. Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин. Аннигиляция экситонов и экситон-фононное взаимодействие. *УФН* **103**, 431 (1971).
56. I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh. Centers of photosensitivity in ZnO. *Solid State Commun.* **144**, 236 (2007).
57. Б.Л. Гельмонт, Н.Н. Зиновьев, Д.И. Ковалев, В.А. Харченко, И.Д. Ярощцкий, И.Н. Ясевич. Оже-рекомби-

- нация связанных экситонов, индуцированная акустическими фононами. *ЖЭТФ* **94**, 322 (1988).
58. Ю.Н. Николаев, М.В. Фок. Принципы преобразования электрической энергии в световую. *Труды ФИАН СССР* **50**, 106 (1970).
59. В.А. Соколов. Катодолюминесценция. *УФН* **47**, 537 (1952).
60. G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann. Electronic processes in zinc oxide. *Solid State Phys.* **8** (4), 223 (1959).
61. H.F. Ivey. Catodoluminescence and radical-excited luminescence. *J. Lumin.* **8**, 271 (1974).
62. D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai. Fine structure of the green band in ZnO. *J. Appl. Phys.* **89** (11), 6189 (2001).
63. W.G. Spitzer, D. Kleinman, D. Walsh. Infrared properties of hexagonal silicon carbide. *Phys. Rev.* **113** (1), 127 (1959).
64. Е.Ф. Венгер, Ю.А. Пасечник, О.В. Снитко, С.В. Стрижевский. Влияние обработок поверхности на свойства поверхностных поляритонов карбида кремния. *УФЖ* **25** (9), 1460 (1980).
65. А.В. Мельничук, Л.Ю. Мельничук, Ю.А. Пасечник. Анизотропия электрофизических свойств монокристаллов окиси цинка. *ФТТ* **36** (9), 2624 (1984).
66. E.F. Venger, A.V. Melnichuk, L.Ju. Melnichuk, Ju.A. Pasiecznik. Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays. *Phys. Stat. Sol. (b)* **188** (2), 823 (1995).

Одержано 05.09.18

*I.V. Markevich, L.V. Borkovska, Ye.F. Venger,
N.O. Korsunskaya, V.I. Kushnirenko, O.V. Melnichuk,
L.Yu. Melnichuk, L.Yu. Khomenkova*

ELECTRICAL, OPTICAL, AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ZINC OXIDE SINGLE CRYSTALS

S u m m a r y

This review includes the results of investigations of the electrical, photoelectrical, optical, and luminescent properties of undoped single crystals of ZnO grown by the gas-cycle method. It is shown that the high conductivity of ZnO is caused by interstitial Zn atoms (Zn_i) that are shallow donors and are mobile at room temperature. It is found that the Zn_i relocation under intrinsic fields results in the appearance of the residual conductivity, shift of the optical absorption edge to longer wavelengths, and distortion of the exciton luminescence spectra. It is shown that the thin near-surface layer with high n -type conductivity arises due to the accumulation of Zn_i donors near the crystal surface due to their drift in the electric field of a depleted band caused by the oxygen adsorption. Based on the comparison of the exciton luminescence spectra and excitation spectra of the defect-related emission, it is proposed that the main excitation mechanism of the latter consists in the non-radiative recombination of excitons on the defect centers accompanied by the energy transfer to electrons located on these centers. The thermoluminescence of ZnO excited with the Joule heat release has been investigated. It is shown that this effect is caused by the recombination of equilibrium carriers produced by the heating through lattice defects.