Н. КОРСУНСЬКА,[1] І. МАРКЕВИЧ,[1] Т. СТАРА,[1] К. КОЗОРІЗ,[1] Л. МЕЛЬНИЧУК,[2] О. МЕЛЬНИЧУК,[2] Л. ХОМЕНКОВА [1,3]

[1] Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: korsunska@ukr.net)
[2] Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600; e-mail: mov310310@gmail.com)
[3] Національний університет "Києво-Могилянська академія"
(Вул. Г. Сковороди, 2, Київ 04170; e-mail: khomen@ukr.net)

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ЗБУДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ У КЕРАМІЦІ ОКСИДУ ЦИНКУ, ЛЕГОВАНОЇ ЕЛЕМЕНТАМИ I ГРУПИ

УДК 539

Досліджено спектри домішкової фотолюмінесценції, спектри її збудження і спектри поглинання кераміки ZnO, легованої літієм, міддю і сріблом, а також нелегованої кераміки, спеченої в різних атмосферах. Показано, що легування кераміки акцепторами приводить до появи смуг люмінесценції у видимому діапазоні спектра, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність видимого випромінювання нелегованих зразків. Виявлено, що в спектрах збудження цих смуг домінує селективний максимум в області 390–400 нм, зазвичай відсутній у спектрах збудження самоактивованих смуг люмінесценції в нелегованих зразках. Запропоновано пояснення, що його поява зумовлена взаємодією між центрами випромінювання і дефектами, які виникають в околі домішок, а оже-процес є найбільш імовірним механізмом передачі енергії від цих дефектів до центрів випромінювання. За допомогою синтезу кераміки у присутності вуглецю показано, що поява такого максимуму в спектрах збудження люмінесценції в нелегованих зразках зумовлена видаленням кисню з кераміки. Зроблено висновок щодо природи центрів збудження домішкової люмінесценції.

Ключові слова: оксид цинку, кераміка, легування, фотолюмінесценція.

1. Вступ

Розробка напівпровідникових матеріалів, які випромінюють у видимій області спектра, є однією з ключових проблем створення твердотільних джерел білого випромінювання. В даний час у ролі джерел білого світла, як правило, використовують напівпровідникові структури, які містять декілька матеріалів, що випромінюють в різних ділянках спектра. Очевидно, що структури такого типу є досить складними.

Більш простим способом одержання білого випромінювання може бути використання фотолюмінофору на основі однієї сполуки, що має декілька смуг люмінесценції, які разом забезпечують біле випромінювання.

© Н. КОРСУНСЬКА, І. МАРКЕВИЧ, Т. СТАРА, К. КОЗОРІЗ, Л. МЕЛЬНИЧУК, О. МЕЛЬНИЧУК, Л. ХОМЕНКОВА, 2022

Другою важливою проблемою є створення датчиків УФ випромінювання. Інтерес до них пов'язаний з появою нових наукових даних про вплив УФ випромінювання на життя і здоров'я людей, а також з усвідомленням того факту, що обов'язковою умовою для вирішення ряду завдань промислового, медичного, екологічного та охоронного характеру масового призначення є наявність дешевих, доступних для масового використання датчиків УФ випромінювання. Для обох цих цілей в теперішній час одним з перспективних матеріалів вважають оксид цинку (ZnO) [1].

Легування ZnO акцепторами 1 групи (Li, Cu або Ag) може призводити до збільшення інтенсивності випромінювання у видимій області спектра внаслідок виникнення пов'язаних з домішками додаткових смуг. Крім того, це може призводити до зменшення провідності. Зокрема, літій розглядається як перспективна домішка для одержання провід-

ності p-типу, незважаючи на досить суперечливі погляди щодо її реалізації при легуванні літієм в рівноважних умовах. Дійсно, теоретично передбачається, що домішки Li у вузлах Zn (Li_{Zn}) утворюють неглибокий акцепторний рівень [2], але у більшості експериментальних повідомлень припускається, що Li_{Zn} є глибоким акцептором, що відповідає за "жовту" люмінесценцію з максимумом поблизу 2,0–2,2 еВ [3–5].

Зазначимо, що у багатьох роботах, присвячених матеріалам на основі оксиду цинку, увага приділяється плівкам ZnO. У роботах [6, 7] повідомлялося, що легування літієм тонких плівок ZnO може впливати на їх кристалічність. Було показано, що введення літію може як пригнічувати, так і сприяти зростанню розмірів нанокристалітів у плівках $Zn_{1-x}Li_xO$ при термічному відпалі, що, в свою чергу, може впливати на люмінесцентні характеристики. В той самий час, вплив легування різними домішками на властивості кераміки досліджений значно менше, хоча в цьому випадку можна очікувати певні відмінності, пов'язані з особливостями вбудовування домішок в керамічні зерна.

Зазначимо, що спікання кераміки є одним з найбільш привабливих методів виготовлення ZnO завдяки його простоті, низькій собівартості і можливості модифікації характеристик кераміки введенням домішок у вихідну шихту. Крім того, керамічні зразки (зокрема, тонкі керамічні шари) можуть бути зручними для ряду практичних застосувань. Тому в даній роботі були досліджені люмінесцентні та оптичні характеристики керамічних зразків ZnO, легованих літієм, міддю та сріблом.

2. Методика експерименту

Керамічні зразки ZnO, леговані Li, Ag та Cu, формувалися з комерційних порошків ZnO (чистоти 99,99%), змішаних з дистильованою водою, а також водними розчинами $LiNO_3$, $AgNO_3$ та $CuSO_4$. У легованих зразках концентрація домішок змінювалася від 10^{17} до 10^{21} см$^{-3}$. Підготовлену шихту висушували за нормальних умов, після чого формували зразки у вигляді прямокутних брусків та спікали їх на повітрі протягом 3 год за температур $T_{\text{sin}} = 1000 - 1100$ °C і охолоджували до кімнатної температури разом з піччю.

У роботі було також виготовлено зразки нелегованого ZnO. Їх спікали у парах цинку у потоці азоту, а також у присутності вуглецю у повітрі або потоці азоту. Для спікання зразків у парах цинку, зразки розміщувались у тиглі разом з порошком металевого Zn та проводили відпал у потоці азоту. У всіх випадках отримували щільну кераміку із середніми розмірами $10 \times 3 \times 2$ мм^3.

Оптичні властивості зразків було досліджено методами фотолюмінесценції (ФЛ) та її збудження (ЗФЛ), а також дифузного відбивання. Для вимірювання цих характеристик зразки розколювалися і виміри проводилися з поверхні сколу.

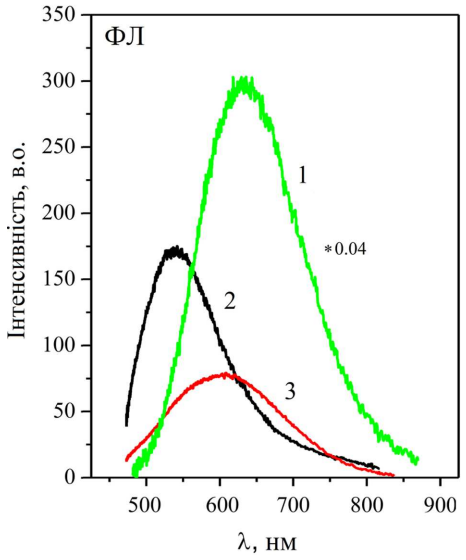
Спектри дифузного відбивання реєструвалися за допомогою спектрометра SilverNova (StellarNet Inc., USA) та трансформувалися у спектри поглинання за допомогою співвідношення Кубелки–Мунка.

Вимірювання спектрів ФЛ і ЗФЛ проводилися за допомогою установки, яка має два монохроматори – ґратковий монохроматор МДР-23 з робочим діапазоном 220–900 нм, який використовувався для зміни довжини хвилі збудження, та модифікований ИКС-12 з робочим діапазоном 480–2300 нм для реєстрації люмінесцентного сигналу. Останній було зареєстровано за допомогою фотоелектронного помножувача ФЕП-79.

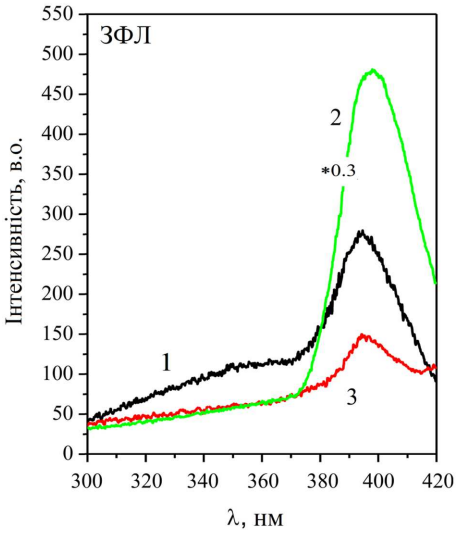
У ролі джерела збудження було використано галогенову лампу, світло якої пропускалося через монохроматор МДР-23, або випромінювання азотного лазера з довжиною хвилі 337 нм. Спектри ЗФЛ вимірювалися на довжині хвилі, що відповідала максимуму домішкової та/або самоактивованої ФЛ. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури.

3. Результати та їх обговорення

Відомо, що в нелегованій кераміці ZnO, синтезованій на повітрі, в спектрах ФЛ, виміряних за кімнатної температури, зазвичай спостерігається випромінювання вільного екситону, а також слабка широка дефектна смуга, яка, як відомо, складається з перекритих зеленої (510–520 нм) та жовтогарячої (600–620 нм) смуг. В спектрах ЗФЛ обох смуг присутній максимум при 380 нм, який відповідає вільному екситону, і плече в області власного поглинання світла. Легування акцепторами 1 групи призводить до зміни спектрів ФЛ і ЗФЛ. Як видно з рис. 1, в зразках, легованих Cu, Ag та Li спостерігаються інтенсивні дефектні смуги при 540, 580 і



а



б

Рис. 1. Спектри ФЛ (*а*) та спектри ЗФЛ (*б*) для зразків ZnO, легованих Li (*1*), Cu (*2*) і Ag (*3*)

610 нм відповідно, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність самоактивованих смуг.

В спектрах ЗФЛ спостерігається більш довгохвильовий максимум (при ∼395 нм), положення якого не залежить від типу домішки. Він може бути суперпозицією максимуму, пов'язаного з вільним екситоном, і більш довгохвильового максимуму, імовірно пов'язаного з дефектами. Інтенсивність останнього, очевидно, перевищує інтенсивність екситонного максимуму, так що екситонний пік не спостерігається окремо. Для одержання додаткової інформації про максимум у спектрах ЗФЛ домішкових смуг було проведено їх співставлення з спектрами поглинання. Спектри поглинання зразків, легованих міддю, наведені на рис. 2. За низьких концентрацій ($N_{\mathrm{Cu}} = 10^{17}$–$10^{19}$ см$^{-3}$) в спектрах поглинання спостерігається пік вільного екситону і поглинання в області зона-зонних переходів (рис. 2, крива *1*). Збільшення концентрації міді до $N_{\mathrm{Cu}} = 5 \cdot 10^{20}$–$1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ призводить до розширення піка поглинання у довгохвильовий бік поблизу вільного екситону, що може бути наслідком його суперпозиції з більш довгохвильовим максимумом, імовірно пов'язаним з дефектами (крива *2*). Як видно, максимум спектра ЗФЛ (крива *3*) зміщений у довгохвильовий бік по відношенню до вільного екситону, але знаходиться в межах піка, що спостерігається в спектрі поглинання сильно легованого зразка (рис. 2, крива *2*).

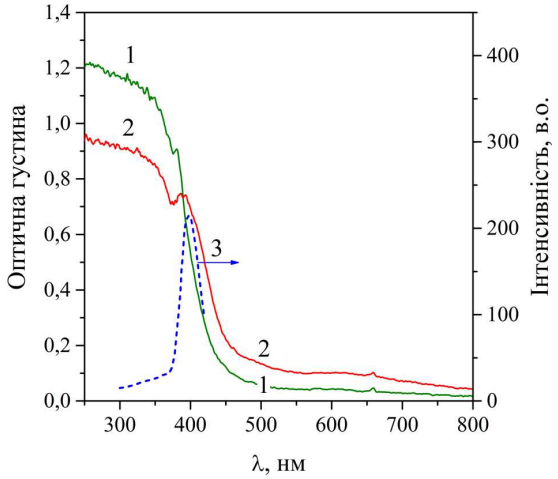


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання (*1, 2*) та збудження ФЛ (*3*) зразків ZnO, легованих міддю. $N_{\mathrm{Cu}} = 10^{17}$ см$^{-3}$ (*1*) та $5 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ (*2, 3*). Спектр збудження ФЛ зареєстровано для довжини хвилі 540 нм

В спектрах поглинання зразків, легованих літієм і сріблом з концентрацією домішки $N_{\mathrm{Li(Ag)}} \sim$ $\sim 10^{20}$ см$^{-3}$, поблизу краю поглинання спостерігається лише пік вільного екситону (див. рис. 3). Максимум спектра ЗФЛ зміщений у довгохвильовий бік по відношенню до вільного екситону і не спостерігається в спектрах поглинання. Отже, максимум в спектрах ЗФЛ може бути суперпозицією максимуму, пов'язаного з вільним екситоном,

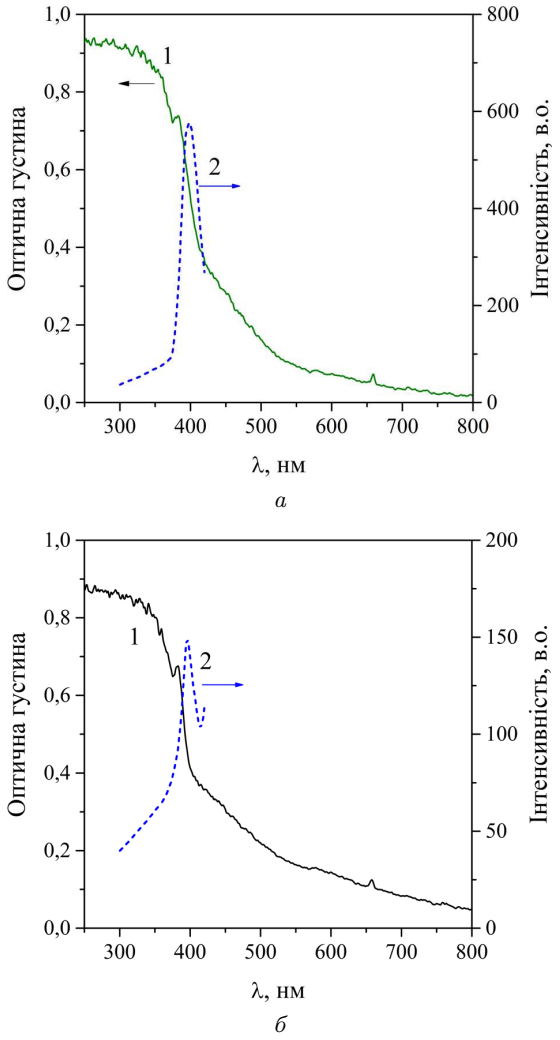


Рис. 3. Спектри поглинання (*1*) та спектри ЗФЛ (*2*) зразків ZnO(Li) (*а*) та ZnO(Ag) (*б*), $N_{\mathrm{Cu,Ag}} = 10^{20}$ см$^{-3}$

і більш довгохвильового максимуму, імовірно пов'язаного з дефектами. Проте, за низької концентрації домішки останній не проявляється окремо в спектрах поглинання. Прояв цього максимуму зі зростанням концентрації домішки свідчить про те, що саме її вбудовування в ґратку ZnO призводить до його появи, причому він є більш ефективним у збудженні ФЛ домішки, ніж вільний екситон.

Таким чином, на відміну від нелегованих зразків, в яких люмінесценція дефектів збуджується, як правило, внаслідок поглинання світла вільним екситоном, в легованих зразках домішкові смуги люмінесценції збуджуються у специфічному максимумі, який при концентраціях домішки $N < 10^{20}$ см$^{-3}$ не проявляється в спектрах поглинання світла. Це означає, що коефіцієнт поглинання світла в цьому максимумі менший, ніж у екситону і залежить від концентрації домішки. Тому можна припустити, що цей пік може бути пов'язаний з присутністю деяких дефектів, які формуються внаслідок легування і виконують роль центрів збудження. Враховуючи те, що положення максимуму збудження практично не залежить від типу домішки, можна припустити, що у збудженні люмінесценції використаних акцепторних домішок бере участь один і той самий дефект і він є власним дефектом ґратки ZnO. Отже, можна припустити, що легування призводить до формування деякого комплексу, домішки і дефекту ґратки, який зумовлює передачу енергії центру люмінесценції.

Важливою особливістю цього максимуму є його селективність. Можна назвати декілька причин появи селективної смуги збудження люмінесценції, серед них зазначимо такі:

1. Вона може бути пов'язана з краєм зоназонного поглинання світла в присутності сильної безвипромінювальної поверхневої рекомбінації. В цьому випадку збільшення коефіцієнта поглинання світла при зменшенні довжини хвилі збуджуючого світла призведе до зменшення рекомбінаційного потоку через центри випромінювання. Проте, такий максимум не може бути більш довгохвильовим, ніж екситонний.

2. Селективні смуги можуть бути зумовлені поглинанням світла з утворенням вільного екситону і його наступним фотоактивним розпадом. В цьому випадку положення піка ЗФЛ повинно відповідати смугам поглинання екситону, що не спостерігається в нашому експерименті.

3. Ще однією причиною може бути поглинання світла з утворенням екситонів, локалізованих на глибоких центрах люмінесценції, або ж на близько розташованих до них мілких центрах – донорах або акцепторах. Передача збудження, наприклад, в результаті оже-процесу при анігіляції екситону, призведе до появи довгохвильової люмінесценції. Проте, як показано в [8], положення екситону, локалізованого на домішці 1 групи (зокрема, Na), є більш короткохвильовим, ніж максимум збудження домішкової люмінесценції, який спостерігався у даній роботі. Така ж ситуація і з екситонами, локалізованими на мілких центрах.

4. Селективний ЗФЛ може бути результатом поглинання світла в донорно-акцепторній (ДА) парі, яка складається з мілких донорів і акцепторів, і наступної передачі енергії центрам люмінесценції. В цьому випадку є декілька шляхів релаксації збудженої ДА пари: а) звичайний випромінювальний перехід електрона з рівня донора на рівень акцептора; б) термічне збудження електрона з донора та дірки з акцептора у дозволені зони з їх наступною випромінювальною рекомбінацією на глибокому центрі; в) тунельний перехід дірки з рівня акцептора на рівень глибокого центра з наступною випромінювальною рекомбінацією цієї дірки з вільним електроном (збудженим з мілкого донора в ДА парі); г) іонізація глибокого центра випромінювання з одночасною появою вільного електрона внаслідок оже-процесу.

5. І, нарешті, такий спектр збудження люмінесценції може спостерігатися внаслідок поглинання світла при внутрішньо-центрових переходах в якомусь дефекті, розташованому поблизу центра люмінесценції при наступній передачі йому енергії. При цьому передача енергії центру випромінювання також може бути наслідком оже-процесу.

Таким чином, поява селективного максимуму в області 390–400 нм в спектрах ЗФЛ домішкових центрів можна пояснити взаємодією між центрами випромінювання і якимось дефектами, які формуються при легуванні поблизу від них, а Оже процес є найбільш імовірним механізмом передачі енергії центру випромінювання. В цьому випадку енергія, що звільняється при безвипромінювальній рекомбінації нерівноважних носіїв у дефектах, що збуджуються світлом 395 нм, передається електронам на центрах випромінювання, що призводить до їх іонізації. Зворотній захват електрона іонізованим центром випромінювання призводить до появи люмінесценції. Таке явище спостерігалося в кристалах CdS [9].

Для з'ясування можливої природи дефектів, що відповідають за появу домішкового піка ЗФЛ (в тому числі його можливого зв'язку з ДА парами) було проведено синтез керамічних зразків у різних атмосферах. Оскільки вбудовування атомів домішки на місце цинку може призводити до появи міжвузельного цинку Zn_i та/або кисневих вакансій V_O, можна припустити, що вони беруть участь у формуванні збуджуючих комплексів. Щоб перевірити це припущення нелегована кераміка ZnO була синтезована за умов, які збільшують надлишок Zn в ZnO, або стимулюють утворення вакансій кисню, а саме: 1) в парах Zn, 2) в потоці N_2 і 3) в присутності вуглецю на повітрі або в потоці N_2.

Виявилося, що спікання кераміки ZnO в парах цинку викликає значне підсилення зеленої смуги випромінювання, чий спектр ЗФЛ демонструє максимум при 380 нм і різкий спад в бік більших довжин хвиль без будь-якої ознаки додаткового піка.

В спектрах ЗФЛ зразків, спечених в потоці азоту, спостерігався широкий пік при ∼390 нм з повільним спадом у бік більших довжин хвиль, що можна приписати перекриттю піків при 380 і 395 нм (рис. 4). Такі максимуми ЗФЛ спостерігаються і для зразків, спечених у присутності вуглецю в потоці азоту. При цьому амплітуди цих максимумів є близькими.

Можна очікувати, що спікання ZnO в парах Zn буде призводити до появи атомів Zn_i. Дійсно, як було показано раніше, збільшення концентрації цих дефектів призводить до підсилення зеленої смуги ФЛ [10]. З іншого боку, спікання в потоці азоту в присутності вуглецю повинно призводити до видалення кисню зі зразка і формування вакансій кисню (V_O). Таким чином, цілком ймовірно, що саме кисневі вакансії потрібні для формування центрів збудження ФЛ.

Зазначимо, що додаткові максимуми з довгохвильової сторони від екситонного спостерігалися в спектрах збудження блакитної смуги ФЛ в наночастинках ZnO [11] і пов'язувалися з переходами електрона з валентної зони на рівні Zn_i, або їх комплексів. Проте, в нашому випадку наведені вище експерименти вказують на роль кисневих вакансій, у формуванні центрів збудження ФЛ, а не міжвузельного цинку.

Враховуючи це зі згаданих вище можливостей появи селективного максимуму можна також виключити рекомбінацію в ДА парі. Дійсно, оскільки киснева вакансія вважається глибоким донором, максимум збудження ФЛ в області 390–400 нм не може бути зумовлений рекомбінацією носіїв в ДА парах, що включають V_O.

Проте, не можна виключити, що формування кисневих вакансій може призводити до появи інших дефектів (в тому числі, інших комплексів, або протяжних дефектів), які можуть поглинати світло у вказаному діапазоні. Крім того, імовір-

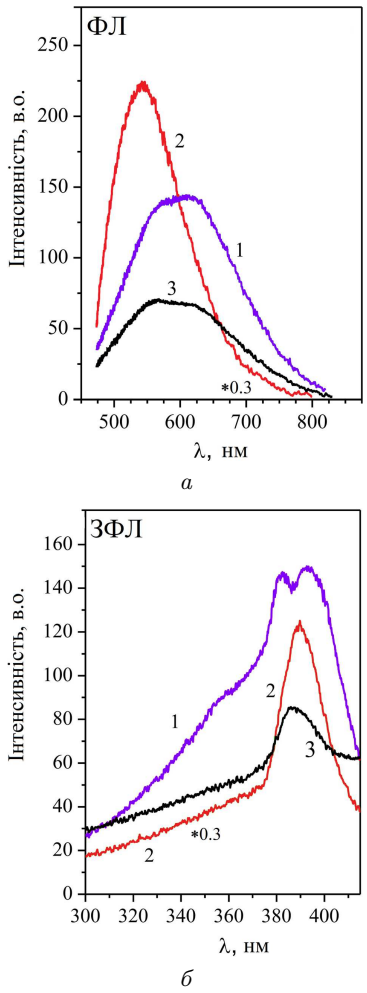


Рис. 4. Спектри ФЛ (*а*) і спектри ЗФЛ (*б*) для зразків ZnO, спечених в присутності вуглецю у потоці азоту (*1*), в присутності вуглецю на повітрі (*2*) або у потоці азоту (*3*)

ним є наявність у кисневої вакансії збудженого рівня. В цьому випадку перехід електрона з основного в збуджений стан може призводити до поглинання світла в області 390–400 нм, а релаксація збудженого електрона в основний стан може призводити до передачі енергії домішковому центру люмінесценції.

Наявність збудженого рівня у кисневої вакансії, який лежить у зоні провідності, спостерігалося, зокрема в ZrO_2 [12]. В цьому випадку, незважаючи на те, що збуджений рівень знаходиться в зоні провідності, можлива передача енергії збудження іншому центру, якщо час передачі енергії досить малий.

Таким чином, легування кераміки ZnO акцепторами (Li, Cu, Ag) призводить до появи смуг люмінесценції у видимій області спектра, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність смуг в нелегованих зразках, що свідчить про вбудовування домішок на місце цинку. При цьому, виникають також власні дефекти в підґратці кисню, які утворюють комплекси з домішкою і беруть участь у збудженні домішкових смуг люмінесценції, імовірно, внаслідок оже-процесу.

4. Висновки

Досліджено спектри домішкової люмінесценції, спектри її збудження і спектри поглинання кераміки ZnO, легованої літієм, міддю і сріблом, а також нелегованої кераміки, спеченої в різних атмосферах. Показано, що легування кераміки акцепторами призводить до появи смуг люмінесценції у видимому діапазоні спектра, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність смуг у нелегованих зразках. Виявлено, що в спектрах їх збудження домінує селективний максимум в області 390–400 нм, зумовлений дефектами. Запропоновано, що його поява в спектрах ЗФЛ домішкових центрів зумовлена взаємодією між центрами випромінювання і дефектами, які формуються при легуванні поблизу від цих центрів, а оже-процес є найбільш імовірним механізмом передачі енергії центру випромінювання. Виявлено, що синтез керамічних зразків у присутності вуглецю в потоці азоту, призводить до появи максимуму ЗФЛ при 390–400 нм. Оскільки такий синтез повинен призводити до видалення кисню зі зразка і появи кисневих вакансій, запропоновано, що саме вони потрібні для формування центрів збудження ФЛ.

Автори роботи вважають за приємний обов'язок подякувати Національній академії наук України (проєкт III-5-21), Міністерству освіти і науки та Національному фонду досліджень України (грант № 2020.02.0380) за підтримку у проведенні досліджень, а також всім захисникам України, завдяки яким стало можливим опублікування результатів досліджень.

1. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

2. M.G. Wardle, J.P. Goss, P.R. Briddon. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based *p*-type doping. *Phys. Rev. B* **71**, 155205 (2005).
3. C. Rauch, W. Gehlhoff, M.R. Wagner, E. Malguth, G. Callsen, R. Kirste, B. Salameh, A. Hoffmann, S. Polarz, Y. Aksu, M. Driess. Lithium related deep and shallow acceptors in Li-doped ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **107**, 024311 (2010).
4. V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, T.V. Zashivailo. Acceptors related to group I elements in ZnO ceramics. *J. Luminesc.* **132**, 1953 (2012).
5. N. Ohashi, N. Ebisawa, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, Yo. Wada, T. Takenaka, H. Haneda. Yellowish-white luminescence in codoped zinc oxide. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 091902 (2005).
6. D.Y. Wang, J. Zhou, G.Z. Liu. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of *p*-type ZnO thin films prepared by sol-gel method. *J. Alloy. Compd.* **48**, 802 (2009).
7. P. Chand, A. Gaur, A. Kumar, U.K. Gaur. Structural, morphological and optical study of Li doped ZnO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition. *Ceram. Int.* **40**, 11915 (2014).
8. I.V. Markevich, T.R. Stara, V.O. Bondarenko. Influence of Mg content on defect-related luminescence of undoped and doped wurtzite MgZnO ceramics. *Semicond. Phys. Quant. Electr. Optoelectr.* **18**, 344 (2015).
9. E. Tomzig, R. Helbig. Bandedge emission in ZnO. *J. Luminesc.* **14**, 403 (1976).
10. V.V. Dyakin, E.A. Sal'kov, V.A. Khvostov, M.K. Sheinkman. Auger mechanism of interaction between luminescence centers and donor-acceptor pairs in cadmium sulfide. *Sov. Phys. Semicond.* **10**, 1357 (1976).
11. N.O. Korsunska, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals. *J. Luminesc.* **102–103**, 733 (2003).
12. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 561 (2010).
13. D.V. Gulyaev, T.V. Perevalov, V.Sh. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Eliseev, A.V. Zablotskii. Origin of the blue luminescence band in zirconium oxide. *Phys. Solid State* **57**, 1347 (2015).

Одержано 12.12.21

N. Korsunska, I. Markevich,
T. Stara, K. Kozoriz, L. Melnichuk,
O. Melnichuk, L. Khomenkova

PECULIARITIES OF PHOTOLUMINESCENCE EXCITATION IN ZnO CERAMICS DOPED WITH GROUP-I ELEMENTS

Extrinsic luminescence, excitation, and absorption spectra of ZnO ceramics doped with acceptors (lithium, copper, or silver), as well as undoped ZnO ceramics sintered in various atmospheres, have been studied. It is shown that the acceptor doping leads to the appearance of luminescence bands in the visible spectral interval, and their intensity significantly exceeds the intensity of the corresponding emission from undoped specimens. A selective maximum at 390–400 nm, which is usually absent in the excitation spectra of self-activated luminescence bands in undoped ZnO specimens, is found to dominate in the excitation spectra of those bands. It is supposed to be caused by the interaction between the emitting centers and defects arising near the impurities, with the Auger process being the most probable mechanism of energy transfer from these defects to the emitting centers. By sintering ZnO ceramics in the presence of carbon, it is shown that the appearance of the selective maximum in the excitation spectra occurs due to the extraction of oxygen from ZnO ceramics. An assumption has been done concerning the nature of the centers responsible for the excitation of extrinsic luminescence.

K e y w o r d s: zinc oxide, ceramics, doping, photoluminescence.