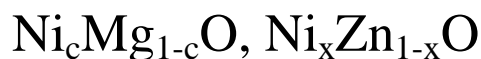


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО
ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»

На правах рукописи

ЧУРМАНОВ Владимир Николаевич

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ОКСИДЕ
НИКЕЛЯ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ



Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Соколов Виктор Иванович

Екатеринбург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	13
1.1 Физико-химические свойства кристаллов NiO. Кристаллическая структура оксида NiO, а также твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ и $Ni_xZn_{1-x}O$..	14
1.2. Общие вопросы спектроскопии ионов переходных металлов d-типа...	17
1.3. Физика взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой	19
1.4 Внутрицентровые переходы в ионе Ni^{2+}	22
1.5 Природа 3d-зоны в оксиде никеля.....	25
1.6 Люминесценция примесных ионов в кристалле NiO.....	26
1.7 Ширина запрещенной зоны в кристалле NiO	27
1.8 Переходы с электронным переносом заряда в системе «лиганд-металл»	28
1.9 Переходы с переносом заряда в кристалле NiO	29
1.10 Использование энергии возбуждения в области остовных уровней кристаллообразующих атомов цинка ($E_{возб}=130\text{эВ}$) и никеля($E_{возб}=850\text{ эВ}$)	32
1.11 Оже-релаксация на дефекте или примесном центре	34
1.12 Цели и задачи исследовательской инициативы	36
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	39
2.1. Объекты исследования	39
2.1.1. Образцы и их аттестация.....	39
2.2. Методы экспериментального исследования	42
2.2.1. Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением .	42
2.2.2. Спектроскопия с использованием ультрамягкого рентгеновского излучения	47
2.3. Обработка экспериментальных данных	48

3. ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ВАКУУМНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$	49
3.1. Низкотемпературная фотолюминесценция в нанокристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$	50
3.2. ВУФ-люминесценция твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$	53
3.3 Фотолюминесценция в нанокристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при комнатной температуре.....	58
3.4. Спектры фотолюминесценции и возбуждения ФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при УФ-возбуждении.....	61
3.5 Спектры поглощения нанокристаллов NiO	69
3.6 Нано- и поликристаллы NiO	72
3.7 Обсуждение результатов и выводы по главе 3	78
4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВУФ – И УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	81
4.1 Люминесценция NiO в ВУФ-области	82
4.2 Люминесценция твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением	85
4.3 Влияние температуры на люминесценцию твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	87
4.4 Исследования твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при варьировании энергии ультрамягкого рентгеновского излучения	91
4.5 Обсуждение результатов и выводы по главе 4	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	101
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	102

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Оксиды переходных металлов являются перспективными объектами для изучения как в силу возможностей их практического применения, так и с точки зрения фундаментальных исследований. Они относятся к классу широкозонных полупроводников с прямыми междузонными переходами, имеют хорошие предпосылки для моделирования и реализации требуемых параметров путем легирования, создания квантовых точек, гетероструктур, а также с применением методов нанотехнологий. Создание высокотехнологичных устройств оптоэлектроники и спинтроники на основе оксидов переходных металлов широко обсуждается и представляется вполне реальным технологическим будущим.

В последнее десятилетие оксид никеля NiO пользуется вниманием исследователей как типичный материал с проявлением сильных корреляций. Уникальные свойства сильнокоррелированных соединений формируются за счет наличия незаполненных 3d- или 4f-оболочек, вследствие чего атомы этих элементов в твердом теле сохраняют полностью или частично локализованные магнитные моменты. Сильное взаимодействие электронов этих групп между собой или с коллективизированными электронами внешних оболочек является особенностью сильнокоррелированных систем. Выяснение механизмов формирования электронной структуры и энергетического спектра сильнокоррелированных оксидных соединений металлов 3d-группы является сложной фундаментальной задачей теоретического и экспериментального плана. Интересен оксид никеля и в практическом плане. В NiO обнаружен и интенсивно исследуется эффект резистивного переключения в связи с возможностью создания новых элементов памяти с произвольным доступом [1], [2]. NiO является актуальным материалом для изготовления гетероперехода n-ZnO/p-NiO, который может работать в УФ области [3]. Такая разработка решает проблему получения качественных слоев p-типа оксида цинка и открывает возможность создания инжекционного лазера на p-n переходе в ZnO. Ожидается, что эффективность

такого лазера будет велика за счет излучательной рекомбинации экситонов. Важным направлением развития современной нанотехнологии является получение нанодисперсных порошков оксида никеля и создание нанокомпозитов на его основе [4]. Нанодисперсный порошок NiO используют как электродный материал, в катализе, в том числе в синтезе углеродных-наноуглеродных материалов как активный элемент газовых сенсоров. На основе сложных смесей оксидов никеля и кобальта разрабатывают высокоэффективные сверхвысокочастотные диэлектрики. Для успешного продвижения прикладных направлений важно понимать процессы создания и релаксации носителей заряда в упомянутых материалах.

Степень разработанности темы. Тип междузонных переходов в NiO давно является объектом теоретических исследований. В работах Б. Брендоу [5] и С. Хуфнера [6], выполненных с промежутком практически в двадцать лет, NiO рассматривался как модельный диэлектрик Мотт-Хаббардовского типа с запрещенной зоной, формируемой межионными $Ni^{2+} - Ni^{2+}$ d-d переходами с переносом заряда. В 1985 году Дж. Заанен, Г. Заватски и Дж. Аллен [7] предложили классификационную схему, по которой NiO стал рассматриваться как диэлектрик с переносом заряда с запрещенной зоной, формирующейся p-d переходами с переносом заряда. Однако дискуссии на данную тему не завершены и по сей день.

П.П. Феофилов в работе [8] отмечал, что состояния с переносом заряда в матрицах, активированных переходными 3d- и 4f-металлами, представляются перспективными с точки зрения излучательной рекомбинации носителей заряда. В поглощении света переходы с переносом заряда интенсивнее внутриионных переходов, поэтому можно ожидать и более интенсивные переходы в излучении, что представляет практический интерес. В соединениях II-VI, легированных металлами 3d-группы, излучательные переходы с переносом заряда, как правило, не проявлялись в результате перехода возбуждения во внутрицентровые d^n -состояния за счет эффекта Оже на дефекте [9]. С учетом интенсивного поглощения на краю фундаментального поглощения NiO, формируемого

переходами с p - d переносом заряда, представляется важным изучение фотолюминесцентных свойств NiO , обусловленных излучательными переходами с переносом заряда. Однако люминесцентные свойства NiO изучены крайне слабо. В работах [10], [11] спектры катодо- и фотолюминесценции трактовались только как результат излучательных внутриионных d^8 или примесных переходов. Излучательные переходы с p - d переносом заряда не обсуждались. При исследовании переходов с p - d переносом заряда в некоторых соединениях II-VI:3d были зарегистрированы экситоны с переносом заряда, наблюдающиеся в диапазоне температур (4.2–50) К [12].

Таким образом, конкретной актуальной задачей является выявление и исследование излучательных переходов с переносом заряда вблизи длинноволнового края фундаментального поглощения NiO . Сосуществование в этой области энергий внутриионных d -переходов и переходов с p - d переносом заряда значительно усложняет изучение в NiO излучательной рекомбинации с переносом заряда, поэтому для исследования в данной работе были выбраны оксидные твердые растворы $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Большая ширина запрещенной зоны MgO (7.8 эВ) предоставляет возможность изучения высоколежащих энергетических уровней d^8 -конфигурации ионов Ni^{2+} и d^9 -состояний с переносом заряда. Поиск в данных соединениях предполагаемых экситонов с переносом заряда является необходимой частью комплексного исследования для всестороннего изучения физических процессов в оксиде никеля.

Целью данной работы является люминесцентная и оптическая спектроскопия кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с сильными корреляциями для выявления p - d электронных переходов с переносом заряда и экситонных состояний.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Проведение люминесцентных исследований оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при селективном возбуждении

УФ излучением в области энергий 3–6 эВ в температурном диапазоне 80–300 К.

2. Исследование время-разрешенных спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ), кинетики затухания ФЛ, температурных зависимостей выхода ФЛ оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии с наносекундным временным разрешением в температурном диапазоне 8–300 К.
3. Проведение спектрально-кинетических исследований люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в температурном диапазоне 8–300 К при возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона при селективном возбуждении в области потенциалов ионизации кристаллообразующих атомов.
4. Установление механизмов и динамики процессов переноса заряда, формирование экситонных состояний с использованием данных, полученных при различных условиях возбуждения.
5. Изучение высоколежащих энергетических уровней d^8 -конфигурации ионов Ni^{2+} и d^9 -состояний с переносом заряда в твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, используя большую ширину запрещенной зоны оксида магния.

Научная новизна:

1. Впервые в оксидных соединениях NiO и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с использованием методов время-разрешенной люминесцентной спектроскопии при возбуждении высокоинтенсивным синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона обнаружен дублет узких линий низкотемпературной сверхбыстрой люминесценции в области энергий 3.31–3.42 эВ с постоянными времени затухания наносекундного диапазона.
2. Обнаружена серия эквидистантных слабо-разрешенных пиков в спектре возбуждения излучения с энергией 3.3 эВ в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) при использовании синхротронного излучения при температуре 8 К,

обусловленная взаимодействием p - d экситонов с продольными оптическими (LO) фононами. Это является первым экспериментальным наблюдением в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ проявления экситона с p - d переносом заряда [$d^9 \cdot h$].

3. Совпадение спин-орбитального расщепления валентной зоны MgO и расщепления LO-повторений в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ позволяет идентифицировать тип электронного перехода как происходящего из валентной зоны на d -примесь с образованием ($d^9 + h$)-состояния, нежели с d -примеси в зону проводимости.
4. С использованием методов время-разрешенной люминесцентной спектроскопии при возбуждении в ВУФ-, УФ- и оптическом диапазонах получен комплекс экспериментальных данных, включающий спектры фотовозбуждения, люминесценции и кинетики затухания люминесценции, параметры внутрицентровых состояний и переходов с переносом заряда в оксидных кристаллах NiO и твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.
5. Экспериментально установлено, что энергия запрещенной зоны в твердом растворе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ не зависит от концентрации ионов Zn в диапазоне концентраций $x = (0.2-0.8)$.
6. Анализ спектра возбуждения фотолюминесценции нанокристаллического оксида никеля показывает, что край фундаментального поглощения формируется p - d переходами с переносом заряда.

Теоретическая и практическая значимость определяется совокупностью полученных данных, сформулированных представлений, заключений и выводов о люминесцентных свойствах оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Новые экспериментальные данные и предложенные модели создают научные предпосылки для лучшего понимания особенностей релаксации электронных возбуждений, процессов переноса заряда и экситонных состояний в бинарных оксидах NiO , CoO , Cu_2O , ZnO , что важно для разработки на базе оксидов новых устройств спинтроники и оптоэлектроники, использовании оксидов в процессах фотокатализа, лазерной технике и микроэлектронике. В работе предложен новый вариант идентификации типа переноса заряда по

наблюдению взаимодействия экситонов с переносом заряда с фононами в спектре ВФЛ.

Методология и методы исследования. Объектами исследования в настоящей работе являлись кубические кристаллы оксида никеля и твердые растворы на его основе. Исследовались микро- и нанокристаллические образцы. Для образцов был выполнен комплекс экспериментальных исследований на основе взаимодополняющих методик оптической, синхротронной, вакуумной ультрафиолетовой и фотолюминесцентной спектроскопии. Анализ процессов переноса заряда и формирования экситонных состояний позволил получить новые данные об энергетической структуре исследованных материалов, в частности, величину спин-орбитального расщепления валентной зоны.

Защищаемые положения:

1. Серия эквидистантных слабо-разрешенных пиков с интервалом 90 мэВ в спектре возбуждения излучения с энергией 3.3 эВ в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.008$) при $T = 8$ К обусловлена взаимодействием LO фононов с двумя экситонами с p - d переносом заряда [d^9h].
2. Интенсивность безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар с передачей энергии возбуждения в d -оболочку (Оже-эффект на дефекте) в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.008$) при понижении температуры увеличивается.
3. В твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с кубической симметрией узкие линии I_1 (энергия 3.34 эВ) и I_2 (энергия 3.39 эВ) в спектрах низкотемпературной люминесценции, возбуждаемой синхротронным излучением, представляют собой результат излучательной рекомбинации экситонов разного типа: s - p экситона Ваннье-Мотта и p - d экситона с переносом заряда.
4. Энергия запрещенной зоны в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ не зависит от состава в диапазоне $x = (0.2-0.8)$, что подтверждается отсутствием сдвига экситонных линий I_1 и I_2 в спектрах люминесценции при возбуждении синхротронным излучением.

Полученные экспериментальные результаты для твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ впоследствии были теоретически обоснованы в работах [13], [14].

Степень достоверности результатов. Защищаемые научные положения и выводы базируются на результатах проведенных экспериментов и выполненных расчетов, достоверность которых была обеспечена использованием комплекса хорошо верифицированных спектроскопических методик и аттестованного оборудования по экспериментальному изучению спектров фотолюминесценции и спектров возбуждения ФЛ в конденсированных средах, применением компьютерных программ статистической обработки полученных массивов данных, анализом погрешностей измерений.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (СПФКС-12) (Екатеринбург, 2011);
- Международная конференция по функциональным материалам и нанотехнологиям (FM&NT-2012) (Рига, Латвия, 2012);
- 15-й Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Казань, 2013);
- Международная зимняя уральская школа по физике полупроводников (UIWSPS-2014) (Екатеринбург, 2014);
- Международная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов (RPC-16) (Томск, 2014);
- Международная конференция по люминесценции (ICL-2014) (Вроцлав, Польша, 2014);
- Международная конференция по II-VI составам и связанным с ними материалам (Париж, Франция, 2015);

- 16-й Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Санкт-Петербург, 2015);
- Международная конференция по сильнокоррелированным электронным системам (SCES-2017) (Прага, Чехия, 2017).

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно соискателем в период 2012-2016 гг. Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем. Автором выполнена модернизация установки для исследования радиационно-оптических свойств твердых тел, на базе которой проведены первичные люминесцентные исследования. Экспериментальные данные по время-разрешенной ВУФ-спектроскопии в лаборатории HASYLAB (DESY, Гамбург) получены В.А. Пустоваровым, экспериментальные данные при возбуждении высокоинтенсивным синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона на канале BW3 (DESY, Гамбург) получены В.Ю. Ивановым, при этом автору принадлежит планирование экспериментов. Обработка, анализ и интерпретация всех экспериментальных данных, обобщение результатов, подготовка научных публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежит автору.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 14 научных статьях в российских и зарубежных рецензируемых журналах, определенных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем – 110 страниц машинописного текста, включая 34 рисунка, 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 93 наименования.

Автор выражает свою искреннюю признательность и благодарность научному руководителю работ главному научному сотруднику института физики металлов УрОРАН, д.ф.-м.н. Соколову В. И. за предложенную тему исследования,

постоянный интерес к работе и остроту мышления, профессору, д.ф.-м.н. Пустоварову В.А. за полезные дискуссии и обсуждения, высокий профессионализм, а также заведующему кафедры экспериментальной физики УрФУ Иванову В.Ю. за доброжелательность, внимание и неизменную всестороннюю поддержку.

Я очень признателен профессору, д.ф.-м.н. Шульгину Б.В. за помощь и внимание к работе, профессору, д.ф.-м.н., Dr.Hab.Phys. Мироновой-Улмане Н.А. за отличную монографию по теме моей диссертации и за предоставленные образцы для исследования.

На разных этапах работа выполнялась при поддержке и в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (16-32-00354 мол_а, 2016-2017 гг.), конкурса молодых ученых кафедры экспериментальной физики УрФУ (2015 г.), конкурсов молодых ученых УГТУ-УПИ и УрФУ (2012, 2014 гг.).

Огромное спасибо родителям, моей семье и друзьям за терпение, веру в успешное завершение работы и безусловную поддержку.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПРОБЛЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ШИРОКОЗОННЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксиды, содержащие в разной концентрации ионы переходных металлов, являются перспективными объектами для изучения как в силу потенциальных возможностей их практического применения, так и с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. Это широкозонные соединения с прямыми междузонными переходами, имеющие хорошие предпосылки для моделирования и реализации нужных параметров (электронных, магнитных, оптических) посредством легирования, создания квантовых ям и гетероструктур, а также методами нанотехнологий. Значительный интерес научного сообщества к комплексным спектроскопическим исследованиям оксидных соединений металлов вполне закономерен и объясняется возможностью создания на основе данных материалов многих современных высокотехнологичных устройств, таких как диодные лазеры, детекторы для видимой области спектра и солнечно-слепые детекторы, устройства «прозрачной» электроники и спинтронные устройства.

Ярким примером практического использования данных соединений являются лазерные кристаллы, например рубиновый лазер, эффективность работы которого зависит от концентрации ионов хрома [15]. К настоящему времени стали известны многие другие оксиды, легированные ионами переходных металлов 3d-типа, которые являются лазерными материалами с перестраиваемой длиной волны вынужденного излучения, например оксид магния, легированный ионами никеля [15]. Разработка новых лазерных кристаллов, содержащих ионы переходных металлов 3d-типа, актуальна и продолжается по сей день, например, перспективной задачей физики твёрдого тела является создание работающего в УФ-диапазоне инжекционного лазера на основе состава ZnO-NiO.

Другим примером широкого применения материалов, содержащих ионы переходных металлов, являются магнитоупорядоченные сложные оксиды, например ферриты с кристаллической структурой шпинели или граната.

В ферритах заменой магнитных ионов диамагнитными можно в широких пределах регулировать магнитные характеристики и получать магнитные материалы с заданными свойствами [15], [16], [17].

В последние годы растет интерес к оксидам щелочно-земельных металлов, в особенности к оксиду магния, и к оксидам переходных металлов 4-го периода, по преимуществу оксиду никеля и цинка, представляющих большой практический и теоретический интерес как с точки зрения уточнения понимания фундаментальных физических процессов в оксидных кристаллах, так и с возможностью применения данных соединений в перспективных разработках оптоэлектроники, спинтроники и фотохимии.

1.1 Физико-химические свойства кристаллов NiO. Кристаллическая структура оксида NiO, а также твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ и $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Кристалл NiO относится к группе оксидов переходных металлов группы железа (CoO, NiO, MnO, VO, TiO) и имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа NaCl (рис. 1.1) [18], [19], пространственная группа которой O_h^5 ($Fm\bar{3}m$). В этой кристаллической структуре ионы кислорода имеют плотную кубическую упаковку, а катионы никеля занимают октаэдрические пустоты. Таким образом, катионы в оксиде NiO имеют шестикратную координацию.

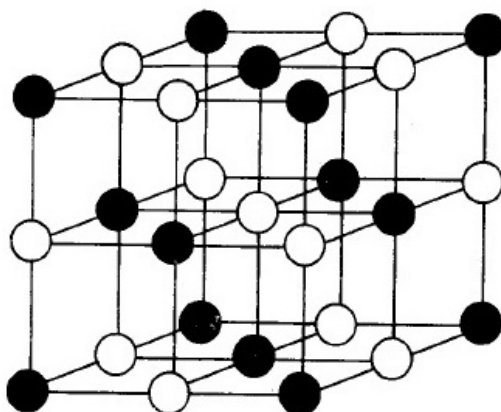


Рис. 1.1. Кристаллическая структура типа NaCl оксидов щелочно-земельных металлов (MgO, CaO, SrO, BaO) и переходных металлов группы железа (NiO, CoO, MnO, FeO): ● – ионы металла, ○ – ионы кислорода

Параметр элементарной ячейки оксидов переходных металлов зависит от степени его стехиометрии. Оксид никеля имеет две кристаллические модификации: α -NiO и β -NiO. Стабильной модификацией при температуре фазового перехода (или температуре Нееля) T_N менее 523 К является α -NiO, обладающий тригональной сингонией с параметрами элементарной ячейки $a = 0.29549$ нм, $c = 0.7228$ нм и плотностью $d = 6.67$ г/см³. При температуре T_N более 523 К стабильной кристаллической модификацией является β -NiO со структурой типа NaCl. Во многих случаях удаётся закалить высокотемпературную модификацию до комнатной температуры и работать с кристаллической модификацией β -NiO. Таким образом, ниже T_N кубическая элементарная ячейка оксида никеля испытывает ромбоэдрическое искажение. Степень этих искажений увеличивается при понижении температуры. В данной работе исследуется кубическая модификация кристалла NiO со структурой типа NaCl.

Бинарные смеси MeO-NiO (где Me – магний или цинк) образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения. Радиусы ионов Mg, Ni, Zn различаются (см. табл. 1.1), поэтому при образовании твердых растворов замещения наблюдаются два эффекта [20]: статистическая однородная деформация кристаллической структуры NiO и локальная деформация, создаваемая каждым замещающим ионом переходного металла. Однородная деформация кристаллической структуры приводит к зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора от его состава. Локальная деформация приводит к ослаблению интенсивности отражений рентгеновских лучей и их диффузному рассеянию. В среднем же локальная деформация такова, что сохраняется дальний порядок [20]. Параметры элементарных ячеек твердых растворов замещения и межатомные расстояния в них являются усредненными по всем элементарным ячейкам кристалла.

Поликристаллические твердые растворы $Ni_cMg_{1-c}O$ при любых концентрациях ионов переходных металлов имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа NaCl. Линейный характер

зависимости параметра элементарной ячейки кристаллической структуры поликристаллических твердых растворов от их состава (рис. 1.2) указывает на выполнение правила Вегарда для этих растворов.

Таблица 1.1. Некоторые физические свойства оксидов щелочно-земельных и переходных металлов, имеющих гранецентрированную кубическую структуру (NiO и MgO) и структуру вюрцита (ZnO)*

Параметр	NiO	MgO	ZnO
Параметр элементарной ячейки a , нм	0.4177	0.4211	0.325
c , нм	-	-	0.521
Радиус катиона r_k , нм	0.083	0.071	0.074
Температура плавления T , С	2230	2825	1974
Диэлектрическая проницаемость			
низкочастотная ϵ_0	11.9	9.96	-
высокочастотная ϵ_∞	5.4	3.01	8.22
Энергия фононов			
$\hbar\omega_{LO}$, эВ	0.076	0.0895	0.072
$\hbar\omega_{TO}$, эВ	0.044	0.032	0.047
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	3.7	7.833	3.37
Энергия связи экситона $E_{св}$, эВ	-	0.145	0.06
Степень ионности, ϵ	0.27	0.44	0.32
Плотность, г/см ³	7.45	3.65	5.66

*Табличные сведения взяты из книг и справочников [21], [22], [23]

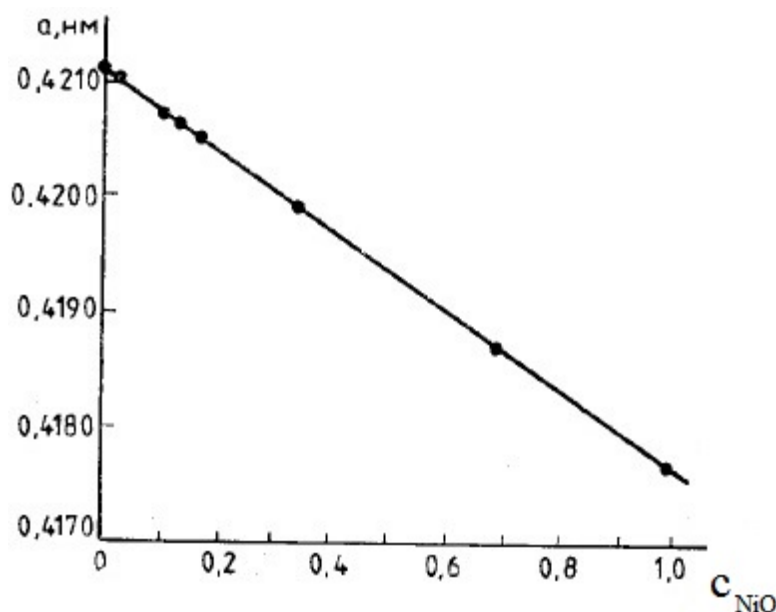


Рис.1.2. Зависимость параметра кристаллической решетки монокристалла $Ni_cMg_{1-c}O$ при комнатной температуре от концентрации в нем ионов никеля

Правило Вегарда утверждает, что параметр элементарной ячейки бинарного твердого раствора изоморфного замещения равен аддитивной сумме параметров элементарной ячейки исходных компонентов [24]:

$$a_{\text{тв. р.}} = a_1c + (1-c)a_2, \quad (1.1)$$

где a – параметр кристаллической решетки раствора (расплава), нм;

c – эмпирическая константа.

Поликристаллические твердые растворы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ относятся к широкому классу веществ группы $A_{II}B_{VI}$. Обладают либо кубической, либо гексагональной симметрией. При этом ионы Ni^{2+} , замещающие ионы Zn^{2+} , имеют тетраэдрическое окружение, характерное для смешанных ионно-ковалентных связей с преобладанием ковалентности. В настоящей работе исследуются метастабильные кубические оксидные соединения $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, полученные посредством закалки с высокой температурой (1470K) и при наложении на него внешнего гидростатического давления (7.7 ГПа) [25]. Для данного соединения со структурой NaCl характерна ионная связь с октаэдрическим окружением ионов.

1.2. Общие вопросы спектроскопии ионов переходных металлов d-типа

К группе переходных металлов d-типа относят элементы побочных подгрупп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, в атомах которых появляются электроны на d-орбиталях. В целом, это металлы с частично заполненной d-оболочкой, находящихся в 4, 5, 6 и 7 периодах таблицы Менделеева. В настоящей работе речь будет идти о металлах d-типа из 4-го периода таблицы Менделеева, к которым относится общность металлов от скандия (21 номер) до цинка (30 номер), и мы их будем называть 3d-элементами.

Такие металлы d-типа характеризуются наличием постепенно заполняющейся 3d-оболочки, расположенной под слоем внешней 4s-оболочки. В общем виде электронное строение переходных элементов можно представить следующим образом: $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]-(n-1)d^x ns^y$. На ns-орбитали содержится один или два электрона, остальные валентные электроны находятся на (n-1)d-орбиталях. Поскольку число валентных электронов заметно меньше числа орбиталей, то

простые вещества, образованные переходными элементами, являются металлами. Валентными являются электроны в $4s^y$ -оболочке, отрыв которых соответствует образованию иона Me^{2+} . Почти для всех d-элементов, в атомах которых на внешнем ns-подуровне находятся 2 валентных электрона, известна степень окисления +2. В оксидах NiO, MgO, ZnO переходные 3d-металлы имеют степень окисления +2.

Основные люминесцентные спектроскопические свойства ионов Me^{2+} в бинарных оксидах определяются двумя типами конфигурационных переходов: 1) внутрицентровые переходы между состояниями $3d^n$ -оболочки, или межионные переходы с d-d переносом заряда, представляющие собой переход электрона с одного иона Me^{2+} на другой ион Me^{2+} . После такого перехода возникают ионы Me^{1+} и Me^{3+} с d^{n+1} - и d^{n-1} -конфигурациями. 2) межзонные переходы, представляющие собой переход электрона с иона кислорода O^{2-} на ион металла Me^{2+} , называемый переходом с p-d переносом заряда. В результате такого перехода возникают ион Me^{1+} с d^{n+1} -конфигурацией и дырка в валентной зоне.

Изучаемый в данной работе оксид никеля долгое время рассматривался как диэлектрик. Это означало следующую конфигурацию электронной структуры. Предполагалось, что наивысшими занятыми уровнями являются d-состояния, а энергия взаимодействия между d-электронами ведет к расщеплению наивысшего занятого уровня на заполненную и незаполненные зоны. Эти две зоны обычно назывались низшей и высшей зонами Хаббарда. Щель между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости оценивалась так называемой энергией взаимодействия Мотта-Хаббарда U . Предлагаемая картина была очень правдоподобна и легко применялась в теории, однако детальные фотоэмиссионные и инверсные фотоэмиссионные эксперименты показывают, что такое объяснение некорректно. В этих экспериментах стало явно, что уровень ионизации, ближайший к уровню Ферми, возникает за счет d-электрона.

Понятно, что мы не можем получить точную энергию каждого электрона. Был предложен ряд аппроксимационных упрощений для нахождения электронной зонной структуры, к примеру, свободный электронный газ Ферми,

одноэлектронная модель, модель практически свободного электрона, сильно-связанная модель электрона и т.д. Однако зонная теория, включающая в себя вышеназванные аппроксимации, терпит неудачу в попытке описать физические свойства материалов, в которых кулоновским взаимодействием между электронами нельзя пренебречь. Зонной теорией предсказывалось, что монооксиды с переходными 3d-металлами должны быть проводниками, однако в 1937 году Дж.Х. де Боэр и Е. Дж. В. Вервей указали на диэлектрическое поведение данных монооксидов.

Эффект сильного кулоновского взаимодействия между d-электронами ответственен за диэлектрическое поведение монооксидов с переходными 3d-металлами, в которых локальная энергия кулоновского взаимодействия достаточно велика для локализации d-электронов, вместо формирования ими не полностью заполненной зоны. Кроме неожиданных диэлектрических свойств оксидов с переходными металлами, они проявляют также другие интересные свойства: от гигантского магнитосопротивления до высокотемпературной сверхпроводимости. Изучение низкоэнергетических возбуждений, т.е. нарушение порядка, позволит лучше понять сильный корреляционный эффект в данных материалах.

1.3. Физика взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой

Главный вопрос любого квантово-механического рассмотрения – выяснение структуры оператора полной энергии системы. При описании взаимодействия примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки обычно рассматривается локальная система с центральным ионом, которому приписываются свойства свободного иона с учетом его электронной структуры, а лиганды считаются неизменным источником внешнего электростатического поля с конкретной поляризацией (кристаллическое поле). Построение теории энергетических спектров базируется на учете основных видов взаимодействия. При описании этих взаимодействий используются известные квантово-механические законы.

Имея дело с системой из множества атомов, мы можем определить зонную электронную структуру только с помощью аппроксимационных методов. Для атома водорода дискретная энергия различных электронных орбиталей может быть точно найдена, но для твердотельных кристаллов Гамильтониан системы будет записываться как:

$$\hat{H} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} \sum_{k' \neq k} \frac{q_k q_{k'}}{|R_k - l_{k'}|}, \quad (1.2)$$

где сумма производится по всем атомам и атомным ядрам с числом порядка $\sim 10^{23}$.

В общем виде, гамильтониан для примесного иона в кристалле имеет вид:

$$\hat{H} = H'_0 + V'_{ee} + V_{кр} + V_{SO}, \quad (1.3)$$

где учитывается электростатическое взаимодействие электронов примесного иона друг с другом V'_{ee} и с ядром иона H'_0 . Взаимодействие примесного иона с окружающими ионами кристаллической решетки $V_{кр}$ в первом приближении описывается как штарковское расщепление его уровней в некотором среднем электрическом поле лигандов. Также рассматривается спин-орбитальное взаимодействие V_{SO} .

Так как получить точное решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1.2) для многоэлектронного иона чрезвычайно сложно, используют различные приближенные методы решения, к примеру метод самосогласованного поля (метод Хартри-Фока).

В рамках приближения центрального поля важным взаимодействием является магнитное взаимодействие между спинами электронов s_i и их орбитальными моментами l_i – так называемое спин-орбитальное взаимодействие. В упрощенном виде, при пренебрежении анизотропией спин-орбитального взаимодействия и взаимодействием «спин-чужая орбита», оператор спин-орбитального взаимодействия может быть представлен в виде

$$V_{SO} = \frac{h^2}{2m^2 c_0^2} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \cdot (\vec{s}_i \vec{l}_i), \quad (1.4)$$

При помещении иона в кристалл возникает взаимодействие электронов примесного иона с электронами анионов, находящихся в соседних узлах кристаллической решетки. Для строгого рассмотрения эффекта кристаллического поля следует считать, что в $V_{кр}$ из (1.2) входят и динамические переменные, поскольку даже при абсолютном нуле сохраняются нулевые колебания частиц, то есть такая задача всегда является электронно-колебательной задачей. Однако на практике вместо $H_{кр}$ в гамильтониане (1.2) учитывают лишь электростатическое кристаллическое поле $V_{кр}$. Таким образом, задача об электронах в кристаллическом поле сводится к задаче о Штарк-эффекте примесного иона во внутрикристаллическом электростатическом поле заданной симметрии.

Влияние кристаллического поля на энергетические уровни примесного иона будет зависеть от величины $V_{кр}$ по отношению к величинам V_{ee} и V_{so} . В этой связи различные внутрикристаллические поля подразделяют на три типа: слабое ($V_{ee} \geq V_{so} \geq V_{кр}$), среднее ($V_{ee} \geq V_{кр} \geq V_{so}$) и сильное ($V_{кр} \geq V_{ee} \geq V_{so}$).

Случай слабого поля реализуется для оптически активных электронов на экранированных 4f- и 5f-оболочках ионов группы редких земель и актиноидов, и не представляет интереса в рамках нашей работы.

В случае средних полей кристаллическое поле обычно учитывается в первом приближении как возмущение уровней свободного иона без учета их тонкой структуры, обусловленной спин-орбитальным взаимодействием. В результате этого расщепление Штарка превышает внутримультиплетное, однако остается меньшим энергетического зазора между соседними мультиплетами. Такая ситуация характерна для изучаемых в настоящей работе ионов группы железа с незаполненной 3d-оболочкой.

Случай сильного кристаллического поля, реализуемый для конфигурации d^n , также интересен для нашей работы. В этом случае штарковское расщепление превышает расстояние между различными уровнями, образованными влиянием кулоновского и спин-орбитального взаимодействий.

1.4 Внутрицентровые переходы в ионе Ni^{2+}

Рассмотрим модельный ион с d^8 -конфигурацией в кубическом поле. Угловые распределения 5-ти d -орбиталей показаны на рисунке 1.3. Из-за неэквивалентности расстояний от d -орбиталей до лигандов наблюдается расщепление d -орбиталей по энергии (см. рис. 1.4), обозначаемое $10Dq$, где q – заряд лиганда, D – величина, зависящая от геометрии кристаллического поля.

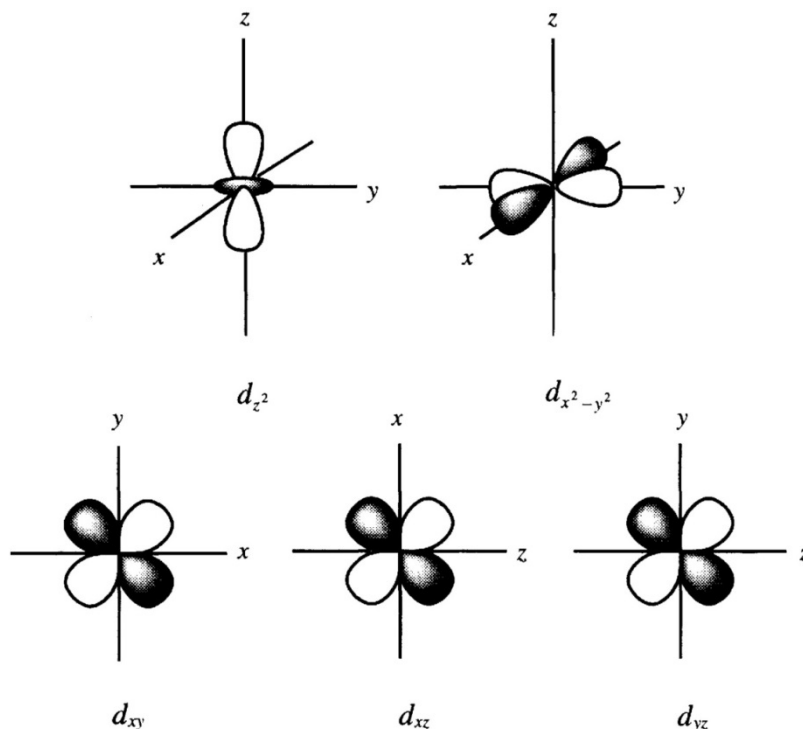


Рис.1.3. Угловое распределение d -орбиталей в конфигурации октаэдрического кристаллического поля

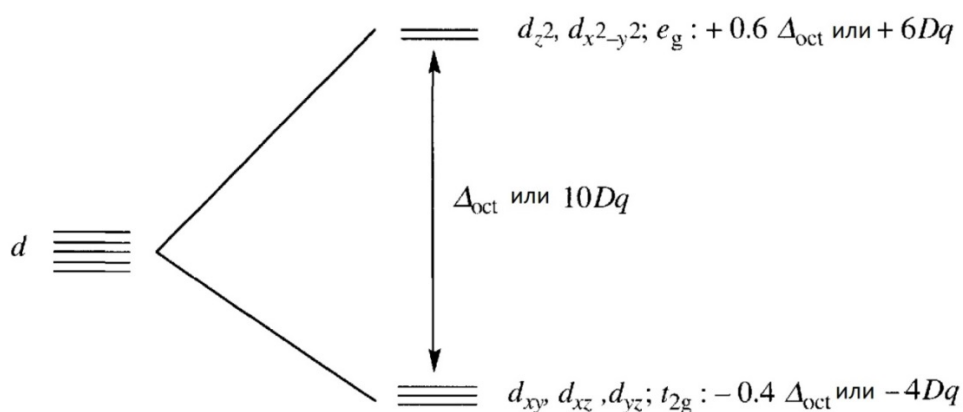


Рис.1.4. Расщепление d -орбиталей в поле октаэдрической симметрии

Разделение d-орбиталей может быть также обозначено в соответствии со свойствами симметрии. Дублет $d_{z^2}/d_{x^2-y^2}$ обозначают как e_g , тогда как триплет $d_{xy}/d_{xz}/d_{yz}-t_{2g}$. Это так называемые символы теории групп, показывающие, как эти функции трансформируются при различных операциях симметрии. К примеру, буквы a или b описывают орбитальный синглет, e – дважды вырожденное орбитальное состояние, а t – трижды вырожденное орбитальное состояние. Написание прописными буквами обозначает одноэлектронные волновые функции (т.е. орбитали), а нижние индексы обозначают поведение этих функций при инверсии относительно центра – четная функция g (от нем. "gerade") или нечетная функция u (от нем. "ungerade"). Так как все d-орбитали являются centrosymmetric (см. рис.1.3.), возникающие дублет и триплет будут иметь индекс g.

Однако такой подход может быть применим лишь в случае сильного кристаллического поля, где по преимуществу рассматривается влияние кристаллического поля на d^N -конфигурацию, и кроме того, это одноэлектронное представление. Если же учитывать электростатическое взаимодействие между электронами в d^8 конфигурации, то для иона Ni^{2+} получаются 5 LS-термов: 1) 3F , 2) 3P , 3) 1S , 4) 1D , 5) 1G . Термы – это группы волновых функций, описывающих поведение многоэлектронных состояний электронов. Термы обладают орбитальным угловым моментом (L) и спиновым угловым моментом (S), и в общем виде записываются как ^{2S+1}L , где:

$$L = \begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ S & P & D & F & G & H & \dots \end{array}$$

Согласно правилу Хунда, 3F -терм – это основное состояние. Относительные энергии этих термов могут быть выражены на основе параметров Рака В и С, как показано в табл. 1.2.[26]. В и С – это параметрические величины, обозначающие величину кулоновского взаимодействия: В – это величина для межэлектронного отталкивания, а Dq – величина для кристаллического поля.

Таблица 1.2. Энергии LS-термов d^8 конфигурации. Энергия основного терма взята за 0

LS термы	Энергия
3F	0
3P	15B
1D	5B+2C
1G	12B+2C
1S	22B+7C

Диаграмма Танабе-Сугано для d^8 -конфигурации в T_d кристаллическом поле показана на рисунке 1.5.

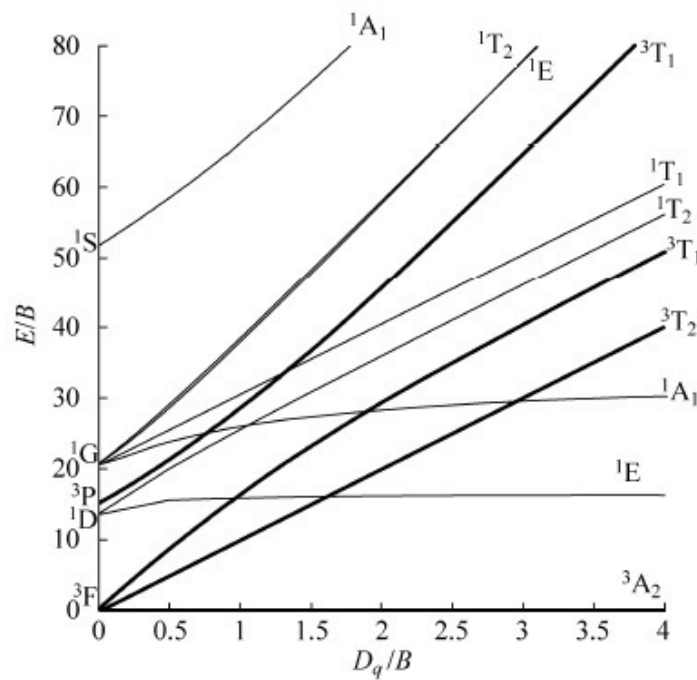


Рис.1.5. Диаграмма Танабе-Сугано для d^8 конфигурации

Видно, что основной терм 3F расщепляется кубическим полем O_h на орбитальный синглет 3A_2 (основное состояние) и два орбитальных триплета 3T_2 и 3T_1 , то есть $^3F = ^3A_2 + ^3T_2 + ^3T_1$. Эти термы соответствуют двум подоболочкам e_g и t_{2g} электронной оболочки d^N . Второе 3T_1 состояние возникает из 3P -терма, который не расщепляется в кубическом кристаллическом поле. Интервал по энергии между 3A_2 и 3T_2 - состояниями – $10Dq$ (рис.1.4). Заглавные буквы (A, E, T) обозначают соответственное вырождение (синглет, дублет или триплет), как и при обозначении прописными буквами, однако различие в том, что при этом имеют в виду многоэлектронное представление.

Спин-разрешенные переходы ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$, ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ (3F) и ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$ (3P) преобладают в спектре поглощения. Из рис.1.3. видно, что первое возбужденное состояние определяется силой кристаллического поля. В слабом кристаллическом поле, в котором $D_q/B < 1.5-2$, первым возбужденным состоянием является орбитальный триплет 3T_2 , а в спектрах люминесценции может быть зарегистрирована широкая полоса ${}^3T_2({}^3F) \rightarrow {}^3A_2$ спин-разрешенного перехода. В сильном кристаллическом поле, в котором $D_q/B > 1.5-2$, 1E спин-синглет (который является независимым от силы кристаллического поля) становится первым возбужденным состоянием, и наблюдаются узкие линии ${}^1E \rightarrow {}^3A_2$ спин-запрещенных переходов.

Как правило, ионы Ni^{2+} занимают октаэдрические положения в кристаллах [27], хотя в некоторых гранатах наблюдались 4-х координатные спектры ионов Ni^{2+} [28]. В кристаллах, легированных Ni^{2+} , обычно наблюдают три широкие полосы поглощения в ИК и видимом диапазонах, которые приписываются спин-разрешенным переходам из ${}^3A_{2g}({}^3F)$ основного состояния на ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$, и ${}^3T_{1g}({}^3P)$. Переходы на спин-синглетные состояния, такие как 1E и 1T_2 , также проявляются в спектрах поглощения.

1.5 Природа 3d-зоны в оксиде никеля

3d-зона в оксиде никеля значительно уже s- и p-зон. Следовательно, кинетическая энергия электрона в 3d-зоне относительно мала, поскольку 3d-состояния имеют более «атомный» характер, чем состояния в s- и p-зонах. Таким образом, 3d-электроны больше локализованы на атомах, чем электроны s- и p-зон. Следовательно, можно с достаточной степенью точности говорить о взаимодействии между 3d-электронами соседних атомов.

Относительная узость 3d-зоны обуславливает и другие важные ее особенности: 1) кинетическая энергия Ферми незначительна; 2) плотность состояний на уровне Ферми сравнительно велика. В результате этого из одной половины зоны в другую может перейти большое количество электронов, вызвав при этом весьма небольшое общее увеличение кинетической энергии.

Следовательно, при данной величине обменной энергии довольно большое число электронов может изменить направление своих спинов.

Взаимодействием, непосредственно ответственным за ферромагнетизм, является обменное взаимодействие между электронами. Полный расчет энергии этого взаимодействия произвести трудно, по причине того, что зонная структура переходных металлов пока еще недостаточно исследована. В точной теории ферромагнетизма обменное взаимодействие в металле должно вычисляться на основе учета реальной конфигурации d-зоны. Таким образом, лучшее понимание электронной структуры и люминесцентных свойств исследуемых оксидов позволит уточнить механизм магнитных взаимодействий и адекватно описать антиферромагнитное поведение кристалла NiO.

1.6 Люминесценция примесных ионов в кристалле NiO

Исследования NiO, выполненные при помощи УФ-возбуждения, выявили широкую полосу люминесценции в диапазоне 2.5–3.0 эВ [10], [29], [11]. Измеренные температурные зависимости указывают на то, что широкая полоса люминесценции состоит из нескольких компонентов с относительными интенсивностями, зависящими от температуры и энергии возбуждения. Низкоэнергетичное возбуждение ($E_{\text{возб}}=2.4$ эВ) стимулирует фотолюминесценцию в монокристалле NiO с двумя максимумами, один при 1.5–1.6 эВ и более интенсивным пиком при 2.2–2.3 эВ [30]. Зеленая люминесцентная полоса с максимумом около 2.25 эВ была обнаружена в нанокластерном NiO при $E_{\text{возб}} \leq 2.95$ эВ [29]. Полосы испускания, наблюдаемые в видимом и близком инфракрасном диапазоне, обычно приписываются внутрицентровым Ni^{2+} , или d-d переходам в кристаллическом поле [31]. В частности, наблюдаемая в NiO зеленая полоса с максимумом 2.3 эВ приписывается ${}^1\text{T}_{2g}(\text{D}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ переходу со стоксовским сдвигом, а низкоэнергетичный пик при 1.5 эВ – к переходу ${}^1\text{E}_g(\text{D}) \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ [30]. Однако фотолюминесцентные спектры монокристаллического и керамического NiO при $E_{\text{возб}}=3.81$ эВ [11] выявили в дополнение к зеленой полосе более интенсивную широкую фиолетовую ФЛ полосу с максимумом около 3 эВ.

Эта полоса была отнесена к p-d переходу с переносом заряда [32]. Излучательная рекомбинация носителей заряда в порошках NiO при УФ-возбуждении с $E_{\text{возб}} = 4.43$ эВ (280 нм) и температуре 10 К выявила широкую интенсивную полосу с максимумом 2.8 эВ и затянутым плечом с максимумом около 3.2 эВ [10]. Различные параметры кинетик затухания люминесценции и разное температурное поведение [10] указывают на различные релаксационные каналы зеленой и фиолетовой полос люминесценции, однако в отличие от полосы в зеленой области, природа фиолетовой полосы в NiO остается невыясненной. Выяснение природы данной люминесценции стало одним из поводов к написанию данной работы. Ранее данные по ФЛ возбуждению были ограничены энергией $E_{\text{возб}} = 4.43$ эВ [10], без исследования ФЛ фотовозбуждения выше полосы переноса заряда, хотя такое изучение могло бы быть полезным для выявления механизма переходов с переносом заряда и спектральной чувствительности ФЛ спектров относительно энергии возбуждения.

1.7 Ширина запрещенной зоны в кристалле NiO

Под шириной запрещенной зоны E_g мы будем понимать зону энергетических состояний между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости, в которой в общем случае не наблюдается энергетических состояний носителей заряда.

В работе Ксендзова Я.М. и Драбкина И.А. 1965 года [33] стандартным методом для полупроводников по измерению зависимости электропроводности от температуры получена ширина запрещенной зоны 3.7 эВ. В этой же работе наблюдалась фотопроводимость p-типа, имеющая наибольшую крутизну роста в интервале энергий 3.7–4.0 эВ. В работе Завадски Г. А. и Аллена Дж. В. 1984 года [34] ширина запрещенной зоны 4.3 эВ определена довольно условно как расстояние между пиками рентгеновской фотоэмиссии (XPS) и пиком обратной фотоэмиссии (BIS). На эту величину ссылались различные авторы в течении многих лет. В последние годы стали синтезировать нанокристаллы NiO и регистрировать спектры оптической плотности тонких слоев нанокристаллов на

прозрачной подложке. В работе [35] регистрировался спектр поглощения наностержней NiO до энергии чуть выше 4 эВ, но спектр поглощения приведен в процентах. Затем авторы использовали традиционную обработку для прямых разрешенных переходов и получили $E_g \sim 3.68$ эВ. В работе [36] по спектру оптической плотности нанопроволок NiO в области крутого роста поглощения была получена E_g , равная 3.74 эВ. В последнее время появились работы по изучению гетероструктур оксидов p-NiO/n-ZnO. В работах [37] и [38] получены величины E_g , равные, соответственно, 3.7 эВ и 3.71 эВ.

1.8 Переходы с электронным переносом заряда в системе «лиганд-металл»

Для всестороннего изучения люминесцентных свойств кристалла, легированного 3d-элементами, необходимо понимание не только внутрицентровых процессов, но и зарядовых обменных процессов между примесным ионом и матрицей, поскольку они могут оказывать сильное влияние на фотофизические свойства активированных кристаллов, приводя как к гашению люминесценции, так и к появлению новых полос в люминесцентных спектрах. Еще в 1978 году П. П. Феофилов в работе [8] отмечал, что состояния с переносом заряда представляются перспективными в проблемах излучательной рекомбинации и фотохимии. До недавнего времени процессы, связанные с переносом заряда, наиболее подробно изучались лишь на примере полупроводников, однако в последнее время они приобретают все большую актуальность в рамках развития новых исследовательских направлений в спектроскопии редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах [39]. Недавно была обнаружена фотокаталитическая активность нанокристаллов ZnO:3d в видимой области спектра [40], [41].

В кристаллах, легированных 3d-элементами, переходы с электронным переносом заряда между лигандными ионами и примесным центром разрешены по четности и описываются как перенос электрона из верхней заполненной 2p молекулярной орбитали лиганда в возбужденные квазиатомные 3d-состояния переходного металла. В общем случае, вероятность электронного переноса заряда

для данного типа лиганда зависит от степени электронного подобия с примесным ионом и его окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала). Помимо электронного подобия, энергия, необходимая для совершения процесса переноса заряда, зависит от электроотрицательности лиганда.

Для большинства примесных 3d-ионов энергия процессов переноса заряда близка к энергиям внутрицентровых d-d переходов, что приводит к наложению соответствующих полос в спектрах фотолюминесценции и усложнению задач идентификации переходов. Таким образом, на практике наблюдение спектров переноса заряда далеко не всегда возможно.

В спектрах фотолюминесценции в соединениях II-VI:3d состояния с переносом заряда, как правило, не проявляются. Причина состоит в том, что происходит безызлучательная Оже-релаксация на примесном центре, вероятность которой превышает вероятность излучательной рекомбинации с переносом заряда. В результате Оже процесса энергия аннигиляции электронно-дырочной пары (электрон в составе d^{n+1} -конфигурации, а дырка в валентной зоне) трансформируется в возбуждение d^n -конфигурации [9], [42]. Для наблюдения излучательных переходов с переносом заряда необходимо увеличивать степень гибридизации d- и зонных состояний, то есть легировать 3d-примесями кристаллы с меньшим катион-анионным расстоянием для увеличения перекрытия d-состояний с зонными состояниями, формируемыми ближайшими анионами.

1.9 Переходы с переносом заряда в кристалле NiO

Характер локальных электронных состояний и состояний валентной зоны и зоны проводимости в соединениях с 3d-переходными металлами интенсивно исследуется в течение достаточно длительного времени [43]. Электронная структура NiO исследовалась как теоретически [44], [45], так и экспериментально [43], [6]. Фундаментальное поглощение является экспоненциальным [46] в области примерно от 3.1 эВ до первого пика ~ 4.3 эВ [47]. Поэтому точное положение E_g и характер краевых переходов до сих пор не установлены.

В кристалле NiO переходы с переносом заряда p-d и d-d-типа формируют фундаментальное поглощение. Теоретический анализ свидетельствует, что непосредственно край поглощения формируется p-d переходами, характеризуемыми энергией переноса заряда Δ , в то время как d-d переходы, формируемые энергией корреляции U , дают вклад в поглощение при более высоких энергиях [34], [7]. Они налагаются на поглощение за счет внутриионных d^8 переходов ионов Ni^{2+} , поэтому трудно определить пороговую энергию E_g для p-d и d-d переходов и разделить вклады p-d и d-d переходов в спектр поглощения при $\hbar\omega > E_g$ из-за очень высокого коэффициента поглощения на уровне $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (при $T=300 \text{ K}$) [48]. Спектр отражения света и недавно наблюдавшиеся спектры неупругого рассеяния рентгеновских лучей RIXS [49], [50] также не содержат информации, позволяющей разделить p-d и d-d переходы. Пороговая энергия E_g по данным фотопроводимости [33] близка к величине 3.7 эВ. Прямое измерение по температурной зависимости дает значение 3.7 эВ. (для NiO эта величина традиционно считалась равной 4.3 эВ). В принципе представления о структуре электронных переходов при $\hbar\omega > E_g$ можно получать по спектрам возбуждения ФЛ, наблюдаемой для излучающих состояний при $\hbar\omega < E_g$. Но надежные результаты для кристаллов с широкими запрещенными щелями можно получить только с использованием синхротронного излучения. Впервые такой подход был продемонстрирован для ZnS:Mn и ZnSe:Mn по наблюдению спектров возбуждения узкой линии внутрицентральной ФЛ ионов Mn^{2+} на синхротроне BESY Berlin [51].

Для NiO ФЛ исследована очень ограниченно, отчасти из-за её слабости. В такой ситуации для возбуждения люминесценции используются либо лазеры, либо электронные пучки. В первой работе по ФЛ NiO [10] использовали ксеноновую лампу, свет которой пропускали через монохроматор и тем самым меняли энергию возбуждения ФЛ. Для энергии возбуждения 4.43 эВ обнаружена широкая полоса ФЛ в интервале 2.1–3.5 эВ. В работе [10] сообщается также о наличии максимума в спектре возбуждения ФЛ при энергии 4.33 эВ, но длина волны излучения не указана и спектр возбуждения не приведен. Авторы считают,

что люминесценция происходила через уровни ионов Ni^{2+} . В работе [11] при лазерном возбуждении с энергией 3.815 эВ обнаружена широкая полоса ФЛ в интервале 1.8–3.2 эВ, интенсивность которой зависела от уровня дефектности кристалла. Согласно двум указанным работам, излучательные переходы происходят через внутриионные состояния d^8 иона Ni^{2+} и/или через энергетические состояния глубоких примесных центров. Формально внутриионные переходы запрещены, но запрет может быть снят за счет локального понижения симметрии комплекса ион Ni^{2+} -примесный центр или в результате подмешивания нечетных колебаний решетки [29]. Поэтому внутриионные переходы наблюдаются в спектрах ФЛ при возбуждении с энергией ниже пороговой [30]. Кроме того, надо учесть, что примесные 3d ионы группы железа с концентрацией на уровне 0.2 % – 1 % в полупроводниках гасят всякую люминесценцию, в том числе и через глубокие примесные центры, например, вакансии по ионам катионной подрешетки. Такие примеси называют киллерами. Трудно предположить, что в NiO может происходить излучательная рекомбинация через энергетические уровни глубоких примесных центров, принимая во внимание, что все ионы Ni^{2+} являются киллерами. Наблюдение широкой полосы ФЛ без наблюдения спектра возбуждения ФЛ и кинетики люминесценции при междузонном возбуждении не дает достаточных оснований для интерпретации природы состояний, формирующих спектр возбуждения ФЛ NiO.

Уместным является сравнение метода междузонного возбуждения ФЛ с другими методами исследования междузонных переходов с целью разделения p-d и d-d переходов с переносом заряда. Измерение спектров поглощения света затруднено из-за его большой величины. В этом случае приходится делать очень тонкие пленки (приблизительно 10–20 нм), которые далеко несовершенны. Спектры отражения сравнительно легко регистрировать, но в них очень слабо выражены особенности. Спектры неупругого рассеяния рентгеновских лучей, то есть рамановского рассеяния, более информативны, так как рассеяние рентгеновского излучения может происходить либо вдоль электрического вектора

падающих лучей, либо перпендикулярно ему. В этих случаях разные междузонные переходы дают разный вклад. Однако экспериментальные спектры в области междузонных переходов практически не различаются (рис. 2 из [49]). Бóльшее различие видно в области внутриионных d^8 переходов. Особое место среди этих работ занимает статья [52]. В ней наблюдались довольно узкие особенности в области края междузонных переходов в спектре двухфотонного поглощения NiO. Однако необходим теоретический анализ для различия p-d и d-d переходов с переносом заряда в спектрах двухфотонного поглощения. В отличие от всех вышеназванных методов, в спектрах возбуждения ФЛ в области междузонных p-d и d-d переходов с переносом заряда есть существенные различия для быстрого и медленного окон регистрации излучательных состояний. Таким образом, с помощью метода междузонного возбуждения ФЛ создаются методические предпосылки к разделению вкладов разных переходов с переносом заряда. Для достижения поставленной задачи необходим набор экспериментальных результатов и развитие теории возбуждения ФЛ в таком сложном для понимания кристалле как NiO.

1.10 Использование энергии возбуждения в области остовных уровней кристаллообразующих атомов цинка ($E_{\text{возб}}=130\text{эВ}$) и никеля ($E_{\text{возб}}=850\text{эВ}$)

Для понимания механизма возбуждения люминесценции в изучаемых материалах важны высокоэнергетические возбуждения люминесценции при энергиях, во много раз превышающие ширину запрещенной зоны. В этом случае возбуждаются уже переходы электронов из внутренних оболочек образующих кристалл атомов. Энергии возбуждения ФЛ в области энергий ультрамягкого рентгеновского диапазона селективно воздействуют на выбранные остовные уровни ионов, за счет чего может происходить усиление люминесценции из-за резонансной передачи энергии от источника возбуждения непосредственно к остовным уровням ионов. Это может дать ценную информацию о релаксационных процессах в кристалле, выявить новые рекомбинационные переходы и усилить слабую (при обычном нерезонансном возбуждении)

люминесценцию. Понимание процессов возникновения и миграции этих высокоэнергетических возбуждений к центру свечения является фундаментальной задачей люминесценции кристаллофосфоров. При этом важную роль играют механизмы размножения элементарных возбуждений.

В общем случае, при поглощении фотонов с энергией, большей двух или более ширин запрещенной зоны, в результате распада созданных непосредственно в момент поглощения высокоэнергетических электронных возбуждений каждый фотон генерирует в кристалле более одного электронного возбуждения меньшей энергии. В кристалле образуется дырка на основном уровне и электрон в зоне проводимости. За время, равное порядка 10^{-12} с, происходит релаксация электронных возбуждений, при которой в результате рентгеновской флюоресценции или Оже-процесса дырка подымается в валентную зону (см. рис. 1.6).

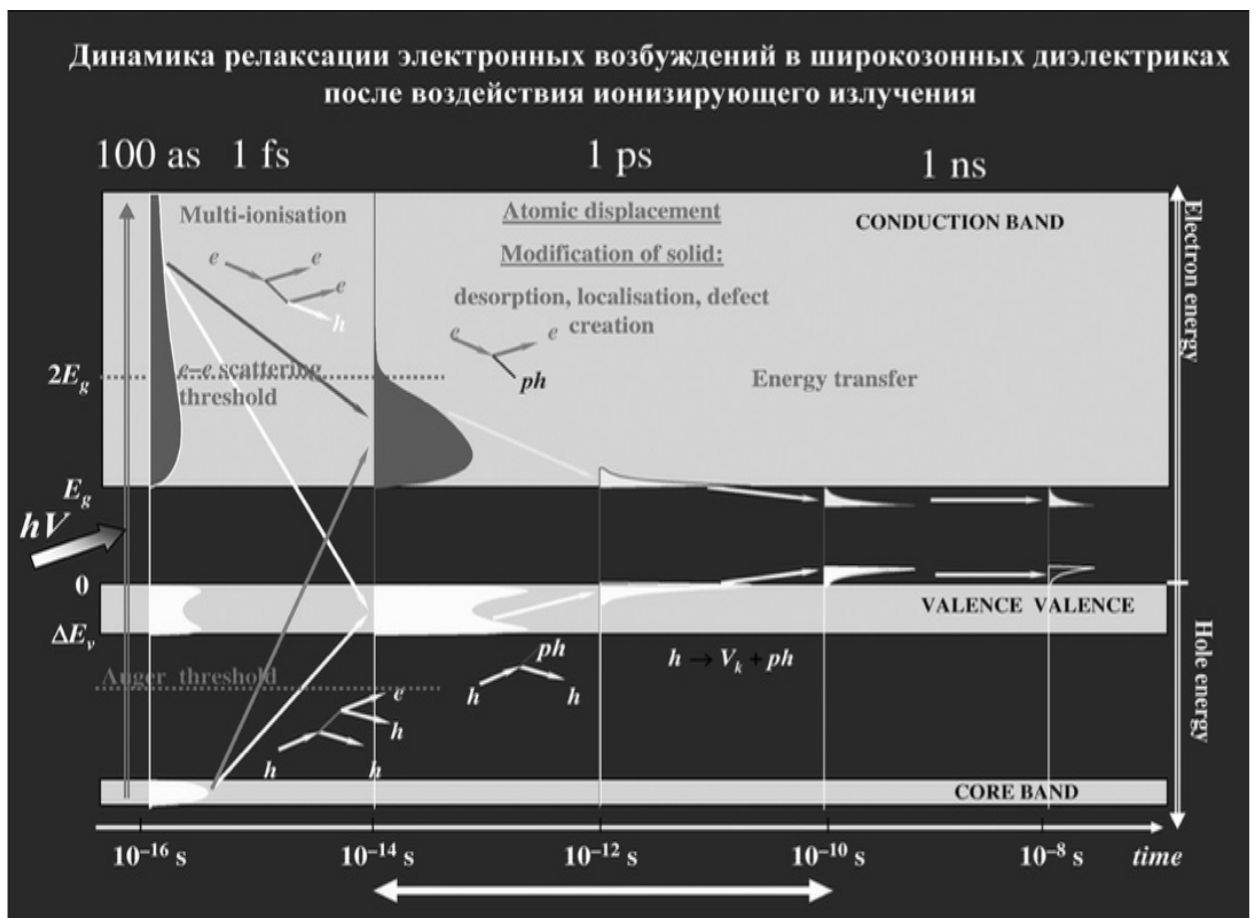


Рис.1.6. Динамика релаксации электронных возбуждений в широкозонных диэлектриках после воздействия ионизирующего излучения [53]

В итоге образуется дырка на потолке валентной зоны и электрон, релаксировавший на дно зоны проводимости. Далее возможно рассматривать процессы либо излучательной рекомбинации электрона и дырки, либо наблюдения люминесценции за счёт излучательной аннигиляции связанной кулоновским взаимодействием электронно-дырочной пары. Кулоновское взаимодействие электрона и дырки приводит к образованию связанных состояний и появлению водородоподобной дискретной структуры для плотности состояний для значений энергии, лежащих ниже края поглощения. Такие связанные состояния мы будем называть в дальнейшем экситонными, а всю структуру – экситоном.

Так как плотность экситонов обычно мала ($\sim 10^{10}$ – 10^{12} см⁻³), то равновесное распределение Больцмана для экситонов в результате их термализации будет устанавливаться за время порядка 10^{-13} – 10^{-11} с [54], а характерные времена высвечивания люминесценции при высокоэнергетическом возбуждении будут в пико- и наносекундном диапазоне.

1.11 Оже-релаксация на дефекте или примесном центре

В настоящей работе наблюдались и исследовались процессы трансфера энергии от состояний с переносом заряда к внутриионным или внутрицентровым состояниям. В ходе экспериментов при возбуждении междузонным УФ-излучением образцов NiO, Ni_cMg_{1-c}O неоднократно регистрировались спектры внутрицентральной люминесценции. Каким же образом может передаваться энергия свободных электронов и дырок во внутрицентровую d⁸-конфигурацию Ni? Из физических основ классического подхода к описанию взаимодействий в кристалле известно, что внутрицентровая dⁿ-конфигурация не должна быть связана с другими энергетическими уровнями в кристалле. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Что за процесс может объяснить нам, как возникает передача энергии из состояния [d⁹+h] во внутрицентровое состояние?

Таким физическим процессом может быть открытый в 1925 году на основе анализа экспериментов в камере Вильсона эффект Оже. Суть данного эффекта заключается в следующем. При «выбивании» излучением на внутренней электронной оболочке образуется вакансия. Такое состояние неустойчиво и электронная подсистема стремится минимизировать энергию за счёт заполнения вакансии электроном с одного из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при переходе на нижележащий уровень энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, либо передана третьему электрону, который вынужденно покидает атом. Первый процесс более вероятен при энергии связи электрона, превышающей 1 кэВ, второй — для лёгких атомов и энергии связи электрона, не превышающей 1 кэВ. Второй процесс называют по имени его открывателя Пьера Оже — «эффектом Оже», а высвобождающийся при этом электрон, которому был передан избыток энергии — оже-электроном.

Здесь следует ввести разделение физических процессов: Оже-эффекта и Оже-релаксации на дефекте или примесном центре. Оже-релаксация на дефекте – это механизм рекомбинации в полупроводниках, при котором энергия рекомбинирующей электронно-дырочной пары передается во внутрицентровое возбуждение d-примеси. В статье Д.Дж. Роббинса и П.Дж. Дина 1978 г. [9] был представлен более подробный подход к данной проблеме. В частности, авторы статьи указывают, что кулоновские поля электрона и дырки при аннигиляции исчезают, причем та потенциальная энергия, которой обладал электрон, резонансно передается во внутрицентровое d^n -состояние, наиболее близкое по энергии к затраченной потенциальной энергии. С ростом температуры в данном процессе начинают работать фононы, приближая энергетические уровни к резонансной энергии, что ведет к более вероятной Оже-релаксации на дефекте.

Таким образом, необходимо учитывать и выявить вклад Оже-релаксации на дефекте в спектрах ФЛ и ВФЛ, так как наблюдаемые в спектре поглощения переходы с переносом заряда обычно не проявляются или слабо выражены в спектрах ФЛ.

1.12 Цели и задачи исследовательской инициативы

Таким образом, принимая во внимание аналитический обзор литературных источников, представленный в настоящей главе, а также обзор сведений об имеющейся к настоящему времени совокупности экспериментальных и теоретических данных по люминесцентной спектроскопии кристаллов NiO, легированных переходными 3d-металлами, можно сделать следующие выводы:

1. В настоящее время сформирован новый, обширный круг задач люминесцентной спектроскопии твердого тела, связанный с исследованием зарядовых обменных процессов между примесным ионом и матрицей, поскольку данные процессы могут оказывать сильное влияние на фотофизические свойства легированных кристаллов, приводя как к гашению люминесценции, так и к появлению новых полос в люминесцентных спектрах. Такие состояния с переносом заряда представляются перспективными в проблемах излучательной рекомбинации и фотохимии.
2. В то же время, в спектрах фотолюминесценции в соединениях II-VI:3d состояния с переносом заряда, как правило, не проявляются. Причина состоит в том, что происходит безызлучательная Оже-релаксация на примесном центре, вероятность которой превышает вероятность излучательной рекомбинации с переносом заряда. В результате Оже процесса энергия аннигиляции электронно-дырочной пары (электрон в составе d^{n+1} -конфигурации, а дырка в валентной зоне) трансформируется в возбуждение d^n -конфигурации [9], [42]. Для наблюдения излучательных переходов с переносом заряда необходимо увеличивать степень гибридизации d- и зонных состояний, то есть легировать 3d-примесями кристаллы с меньшим катион-анионным расстоянием для увеличения перекрытия d-состояний с зонными состояниями, формируемыми ближайшими анионами.
3. Люминесценция оксидных соединений $Ni_cMg_{1-c}O$ совершенно не изучена: до настоящего времени не появилось работ об излучательных процессах в этом

интересном в прикладном плане кристалле. Также твердые растворы $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с малой концентрацией ионов Ni^{2+} дают возможность исключить внутриионные d-d переходы с одного иона Ni на другой из-за большого расстояния между ионами Ni, и рассматривать только p-d переходы как формирующие спектры ФЛ и ВФЛ в исследуемой области. Таким образом, экспериментальное выявление полосы переноса заряда в твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ явилось бы важным экспериментальным результатом для понимания переходов с переносом заряда (d^9+h) в соединениях, имеющих одинаковые условия (симметрию, расстояние между ионами никеля и кислорода) для формирования этих состояний.

4. Нет данных о люминесценции оксидных соединений $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в ВУФ-диапазоне.
5. Не изучены и не зарегистрированы экситонные эффекты в оксидных соединениях $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

На основании сформулированных выше выводов была определена цель настоящей работы – люминесцентная и оптическая спектроскопия кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с сильными корреляциями для выявления *p-d* электронных переходов с переносом заряда и экситонных состояний.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи фундаментального характера:

1. Проведение люминесцентных исследований оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при селективном возбуждении УФ излучением в области энергий 3–6 эВ в температурном диапазоне 80–300 К.
2. Исследование время-разрешенных спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ), кинетики затухания ФЛ, температурных зависимостей выхода ФЛ оксидных кристаллов NiO и твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой

(ВУФ) спектроскопии с наносекундным временным разрешением в температурном диапазоне 8–300 К.

3. Проведение спектрально-кинетических исследований люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в температурном диапазоне 8–300 К при возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона при селективном возбуждении в области потенциалов ионизации кристаллообразующих атомов.

4. Установление механизмов и динамики процессов переноса заряда, формирование экситонных состояний с использованием данных, полученных при различных условиях возбуждения.

5. Изучение высоколежащих энергетических уровней d^8 -конфигурации ионов Ni^{2+} и d^9 -состояний с переносом заряда в твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, имеющих большую ширину запрещенной зоны оксида магния.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются оксид никеля и твердые растворы $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ и $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$.

2.1.1. Образцы и их аттестация

2.1.1.1. Твердые растворы $\text{rs-Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Синтез твердых растворов $\text{rs-Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ проводился из смеси оксидов NiO и w-ZnO высокой чистоты авторами работы [25]. Мольную долю ZnO варьировали от 0 до 0.9 с шагом 0.1. При подготовке к синтезу смесь NiO/ZnO тщательно перемешивали в агатовой ступке, спрессовывали в таблетку и помещали в изолирующую капсулу из золотой фольги. Синтез при давлениях до 7.7 ГПа и температурах до 1650 К проводили с использованием аппарата высокого давления типа "тороид" [8]. Общая схема синтеза при высоких давлениях и высоких температурах была следующей: образец при комнатной температуре сжимали до требуемого давления, затем поднимали температуру до заданного значения, выдерживали при этой температуре в течение 10–15 минут и осуществляли закалку (~ 200 К/сек) отключением тока нагрева. После охлаждения плавно снижали давление до атмосферного и извлекали синтезированный образец.

Микроморфологию полученных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO Supra 50 VP в центре коллективного пользования ФНМ МГУ, а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах LEO 912 AB (Karl Zeiss, Германия) в центре коллективного пользования МГУ и JEM-2100 в центре коллективного пользования МИСиС.

Изучение структуры и фазового состава синтезированных образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометрах Rigaku ($\text{CuK } \alpha_{1,2}$) (Центр коллективного пользования ФНМ МГУ) и TEXT 3000 INEL ($\text{CuK } \alpha_1$) (LPM-TM-CNRS, Вильтанез, Франция).

Исследования *in situ* при давлениях до 6 ГПа и температурах до 2000 К проводили с использованием аппарата высокого давления MAX80 на линии F2.1 синхротрона DORIS III, HASYLAB-DESY (Гамбург, Германия). Регистрацию дифрактограмм осуществляли методом энерго-дисперсионной дифрактометрии с помощью твердотельного германиевого детектора Canberra с фиксированным брэгговским углом $2\Theta = 9.073(1)^\circ$, используя полихроматический пучок синхротронного излучения. Методика проведения эксперимента подробно описана в [55].

Прецизионное определение параметров решетки синтезированных фаз при температурах до 1000 К проводили на порошковом дифрактометре с двухкоординатным детектором при длинах волн $\lambda = 0.49342 \text{ \AA}$ и $\lambda = 0.65147 \text{ \AA}$ на линии B2 синхротрона DORIS III, HASYLAB-DESY.

2.1.1.2. Твердые растворы $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

Наночастицы твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ были получены испарением в высокочастотной плазме крупнозернистых (размеры частиц в диапазоне 20 – 40 мкм) порошков NiO (99.9 %) и MgO (99.9 %). Оценка среднего размера частиц проводилась при помощи величины удельной площади поверхности (по теории Брунауэра-Эмметта-Теллера), вычисленной из изотермы адсорбции-десорбции газообразного азота при 77 К на сорптометре KELVIN 1042. Полученное значение среднего размера частиц составляет порядка 50 нм для всех составов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$. Далее наночастицы твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ были спрессованы в таблетки для регистрации спектров ФЛ и ВФЛ.

Изучение структуры и фазового состава синтезированных образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии, методика проведения эксперимента подробно описана в работе [56]. На рис. 2.1 приведены рентгенограммы твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$.

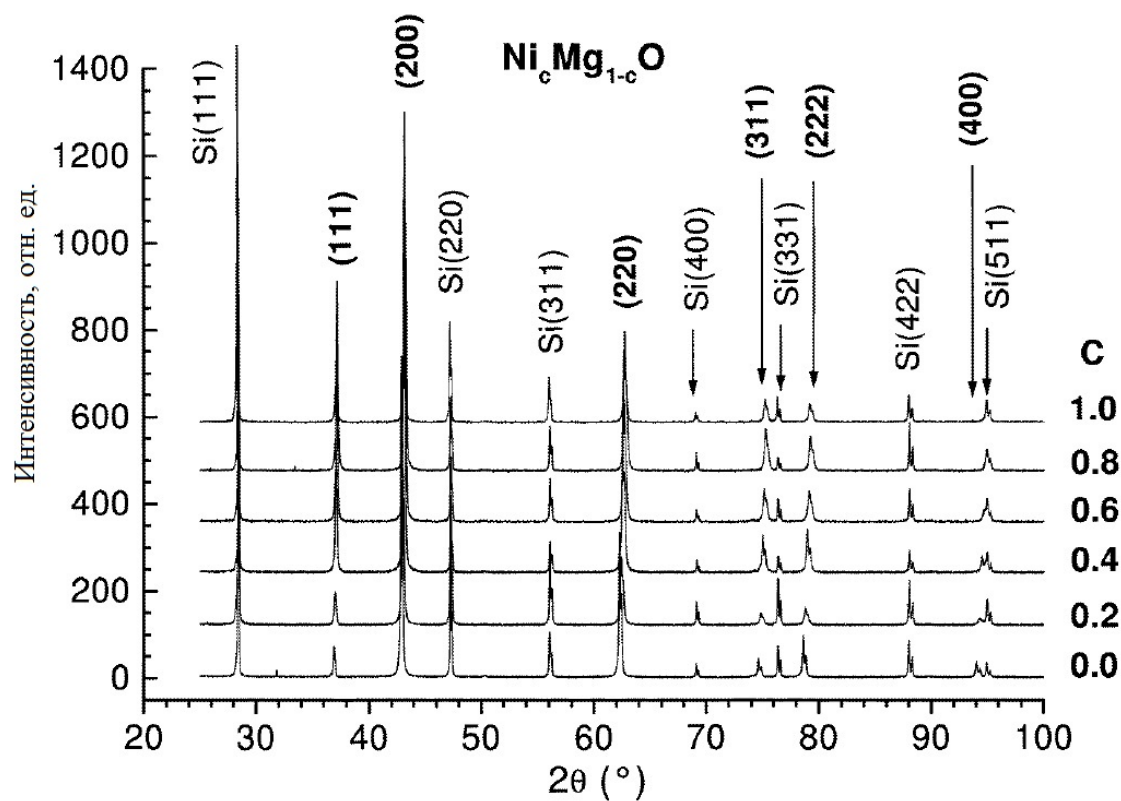


Рис.2.1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ в смеси с порошком кристаллического кремния

На рисунке 2.2 приведена зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации c .

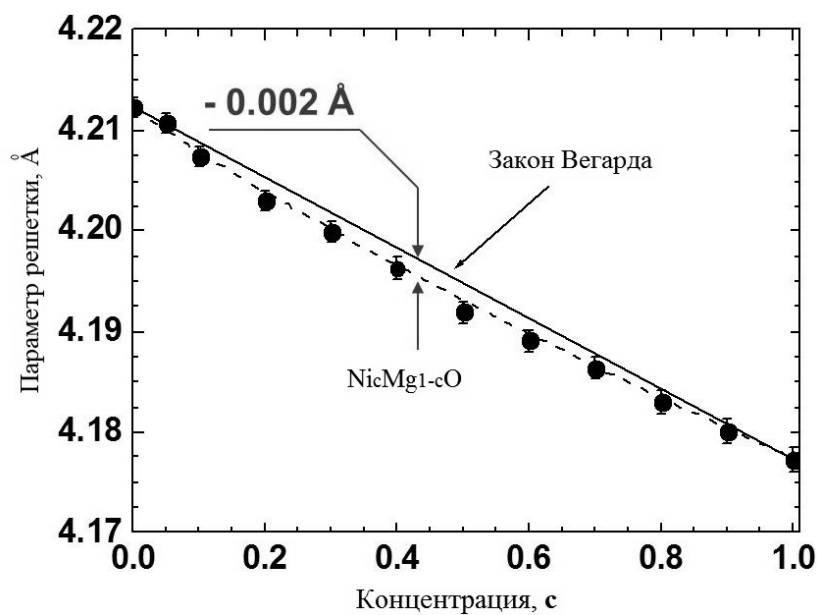


Рис.2.2. Зависимость параметра кристаллической решетки твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ от концентрации c

2.1.1.3. Нанокристаллические образцы NiO

Нанокристаллы NiO были синтезированы методом конденсации из газовой фазы в ИФМ УрО РАН и предоставлены нам для исследования Уйминым М.А. Они были спрессованы в таблетки для регистрации спектров ФЛ и ВФЛ. Для измерения спектров поглощения света использовались тонкие пленки NiO, полученные осаждением наночастиц NiO на прозрачную подложку из водной суспензии.

Изучение структуры и размера нанокристаллов NiO проводили при помощи электронного микроскопа Philips CM-30 (энергия 200 кВ). Полученное значение среднего размера частиц составляет порядка 25 нм.

2.2. Методы экспериментального исследования

Экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, получены в различных российских и зарубежных научных центрах и лабораториях. Ниже приведем описание условий проведения экспериментов и исследовательских установок.

2.2.1. Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением

Фотолюминесцентная спектроскопия с временным разрешением – один из основных инструментов исследования электронной структуры оптических центров в твердых телах, жидкостях и газах.

2.2.1.1. Установка фотолюминесцентной спектроскопии

Для получения первичных данных о люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ и $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ была использована установка фотолюминесцентной спектроскопии, находящаяся в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УрФУ. Установка позволяет в автоматизированном режиме получать спектры ФЛ в диапазоне 1.5–6.0 эВ, спектры возбуждения ФЛ в диапазоне 2.5–6.2 эВ, температурные зависимости выхода ФЛ в диапазоне 90–480 К.

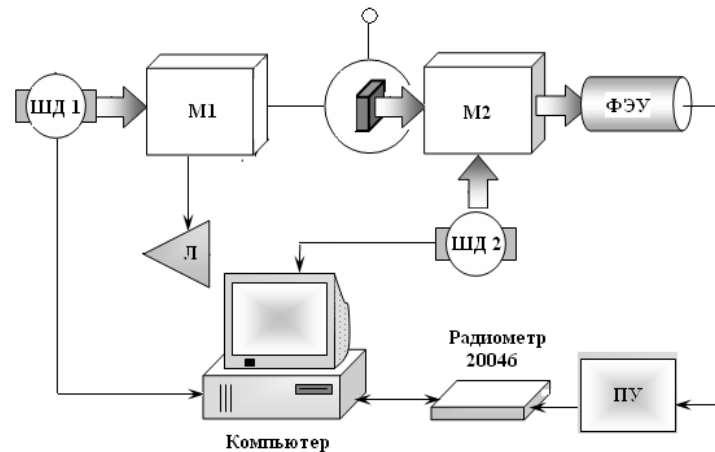


Рис.2.3. Блок-схема установки для измерения фотолюминесценции. Л – дейтериевая лампа; M1 – монохроматор возбуждения; M2 – монохроматор люминесценции; ШД1 и ШД2 – шаговые двигатели монохроматора M1 и M2; О – образец; ПУ – предварительный усилитель

Также возможно получение кинетики затухания ФЛ при возбуждении электронной пушкой МИРА-2Д, импульсным азотным лазером ЛГИ или электрическим разрядом, в указанном температурном диапазоне. Установка активно используется на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института УрФУ как для получения научных результатов, так и в учебном процессе [57]. При проведении настоящего исследования установка применялась для получения первичных данных по спектроскопии изучаемых кристаллов, для планирования экспериментов на станции SUPERLUMI и других установках.

2.2.1.2. Станция время-разрешенной люминесцентной ВУФ спектроскопии SUPERLUMI

Основной объем экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, получен на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) синхротрона DESY (Deutsche Elektronen Synchrotron) (г. Гамбург, Германия) [58], [59]. Станция SUPERLUMI обеспечивает широкие возможности для проведения исследований в области люминесцентной ВУФ-спектроскопии с временным и энергетическим разрешением. Станция

расположена на канале синхротронного излучения накопителя DORIS III, имеющего длину орбиты 289.2 м. Импульсы синхротронного излучения имеют гауссову форму ($\text{FWHM} = 120$ пс) с периодом повторения 192 нс. Исследуемые образцы помещались в рабочую камеру на медный кристаллодержатель продувного гелиевого криостата, обеспечивающего безмасляный сверхвысокий вакуум не хуже $(2-6) \times 10^{-10}$ Торр, что гарантировало чистоту поверхности кристаллов при низкотемпературных экспериментах. Система регистрации позволяла проводить измерения кривых кинетики затухания люминесценции в различных спектральных точках при селективном фотовозбуждении от 3.7 до 35 эВ (35–335 нм), а также спектры люминесценции в диапазоне от 1.0 до 10.5 эВ (118–1240 нм) и спектры фотовозбуждения люминесценции в нескольких временных окнах шириной Δt , задержанных относительно импульса возбуждения на время δt . В настоящей работе использовались два независимых временных окна, первое из которых (с параметрами Δt_1 , δt_1) выделяло быстрый компонент кинетики затухания люминесценции, и второе (с параметрами Δt_2 , δt_2) выделяло медленный компонент кинетики. Параметры окон устанавливались исходя из формы кинетики затухания люминесценции. Одновременно с время-разрешенными спектрами регистрировался спектр без временного разрешения (время-интегрированный). Станция SUPERLUMI оборудована тремя монохроматорами. Для возбуждения люминесценции использовался первичный двухметровый вакуумный монохроматор, выполненный по схеме McPherson 15 с линейной дисперсией $s=4\text{\AA}/\text{мм}$. В монохроматор устанавливались дифракционные решетки покрытые алюминием (для энергетического диапазона 3.5–20 эВ) или платиной (5–35 эВ), при этом достигалось спектральное разрешение 0.32 и 0.25 нм соответственно. С целью исключения высших порядков дифракционных решеток на выходном окне монохроматора устанавливались фильтры из кварца или LiF. Оптическая схема первичного монохроматора обеспечивала размер пятна синхротронного излучения на образце 4×0.15 мм². Стоит отметить, что спектральные свойства дифракционных решеток, фильтров и зеркал монохроматора деградируют в процессе их эксплуатации. Прежде всего, это свя-

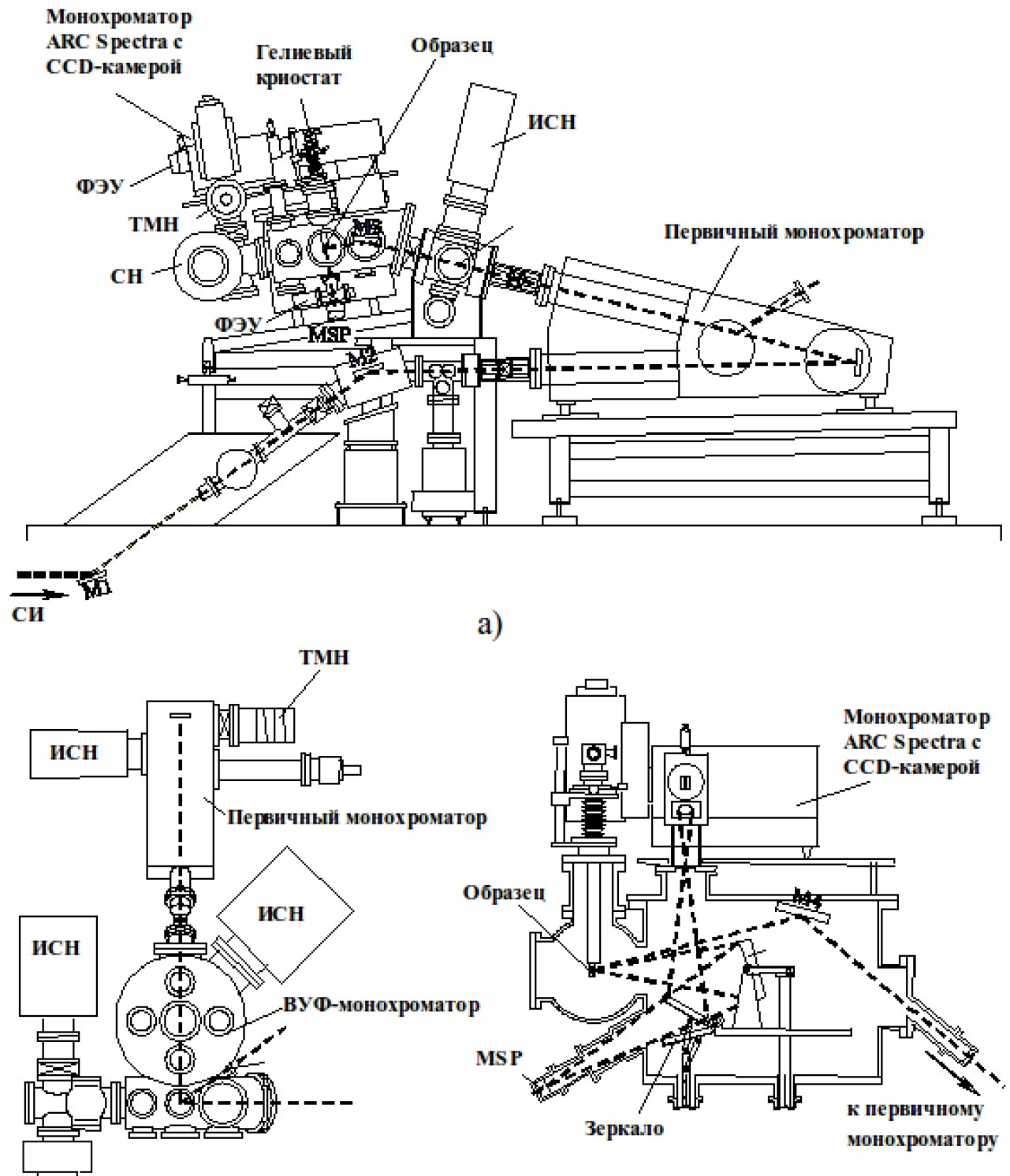


Рис.2.4. Схема станции SUPERLUMI: а) фронтальный вид; б) вид сверху; в) вид сбоку. ИСН – ионно-сорбционный насос, ТМН – турбомолекулярный насос, СН – сублимационный насос, МСП – МСП-детектор, М1, М2, М3, М4 – зеркала

зано с тем, что при интенсивном облучении синхротронным излучением происходят различные фотохимические реакции с участием атомов и молекул остаточного газа. Результаты, представляемые в настоящей работе, были получены на SUPERLUMI в нескольких календарно разнесенных экспериментальных сессиях и указанные особенности наблюдались и учитывались при анализе спектров.

Регистрация люминесценции в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра осуществлялась с помощью 0.3 м монохроматора-спектрографа Spectra Pro-308i (Acton Research Corporation, США, схема Черни-Тернера). Линейная дисперсия монохроматора для решетки 1200 штрихов/мм составляет 2.7 нм/мм. Оптические выходы спектрографа оборудованы фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) R6358P (Hamamatsu, Япония) или CCD-камерой Sony (Япония), охлаждаемой жидким азотом до температуры 90 К для достижения наилучшего соотношения сигнал/шум. Типичное время экспозиции при использовании CCD-камеры составляло 100–300 с в зависимости от интенсивности люминесценции конкретного образца.

Для регистрации люминесценции в ВУФ области используется 0.5 м ВУФ-монохроматор (схема Rouey 28, линейная дисперсия 1.0 нм/мм), имеющий собственную вакуумную камеру, отделенную от камеры образца высоковакуумной задвижкой. На выходе монохроматора устанавливается солнечно-слепой ФЭУ R6836 для измерения спектров люминесценции или открытый микроканальный детектор MCP 1645 U-09 (Hamamatsu, Япония) для измерения кинетики затухания люминесценции. Аппаратура регистрации, используемая на станции SUPERLUMI, включает набор электронных блоков и устройств, выполненных в стандарте NIM (Nuclear Instruments Method). Для измерения спектров с временным разрешением, а также кривых кинетики затухания люминесценции используется метод однофотонного счета. Система регистрации обладает высокой временной стабильностью и включает в себя предусилитель-дискриминатор со следящим порогом Ortec 9327. Запись кривых кинетики затухания и выделение временных окон осуществлялись с помощью

время-амплитудного преобразователя Canberra 2145 или 2146. Кроме этого, в эксперименте использовалась различная вспомогательная техника для контроля температур, интенсивности синхротронного излучения и т.д. Интенсивность падающего на образец синхротронного излучения является функцией энергии фотонов, что обусловлено особенностями спектра синхротронного излучения и оптических свойств элементов фокусирующей оптики и первичного монохроматора. В связи с этим спектры ВФЛ нормировались на равное число падающих на образец фотонов. В качестве нормировочной функции использовалась зависимость интенсивности люминесценции салицилата натрия от энергии возбуждения. Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ, в оптической схеме регистрации которых использовались монохроматоры, нормировались на интенсивность тока накопителя DORIS III, изменяющегося в течение эксперимента. Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при температуре 8–10 К.

2.2.2. Спектроскопия с использованием ультрамягкого рентгеновского излучения

Спектроскопические исследования люминесценции кристаллов выполнены на передвижной установке, присоединенной к экспериментальному каналу BW3 лаборатории HASYLAB, при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением (40–1800 эВ). Для селективного возбуждения использовалось ондуляторное излучение и монохроматор Zeiss SX-700, обеспечивающие поток фотонов $I_{\text{макс}} \leq 5 \times 10^{12}$ фотонов/с. Люминесценция регистрировалась с помощью 0,4 м вакуумного монохроматора, установленного по схеме Сейя-Намиока, и микроканального детектора MCP 1645 U-09. Эффективное временное разрешение системы составляло около 250 пс. При выполнении исследований на канале BW3 использовалась электронная и регистрирующая аппаратура со станции SUPERLUMI (см. параграф 2.2.1.2). Спектры ФЛ, в оптической схеме регистрации которых использовались монохроматоры, нормировались на интенсивность тока накопителя DORIS III, изменяющуюся в течение

эксперимента. Имелась возможность стабилизации температуры образца на любом значении в диапазоне 8–350 К.

2.3. Обработка экспериментальных данных

Полученные экспериментальные данные (спектры и кинетики затухания люминесценции) обрабатывались на персональном компьютере с помощью специализированной прикладной математической программы «OriginPro» от компании «OriginLab Corporation». При построении спектров данные либо нормировались на максимальное значение интенсивности спектра, либо приводились без нормировки, если условия измерения позволяли сравнение нескольких спектров по интенсивности. Энергетическая шкала спектров для удобства представлена сразу в двух единицах спектроскопии: «эВ» и «нм».

Вычисление параметров кинетики затухания люминесценции проводилось путем аппроксимации экспериментальных кривых суммой нескольких функций экспоненциального затухания. При расчете кинетик, имеющих малую длительность, сравнимую с длительностью возбуждающего импульса СИ, использовался метод расчета интеграла свертки.

3. ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ВАКУУМНАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

Примесь никеля, замещая магний, отдает два электрона на образование ионной связи и существует в виде иона Ni^{2+} с конфигурацией d^8 . В кристалле с октаэдрическим окружением энергетические состояния иона Ni^{2+} расщепляются и описываются в рамках теории кристаллического поля. Кроме этих состояний, для 3d-примесей существуют состояния с изменением числа электронов с образованием d^{n-1} -состояний. Спонтанные или индуцированные светом переходы зонных электронов на эти состояния называют переходами с переносом заряда. В соединениях II–VI, легированных Ni (например, ZnO:Ni , ZnSe:Ni), переходы в эти состояния под влиянием света дают широкие и более интенсивные полосы поглощения по сравнению с пиками внутрицентровых переходов для d^8 -конфигурации. Они обеспечивают передачу энергии возбуждения от матрицы к примесному центру [12], [60]. Примесь никеля в широкозонных соединениях II–VI амфотерна. Для нее в запрещенной щели может существовать как акцепторный уровень с увеличением числа электронов в d-оболочке d^8/d^9 , так и донорный уровень с уменьшением числа электронов в d-оболочке d^8/d^7 .

В настоящей главе представлены и обсуждаются результаты исследований процессов возбуждения и релаксации состояний с переносом заряда в кристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, полученные с применением техники люминесцентной спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением в вакуумной ультрафиолетовой области, а также с применением техники фотолюминесцентной спектроскопии при возбуждении УФ-излучением.

Основная часть материалов настоящего раздела была опубликована в наших работах [61], [62], [63], [64], [65].

3.1. Низкотемпературная фотолюминесценция в нанокристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

В MgO , легированном Ni , переходы с переносом заряда практически не исследованы. В работе [66] в спектре поглощения $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с концентрацией $c = 0.0006$ при температуре 25 К наблюдались слабый пик при 3.0 эВ и широкая полоса более интенсивного поглощения, начинающегося в области 3.5 эВ и имеющего максимум при энергии 6.28 эВ. Автор [66] интерпретировал этот пик как край полосы переноса заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$, где $\hbar\omega$ – энергия кванта света; h – дырка в валентной зоне и d^9 – конфигурация иона Ni^{1+} . Величина поглощения в области пика более чем на три порядка превышает пик внутрицентрового поглощения при 3 эВ. Однако причина поглощения света в области 3.0–6.2 эВ не обсуждалась, и это заставляет усомниться в правильности интерпретации результатов работы [66]. Поэтому представляется важным экспериментальное выявление полосы переноса заряда в твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$.

Кроме того, твердые растворы $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с малой концентрацией ионов Ni^{2+} дают возможность исключить внутриионные d-d переходы с одного иона Ni на другой из-за большого расстояния между ионами Ni , и рассматривать только p-d переходы как формирующие спектры ФЛ и ВФЛ в исследуемой области.

Полученные спектры ФЛ $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ (рис. 3.1) при селективном возбуждении синхротронным излучением в ультрафиолетовой области представляют собой

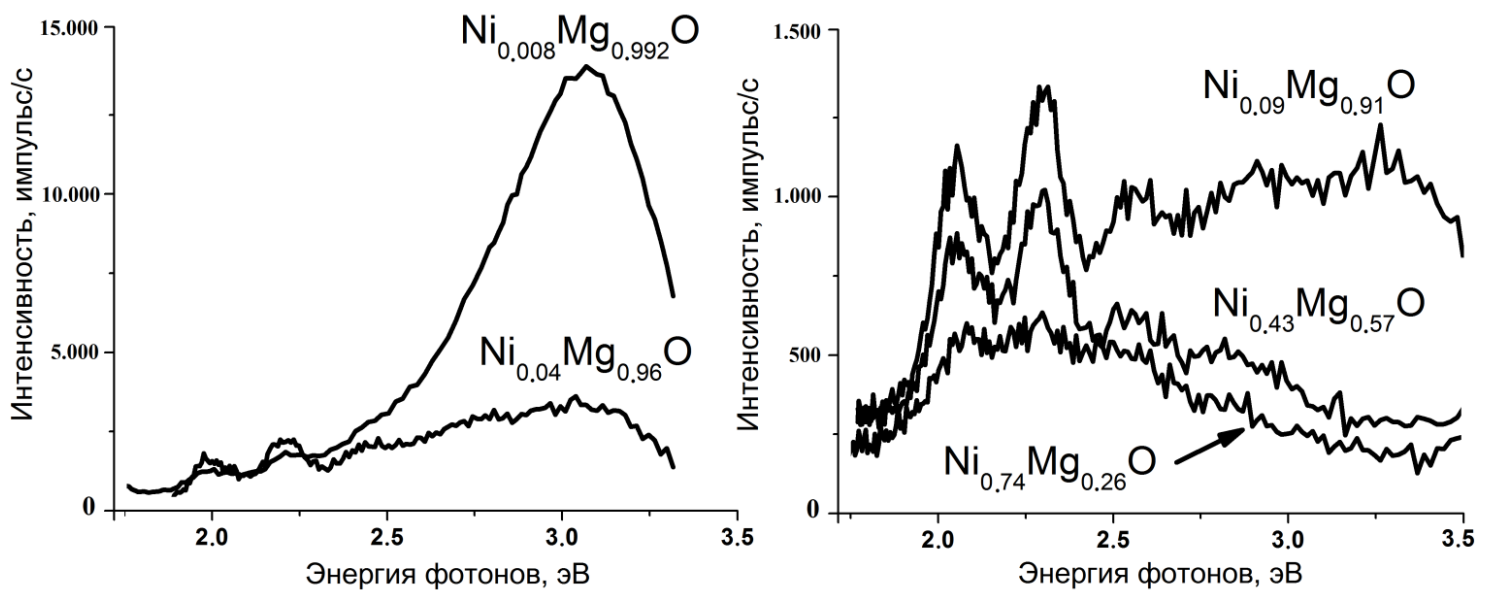


Рис. 3.1. Спектры ФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при температуре 8 К при возбуждении $E_{\text{ex}}=3.815$ эВ

довольно широкую полосу с интенсивным максимумом при 3.28 эВ, а также гораздо менее интенсивными пиками при 2.05 и 2.3 эВ. Все наблюдаемые в спектре ФЛ полосы имеют значительную ширину, объясняемую люминесценцией из глубоких центров. Для таких центров характерно сильное электрон-фононное взаимодействие. Кроме того, в нанопорошках существует дисперсия частиц по размерам, что может дать дополнительный вклад в ширину линий.

NiO и MgO имеют одинаковую симметрию решетки NaCl и очень близкие постоянные решетки (4.18 Å для NiO и 4.21 Å для MgO). Кластер, состоящий из иона Ni^{2+} и шести ионов O^{2-} , оказывается в обоих случаях одинаковым. Поэтому можно ожидать, что энергии как внутриионных переходов, так и переходов с переносом заряда от ионов O^{2-} на ионы Ni^{2+} будут близки. Люминесценция в видимой и близкой ИК областях в NiO рассматривается либо как проявление внутриионных переходов в Ni^{2+} , либо p-d переходов. В $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ мы предполагаем проявление двух механизмов возбуждения и релаксации электронной системы: примесного p-d перехода с переносом заряда и внутрицентровых d-d переходов через энергетические уровни 3d-оболочки Ni^{2+} . Таким образом, полосы при 2.05 и 2.3 эВ выявляют внутриионную люминесценцию, а пик с максимумом 3.28 эВ – излучательный p-d переход с переносом заряда.

Из рис. 3.1 видно, что интенсивность внутриионной d-d люминесценции возрастает при увеличении концентрации ионов Ni^{2+} , тогда как интенсивность p-d люминесценции с переносом заряда убывает, практически исчезая при концентрации Ni^{2+} порядка 74 %. Уменьшение интенсивности p-d люминесценции при увеличении концентрации относится к группе эффектов, называемых концентрационным тушением. При увеличении концентрации люминесцирующих центров возбуждения электронной подсистемы начинают мигрировать по ансамблю центров свечения. Резонансная передача энергии от одного центра свечения к другому происходит до тех пор, пока эта энергия не будет перехвачена центром тушения. В исследуемых нанопорошках центры тушения могут быть связаны как с собственными дефектами, так и с внедренными примесями Ni.

Тушение p-d возбуждения на примеси никеля происходит в результате Оже-релаксации на дефекте или примесном центре [12], когда энергия, выделенная при аннигиляции электронно-дырочной пары, идет на возбуждение d^8 -конфигурации иона Ni^{2+} . Затем происходит излучательный переход на основное состояние d^8 -конфигурации, что проявляется как усиление внутрицентральной люминесценции при 2.05 и 2.3 эВ.

На рис. 3.2. приведена кинетика затухания люминесценции в полосе 3.28 эВ. Полученная кривая хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом затухания с $\tau=1.39$ нс. Малое время затухания говорит о быстрой миграции энергии возбуждения к люминесцирующим центрам и дальнейшем высвечивании, что свидетельствует об излучательном переходе с переносом заряда, поскольку для внутрицентральных переходов характерны большие времена излучательных переходов.

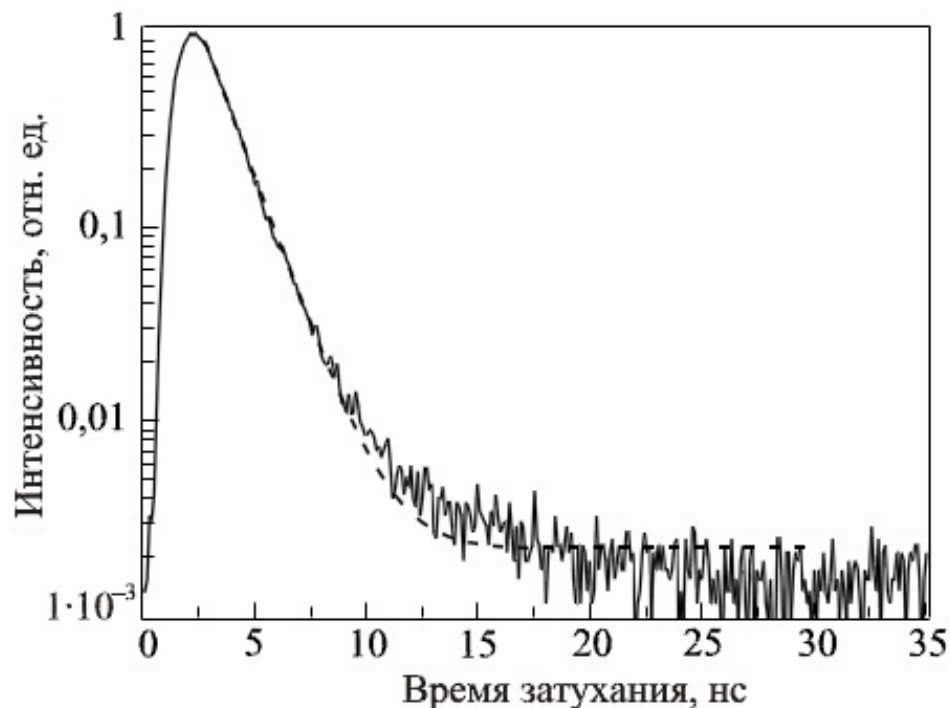


Рис. 3.2. Кинетика затухания ФЛ нанокристаллов $Ni_{0.008}Mg_{0.992}O$. Энергия возбуждения 3.815 эВ, энергия излучения 3.26 эВ, $T=8$ К. Сплошная кривая – экспериментальный спектр; пунктир – аппроксимация

3.2. ВУФ-люминесценция твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

Энергия возбуждения $E_{\text{возб}}=3.815$ эВ при температуре 8 К была использована при записи спектра ФЛ на синхротроне DESY. Данная энергия была выбрана по максимуму спектра возбуждения, измеренного на синхротроне DESY. Спектры ФЛ и ВФЛ для твердого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с концентрацией Ni 0.008% ($n_{\text{Ni}} \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) представлены на рис. 3.3 для разных температур: $T = 8$ К при синхротронном излучении и 295 К при возбуждении УФ-лампой DDS-400. Видно, что спектры подобны друг другу и повторяются по форме и положению максимума. Симметрия спектров ФЛ и ВФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ свидетельствует о переходах с переносом заряда, так как расстояние между максимумами измеренных спектров кратно целому числу LO-фононов MgO .

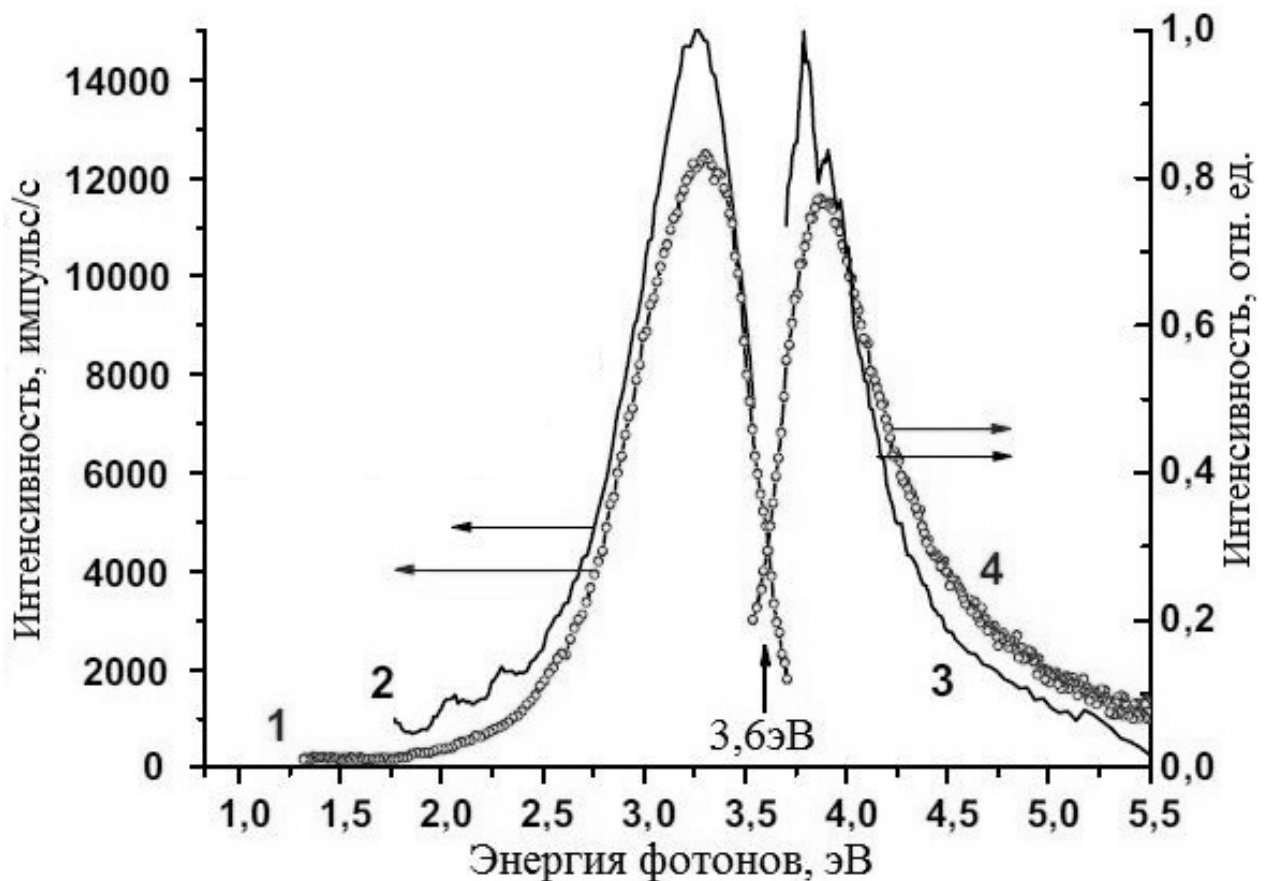


Рис. 3.3. Спектры ФЛ и ВФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. (1) ФЛ (непрерывное возбуждение), $E_{\text{возб}}=4.14$ эВ, $T = 300$ К; (2) ФЛ при СИ возбуждении (время-интегрированный спектр), $E_{\text{возб}}=3.815$ эВ, $T = 8$ К; (3) ВФЛ в области 3.3 эВ, $T = 8$ К; (4) ВФЛ в области 3.3 эВ, $T = 300$ К

В максимуме спектра ВФЛ наблюдаются регулярные пики, лучше всего разрешаемые в быстром временном окне (см. рис. 3.4). Видно, что эти пики эквидистантны и соответствуют по энергии повторениям LO-фононов в MgO (90 мэВ). Такие LO-повторения в оптических спектрах ранее не регистрировались для широкозонных оксидов, легированных 3d-элементами. Однако для II-VI полупроводников, легированных 3d-элементами, регулярные повторения с энергией LO-фононов многократно наблюдались [12]. Примеси 3d-металлов создают в этих материалах глубокие энергетические уровни. К примеру, в ZnSe:Ni при возбуждении фотонами определенных энергий, наблюдаются переходы из валентной зоны на d^8/d^9 акцепторный уровень никеля. Этот переход обозначен на

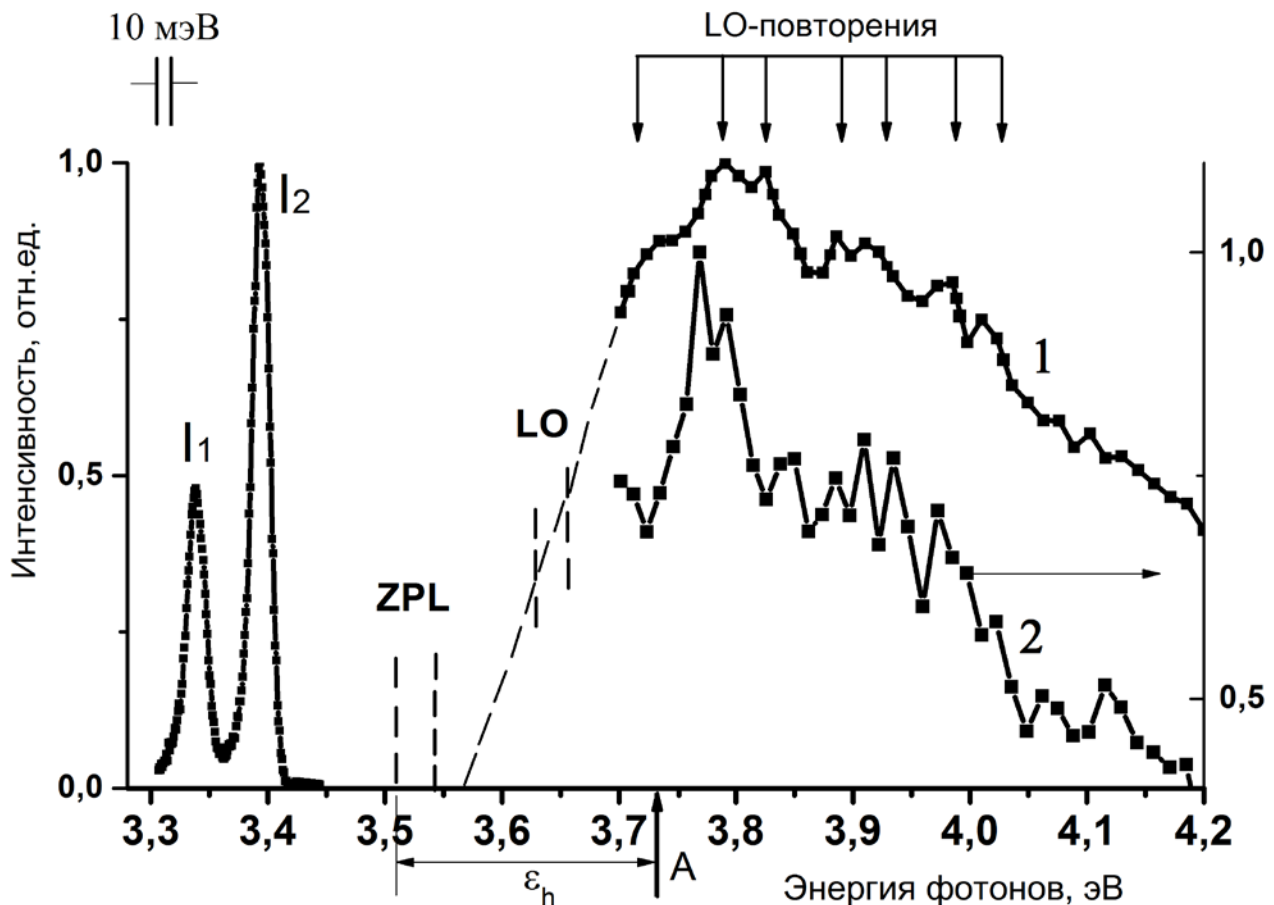


Рис.3.4. Спектры ВФЛ твердых растворов $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ (1) и $\text{Ni}_{0.04}\text{Mg}_{0.96}\text{O}$ (2), $T = 8 \text{ K}$, $E_{\text{излуч}} = 3.3 \text{ эВ}$, СИ-возбуждение, «быстрое» временное окно ($\delta t_1 = 0.6 \text{ нс}$, $\Delta t_1 = 2.3 \text{ нс}$). ZPL – предполагаемое положение головной нуль-фононной линии. Экситонные линии I_1 и I_2 в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ даны для сравнения с возможным положением экситонных линий в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

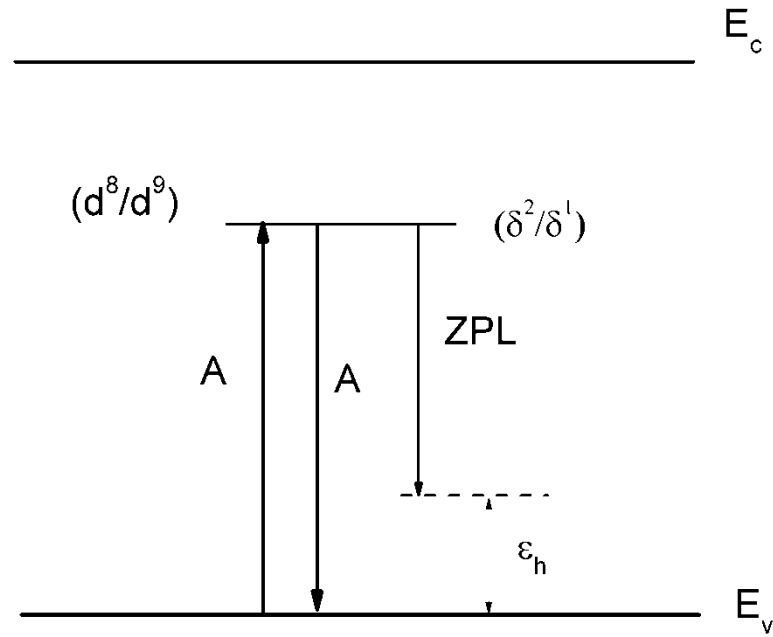


Рис.3.5. Схема энергетических переходов для акцепторного уровня никеля

рис.3.5 как А (стрелка вверх). Он может быть также представлен как отрыв одной из двух d -дырок от акцепторного уровня (δ^2/δ^1) в валентную зону (переход А, стрелка вниз). Далее, отрицательно заряженная относительно кристаллической решетки примесь может захватить дырку на водородоподобную орбиту благодаря далекодействующему кулоновскому полю. Возникающее при этом образование будем называть экситон с переносом заряда или акцепторный экситон и обозначать $[d^9 \cdot h]$ (квадратные скобки обозначают кулоновское связывание). Энергия образовавшейся системы понижается на величину ϵ_h , являющуюся энергией связи водородоподобной дырки в кулоновском поле отрицательно заряженного центра $Ni^{1+}(d^9)$. Таким образом, электрон и дырка, связанные в акцепторный экситон, понижают энергию излучательной рекомбинации за счет собственной энергии связи дырки ϵ_h и рекомбинируют с испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = E_g - \epsilon_h$ (переход ZPL на рис. 3.5). Обычно акцепторные экситоны наблюдаются как узкая линия на фоне широкой полосы переноса заряда в поглощении или спектре ВФЛ [12], [67], [68], [69], [70] с ϵ_h , равной 20 мэВ для ZnS, 27 мэВ для ZnSe [67], 400 мэВ для ZnO:Cu [68]. Интенсивность линии акцепторного экситона значительно ослабляется при повышении температуры от

4.2 К до 50 К [71]. Акцепторный экситон необходимо рассматривать как размытое связанное состояние, его неперенным свойством является сильное взаимодействие с продольными оптическими решеточными колебаниями (LO(Γ)-фононы). Из-за этого спектры поглощения и спектры ВФЛ состоят из головной (нуль-фононной) линии (ZPL) и серии интенсивных LO-фононных повторений [60], [72], [67], [68]. В связи со всем вышеизложенным мы предполагаем, что наблюдаемые особенности в спектре ВФЛ (рис. 3.4) могут быть LO-повторениями головной линии ZPL. Энергию низкоэнергетического края спектра ВФЛ можно оценить равной энергии ширины запрещенной зоны E_g в NiO с учетом смещения края поглощения в сторону больших энергий из-за охлаждения образца до температуры 8 К, то есть приблизительно 3.75 эВ, тогда как энергия головной линии меньше на энергию связи водородоподобной дырки e_h (рис.3.5). Однако мы не знаем реальное значение энергии e_h , поэтому предполагаемые величины энергий ZPL и двух первых колебательных повторений отмечены на спектре прерывистыми стрелками. Видно, что каждое колебательное повторение в спектре ВФЛ (рис.3.4) разрешается на два отдельных пика с расстоянием между ними порядка 25 мэВ. Есть данные о расщеплении валентной зоны MgO из-за спин-орбитального взаимодействия, то есть p-состояния кислорода, трехкратно вырожденные, расщепляются на два состояния из-за спин-орбитального взаимодействия. В работе [73] спин-орбитальное расщепление оценивается величиной 20 мэВ, тогда как авторы работы [74] оценивают эту величину в 28 мэВ. Таким образом, имеется хорошее совпадение величин между настоящей работой и предыдущими экспериментами. Это служит для нас дополнительным важным аргументом в пользу понимания, что спектр ВФЛ с максимумом 3.95 эВ обусловлен переходом электрона из вершины валентной зоны на состояние с p-d переносом заряда.

На основе полученных экспериментальных данных для твердого раствора $Ni_cMg_{1-c}O$ предложена модель излучательных переходов через примесные уровни иона Ni^{2+} , показанная на рис.3.6. При возбуждении с p-d переносом заряда (процесс 1) появляется девятый электрон на примеси Ni и дырка в валентной зоне

($d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$). Энергию перехода обозначим $E_{(d^9+h)}$. Система может вернуться в основное состояние в результате электронно-дырочной рекомбинации. Возможны два варианта такой рекомбинации. Во-первых, это может быть излучательная рекомбинация с переносом заряда и, во-вторых, Оже-релаксация на дефекте или примеси, представляющая собой безызлучательную аннигиляцию электронно-дырочной пары с передачей энергии возбуждения в d-оболочку, в результате которого ион 3d-примеси оказывается в одном из возбужденных состояний. На рис. 3.6 он показан зигзагообразной стрелкой (процессы 5 и 7). Отметим, что в случае резонансного совпадения внутрицентрового состояния и состояния с переносом заряда Оже-релаксация существенно усиливается. Далее происходит

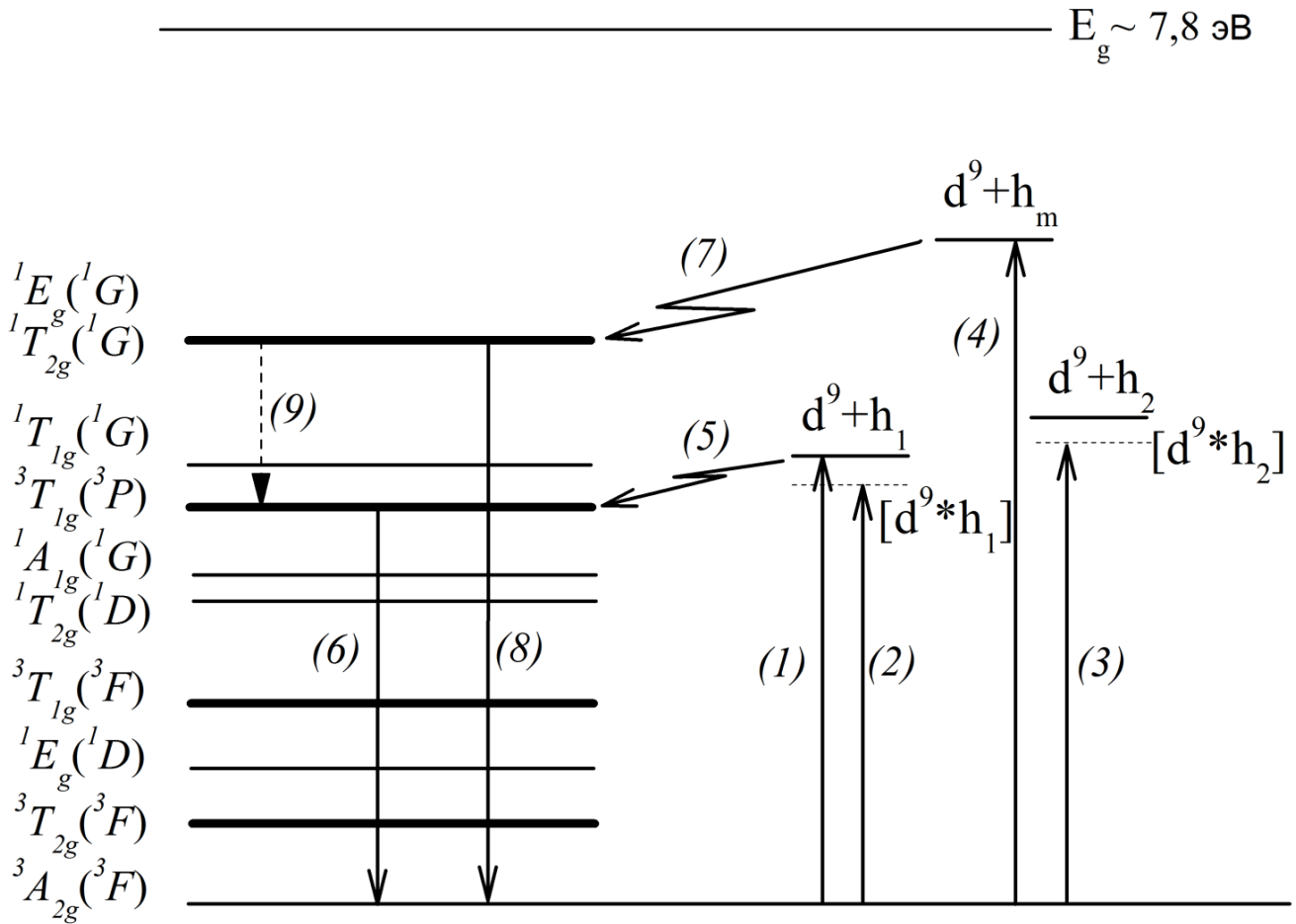


Рис.3.6. Схема излучательной и безызлучательной рекомбинации через примесные уровни иона Ni^{2+} (конфигурация d^8) в твердом растворе $Ni_xMg_{1-x}O$. (1,4) – возбуждение состояний с p-d переносом заряда; (2,3) – бесфононные линии экситонов с p-d переносом заряда; (5,7) – оже-процессы, возбуждающие d^8 -состояния иона Ni^{2+} ; (6,8,9) – рекомбинация через некоторые уровни иона Ni^{2+}

безызлучательная релаксация по состояниям d^8 конфигурации до основного состояния $^3A_{2g}(^3F)$. Из состояния $d^9 + h_m$ также возможен безызлучательный Оже процесс с возбуждением вдвоенных внутрицентровых состояний $^1T_{2g}$, 1E_g (переход 7) с последующими излучательным (8) или безызлучательным (9) переходами. Процесс 4 здесь обозначает переход электрона на примесь под влиянием света, тогда как дырка возникает на глубоких состояниях валентной зоны, где существует максимум плотности энергетических состояний. Таким образом, ЛО-повторения в спектре ВФЛ $Ni_cMg_{1-c}O$ (см. рис. 3.4) возникают как результат переходов в экситонные состояния из двух валентных подзон. Здесь крайне важно отметить, что без наличия экситонных состояний нам не удалось бы зарегистрировать начало переходов из нижней валентной V_2 подзоны на фоне переходов из верхней валентной V_1 подзоны.

По результатам исследования сформулируем первое защищаемое положение диссертации:

серия эквидистантных слабо-разрешенных пиков с интервалом 90 мэВ в спектре возбуждения излучения с энергией 3.3 эВ в $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c=0.008$) при $T = 8$ К обусловлена взаимодействием ЛО фононов с двумя экситонами с p-d переносом заряда $[d^9h]$.

3.3 Фотолюминесценция в нанокристаллах $Ni_cMg_{1-c}O$ при комнатной температуре

Для подтверждения гипотезы о p-d переходах с переносом заряда были измерены спектры ФЛ и возбуждения ФЛ нанокристаллов $Ni_cMg_{1-c}O$ при возбуждении УФ-излучением, представленные на рис.3.7. Спектры ФЛ представляют собой довольно широкие полосы (кривые 1, 3, 4), форма которых зависит от энергии возбуждения. Видно, что с увеличением энергии возбуждения возникают две полосы с максимумами при 2.6 и 3.3 эВ. Сравнивая измеренные спектры ФЛ $Ni_cMg_{1-c}O$ с известными спектрами NiO , можем предварительно отнести полосу при 2.6 эВ к проявлению внутриионной люминесценции $^1T_{2g}(D) \rightarrow ^3A_{2g}(F)$, а второй пик с максимумом 3.3 эВ – к излучательному p-d переходу с

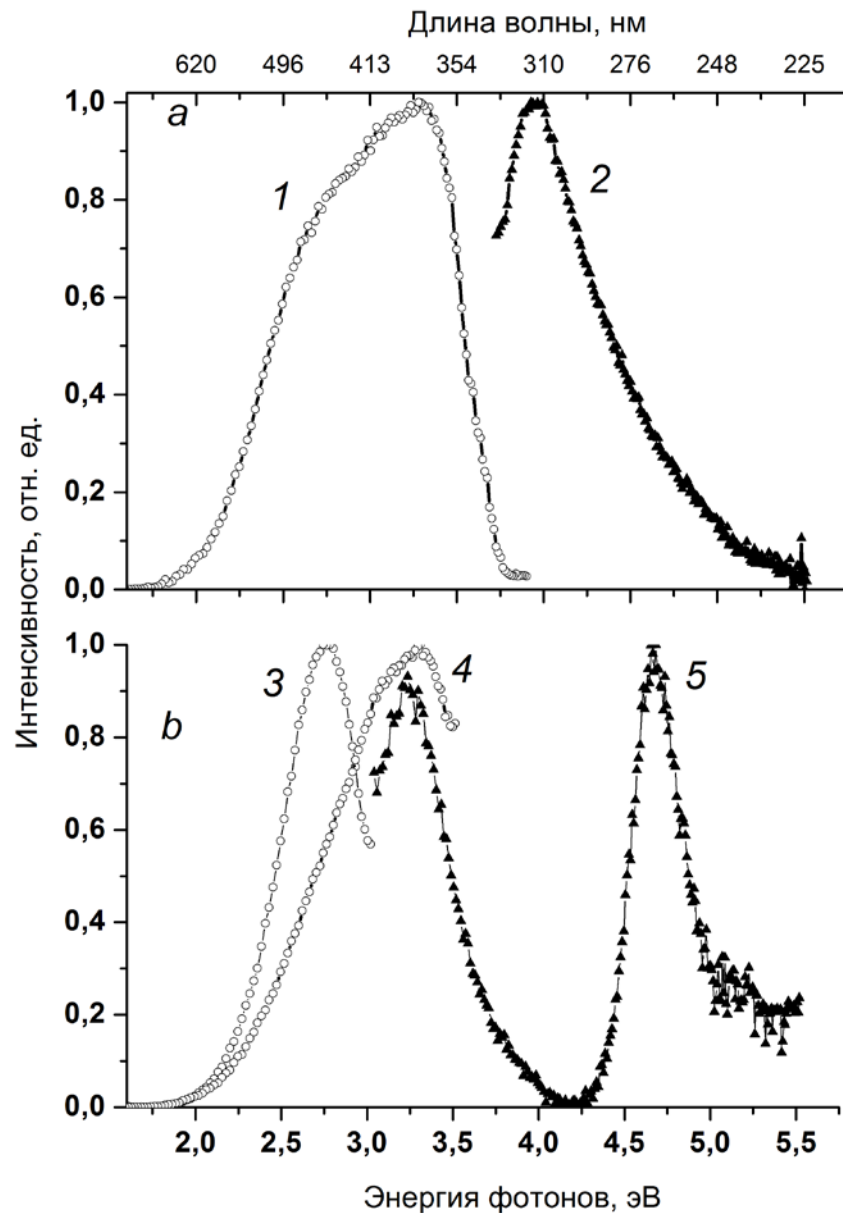


Рис. 3.7. Спектры ФЛ (кружки) и ВФЛ (треугольники) твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. Кривая 1 – спектры ФЛ с $E_{\text{возб}}=4.35$ эВ, 3 – $E_{\text{возб}}=3.5$ эВ, 4 – $E_{\text{возб}}=3.95$ эВ, 2 – спектры ВФЛ с $E_{\text{излуч}}=3.35$ эВ, 5 – $E_{\text{излуч}}=2.43$ эВ. $T = 300$ К переносом заряда. Спектры ВФЛ существенно различаются для разных участков полосы ФЛ. Наиболее интенсивный максимум при энергии 3.3 эВ имеет спектр возбуждения в форме широкой полосы с максимумом при энергии 3.9 эВ с сильно затянутым высокоэнергетическим краем (кривая 2). Длинноволновый край примыкает близко к полосе ФЛ. Но спектр возбуждения длинноволновой части полосы ФЛ содержит два пика (кривая 5) с энергиями 3.2 эВ и 4.7 эВ, в то время

как в области 4.2 эВ спектр спадает до нуля. Заметное различие спектров возбуждения для разных областей излучения свидетельствует о различной природе возбужденных энергетических состояний, дающих вклад в спектр ФЛ. Такими состояниями являются внутрицентровые d^8 -состояния и состояние с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$. Для таких состояний в терминах конфигурационных кривых энергия бесфононного перехода совпадает в спектре излучения и возбуждения и поэтому широкие полосы излучения и возбуждения примыкают друг к другу, а максимумы расположены симметрично относительно энергии бесфононного перехода. Энергетическая разница между максимумами кратна целому четному числу энергий оптических LO фононов. В нашем случае разница 550 мэВ, а энергия LO фононов в MgO составляет 90 мэВ, что хорошо соответствует этому условию.

Возбуждение внутрицентровых состояний d^8 -конфигурации может происходить через более высокоэнергетические состояния этой конфигурации. Первый пик в спектре ВФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ с энергией 3.2 эВ соответствует внутрицентровому состоянию, четко наблюдаемому в спектре поглощения монокристаллического твердого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с $c=0.7$ [75]. Пик с энергией 4.7 эВ может быть обусловлен переходом из валентной зоны с большой плотностью состояний. Можно также сравнить особенности в спектре ВФЛ нанопорошка $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) при комнатной температуре и в спектре ВФЛ NiO при температуре 8 К [76]. Несмотря на существенное различие условий регистрации спектров ФЛ, ВФЛ нанопорошка $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) и NiO , мы можем констатировать, что в спектрах ВФЛ наблюдаются пики в области 3.9 эВ и 4.7 эВ в обоих вариантах. В нашем варианте возбуждения ФЛ в нанопорошке $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) спектр ВФЛ регистрируется только в интервале 3–5.5 эВ и поэтому мы не можем наблюдать пик в области 6 эВ, очень интенсивный в спектре ВФЛ для NiO . Однако, в спектрах поглощения для $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.0007$) [66], а также в спектре поглощения нанокристаллов NiO [77] в области 6 эВ наблюдается пик поглощения. Мы имеем убедительные основания считать, что пики в спектрах ВФЛ и поглощения NiO и в спектрах поглощения твердых

растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с малым содержанием ионов никеля в области 6 эВ обусловлены одним типом междузонных переходов. Учитывая низкую концентрацию никеля в твёрдых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c < 0.01$) мы можем достоверно считать, что в них проявляются только междузонные p-d переходы с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$ в области 3.5–6.5 эВ. Эти же переходы проявляются и в NiO. Таким образом, показано, что пики в полученных спектрах для нанокристаллов совпадают с пиками ВФЛ для кристаллов NiO в области энергий 3.5–6.5 эВ. Это позволяет считать, что оптические спектры ВФЛ и поглощения NiO в области междузонных переходов в интервале энергий 3.5–6.5 эВ формируются p-d переходами с переносом заряда.

3.4. Спектры фотолюминесценции и возбуждения ФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при УФ-возбуждении

В спектрах фотолюминесценции твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с номинальной концентрацией никеля 0.8 ат. % при температурах 300 К, 80 К и 8 К (рис. 3.8) четко проявляются несколько широких полос излучения с максимумами 2.75 эВ и 3.35 эВ.

Спектры ФЛ существенно зависят от энергии возбуждающих фотонов, причем каждая полоса ФЛ имеет свой характерный спектр возбуждения (рис.3.9).

При энергиях возбуждения, меньших энергии переноса заряда (3.6 эВ), проявляется одна полоса с максимумом 2.75 эВ, тогда как при энергии возбуждения большей 3.6 эВ видны две полосы при 2.75 эВ и 3.3 эВ. Возбуждение непосредственно во внутрицентровое состояние с $E_{\text{возб}}=3.5$ эВ показывает, что с уменьшением температуры спектр ФЛ практически не изменяется.

Для более наглядного описания энергетических процессов приведем на рисунке 3.10 схему внутрицентровых d-уровней и уровней с переносом заряда d^9 в MgO, легированном Ni.

На наш взгляд, спектры ФЛ состоят из нескольких полос, принадлежащих разным рекомбинационным излучательным процессам. В общем случае такими

процессами являются рекомбинационная люминесценция через d^9 -состояния с

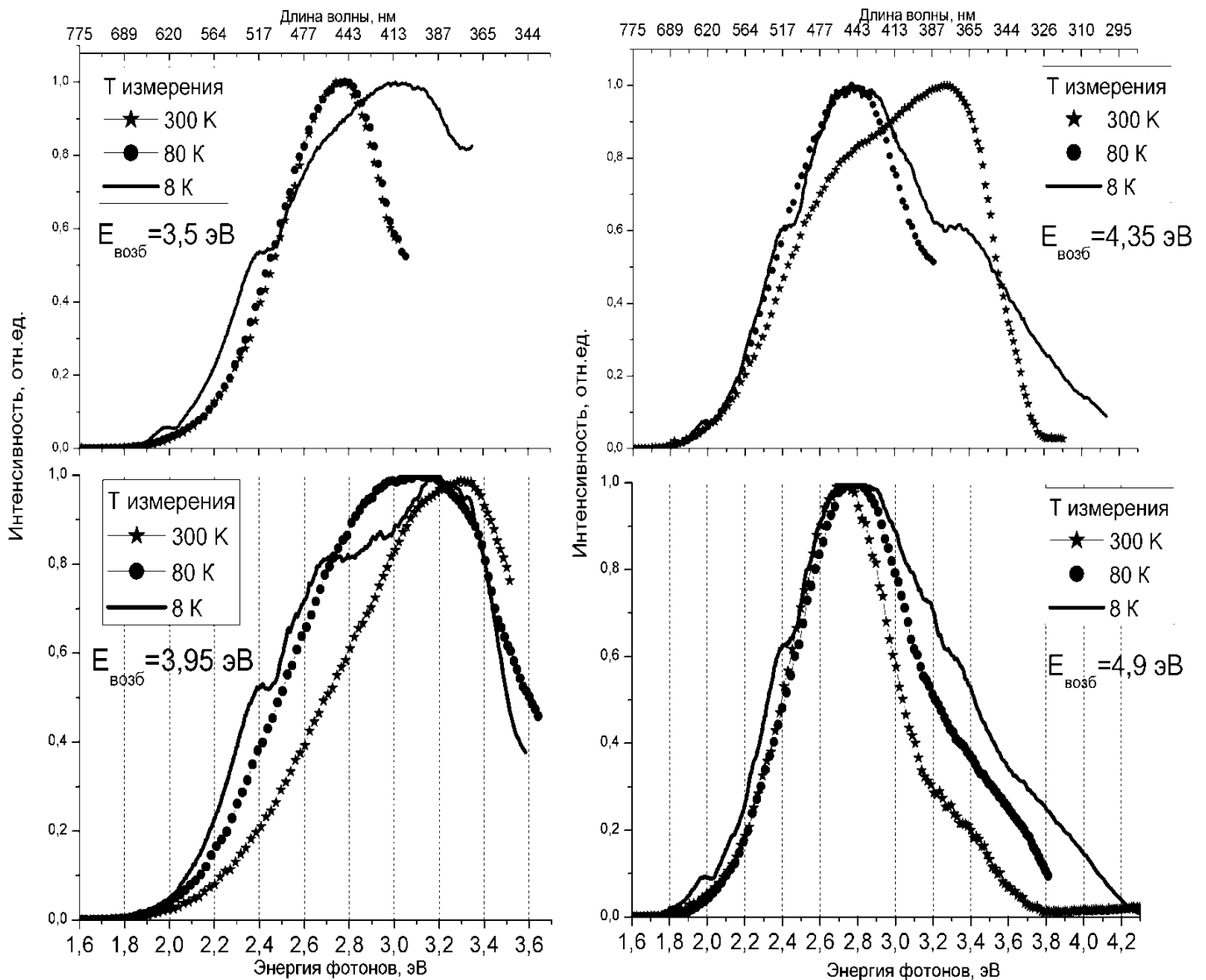


Рис. 3.8. Спектры ФЛ твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ при варьировании температуры регистрации спектров и энергии возбуждения

переносом заряда (далее люминесценция с переносом заряда) и рекомбинационная люминесценция через внутрицентровые d -состояния, происходящая посредством безызлучательной передачи энергии за счет процесса Оже на дефекте из состояний с переносом заряда во внутрицентровые d -состояния, происходящая посредством безызлучательной передачи энергии за счет процесса Оже на дефекте из состояний с переносом заряда во внутрицентровые d -состояния (далее Оже-люминесценция). Разная энергия воз-

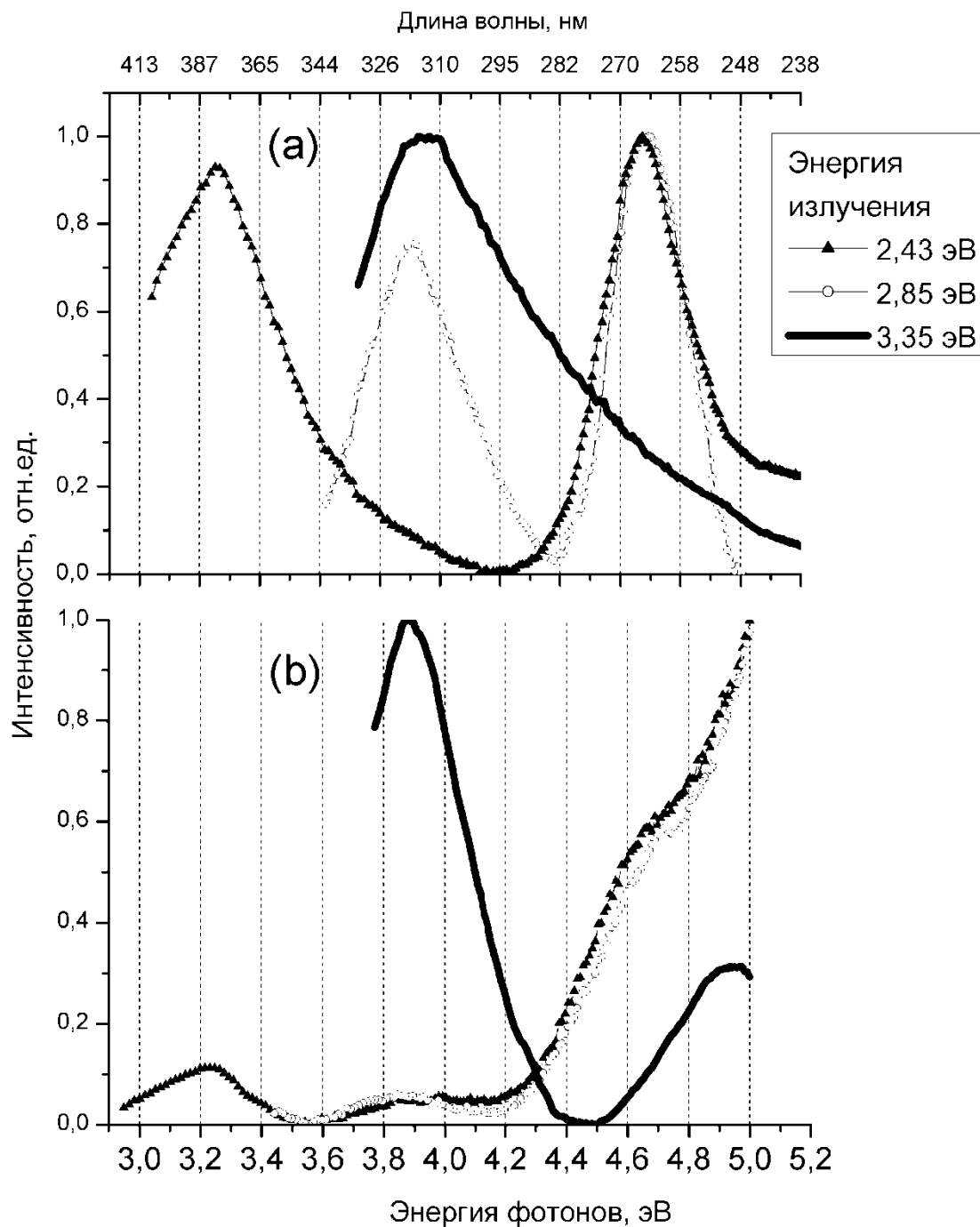


Рис. 3.9. Спектры возбуждения ФЛ твердого раствора $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ при разной температуре регистрации: (a) 300 K, (b) 80 K

буждения люминесценции позволила выявить различия в спектрах ФЛ, так как возбуждение непосредственно в состояния с переносом заряда дает возможность наблюдать Оже-люминесценцию (невозможно при возбуждении внутрицентровых переходов присоединить d^9 -электрон, тем самым вызвав люми-

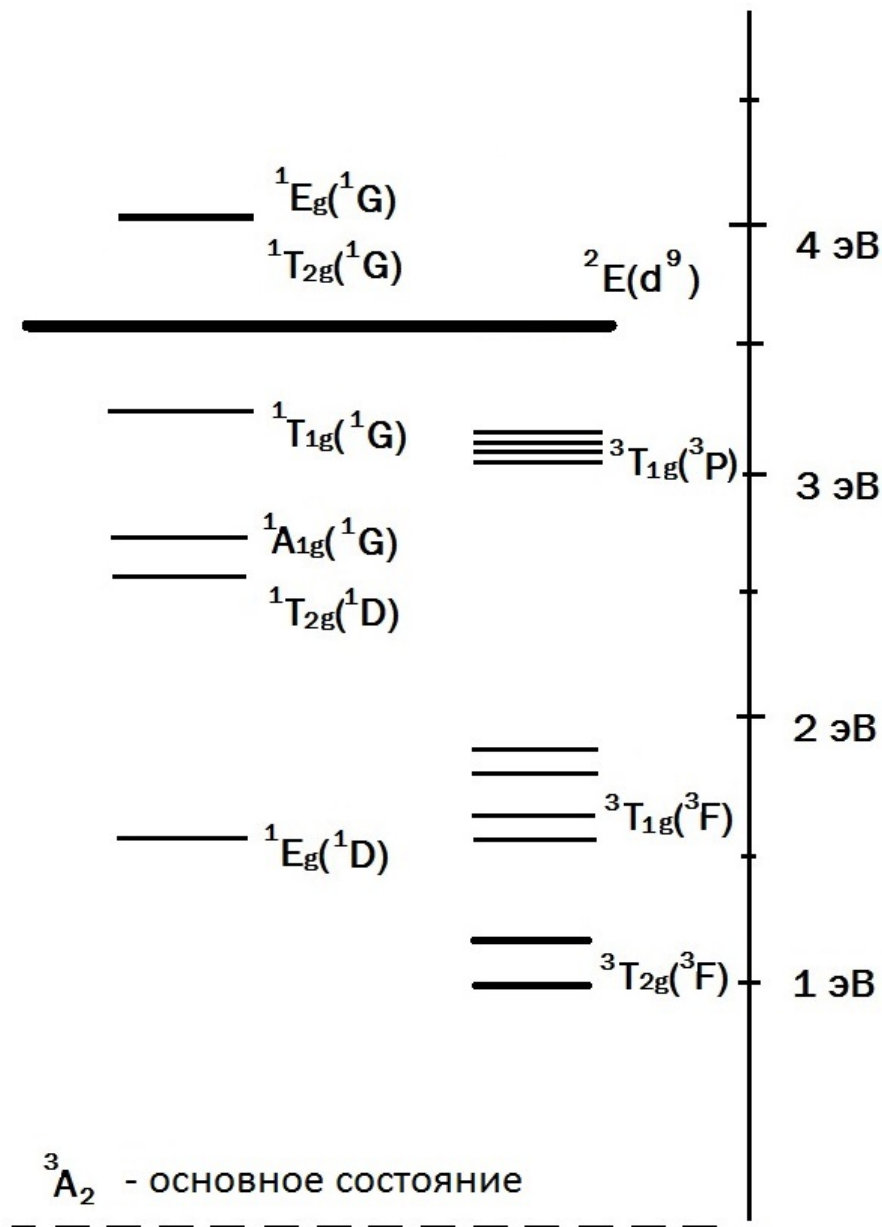


Рис.3.10. Многоэлектронная схема внутрицентровых d-переходов в оксиде никеля и уровни с переносом заряда d^9 в MgO, легированном Ni

несценцию с переносом заряда). Таким образом, для различения вкладов двух люминесцентных процессов необходимо проанализировать, как варьирование энергии возбуждения влияет на излучательную рекомбинацию.

Возбуждение $E_{\text{возб}} = 3.5$ эВ попадает в область энергий, где возбуждаются по преимуществу внутрицентровые переходы ${}^1T_{1g}$ терма 1G , тогда как состояние с переносом заряда d^9 (2E) находится выше по энергии ~ 3.6 эВ и не задействуется в последующем процессе люминесценции. Далее возбуждение с уровня ${}^1T_{1g}$ может

передаваться либо на уровень ${}^3T_{1g}$ терма 3P , либо на уровни ${}^1A_{1g}$ терма 1G и ${}^1T_{2g}$ терма 1D . Известно, что такие внутриконфигурационные электронные переходы запрещены правилом Лапорта как переходы между уровнями одной и той же четности. Однако запрет по четности может быть снят при статическом или динамическом искажении инверсионной симметрии. Статическая составляющая кристаллического поля возникает при нецентросимметричном расположении лигандов, когда локальная симметрия иона переходного металла такова, что нет центра инверсии. Иногда даже незначительное искажение решетки, которое не влияет на энергетический спектр 3d-ионов, сказывается на вероятности переходов, снимая запрет по четности. Электронный переход с уровня ${}^1T_{1g}$ на уровень ${}^3T_{1g}$ терма 3P еще менее вероятен, так как является интеркомбинационным переходом, то есть переходом между уровнями иона с различной спиновой мультиплетностью, которые запрещены как правилом Лапорта, так и правилом отбора $\Delta S=0$ (запрет по спину).

При температурах 300 К и 80К зарегистрирован широкий пик с максимумом 2.75 эВ, что соответствует излучательным внутрицентровым переходам. При этом данные спектры практически эквивалентны, что говорит об отсутствии влияния температуры на наблюдаемую излучательную рекомбинацию. Однако при температуре 8 К максимум спектра сдвигается в сторону больших энергий и составляет 3.1 эВ. Такой энергии соответствуют внутрицентровые переходы ${}^3T_{1g}$ терма 3P .

Возбуждение $E_{\text{возб}} = 3.95$ эВ находится в той области спектра, где предполагается интенсивный переход с переносом заряда d^9 на фоне менее интенсивных внутрицентровых переходов. Видно, что с уменьшением температуры низкоэнергетическое плечо спектра уширяется, а значит доля излучения за счет внутрицентровых переходов увеличивается (см. рис. 3.8).

Излучение с максимумом 3.28 эВ обусловлено излучательной аннигиляцией с p-d переносом заряда, о чем свидетельствует быстрый спад ФЛ с постоянной 1.39 нс (см. рис. 3.2). Наблюдение излучательной рекомбинации с p-d переносом заряда стало возможным за счёт усиления гибридизации 3d ионов Ni^{2+} с s- и p-

состояниями ближайших ионов Mg^{2+} и O^{2-} . Усиление гибридизации обусловлено меньшим расстоянием между ионами решетки MgO по сравнению с соединениями, например, II-VI:Ni , в которых излучательная рекомбинация с переносом заряда не наблюдается. Учитывая, что полоса переноса заряда начинается с энергии приблизительно 3.7 эВ, можно ожидать, что при оптическом возбуждении с энергией квантов света, меньшей 3.7 эВ, будет регистрироваться только внутрицентровая излучательная рекомбинация. При большей энергии возбуждения люминесценции можно ожидать как проявление излучательной рекомбинации с переносом заряда, так и излучение за счет внутрицентральной рекомбинации. Последняя будет возникать в результате эффекта Оже. На рис 3.8 представлены полосы ФЛ при возбуждении с энергией 3.5 эВ для разных температур. Видно, что для температур 300 и 90 К спектры ФЛ соответствуют энергиям внутрицентровых переходов. Для температуры 8 К максимум спектра ФЛ несколько смещен в сторону больших энергий, но длинноволновый спад практически совпадает. Иная картина спектров ФЛ наблюдается при энергии возбуждения 3.95 эВ в области максимума спектра ВФЛ за счет переходов с переносом заряда (см. рис. 3.8). Видно, что для температур 300К, 90К и 8К максимумы спектров ФЛ попадают в область энергии 3.2–3.3 эВ, соответствующей излучательной рекомбинации с переносом заряда, но длинноволновый край при понижении температуры смещается в сторону меньших энергий. Это свидетельствует об увеличении доли излучательной рекомбинации через внутрицентровые d^8 -состояния. Такую трансформацию можно интерпретировать как усиление роли Оже процесса на дефекте при понижении температуры. При возрастании энергии переходов с переносом заряда величина коэффициента поглощения растет, так как увеличивается плотность состояний валентной зоны. Когда энергия переноса заряда сравнивается с энергией внутрицентровых вырожденных состояний $^1T_{2g}$, 1E_g (1G), происходит прямое возбуждение этих состояний и косвенное возбуждение за счёт эффекта Оже на дефекте. Последнее, по-видимому, будет значительно эффективнее, вследствие более интенсивного поглощения состояний с p-d переносом заряда по

сравнению с внутрицентровыми состояниями, а также резонансного проявления эффекта Оже на дефекте. В спектре ФЛ наблюдается пик внутрицентрового излучения с максимумом в области 3.7 эВ (рис. 3.11). Спектр возбуждения этого излучения имеет максимум 4.5 эВ и очень интенсивный пик в области 5.4 эВ. Поскольку возникает внутрицентровое возбужденное состояние, то оно может безызлучательно передавать возбуждение более низким по энергии состояниям. В результате появляется ещё один пик внутрицентральной ФЛ с максимумом 2.75 эВ. Спектр его возбуждения также имеет максимум в районе 4.7 эВ и очень интенсивный подъем в области 5 эВ. Спектры возбуждения ФЛ для разных энергий возбуждения явно различны: запись ВФЛ на низкоэнергетичном плече ($E_{\text{излуч}} = 2.43$ эВ) пика с максимумом 2.75 эВ показывает структуру с пиками при 3.3 и 4.7 эВ, что верно как для комнатной, так и для азотной температуры. Запись ВФЛ на правом плече пика с максимумом 2.75 эВ ($E_{\text{излуч}} = 2.85$ эВ) дает уже иную картину: пик при 3.9 эВ и сохраняющийся пик при 4.7 эВ. А вот регистрация ВФЛ в предполагаемом втором пике ФЛ с максимумом 3.3 эВ при комнатной температуре выявляет только пик при 3.9 эВ, в то время как при азотной температуре проявляется также пик при 4.7 эВ (правда максимум его сдвинут в сторону больших энергий).

Отметим, что длинноволновая часть пика 2.75 эВ в спектрах ФЛ при возбуждении с энергией 4.9 эВ в интервале температур (8–300) К практически не меняется (рис. 3.11 а). С понижением температуры для коротковолновой части в области энергий (3.0–3.5 эВ), в которой проявляется излучательная ФЛ с переносом заряда, наблюдается возрастание интенсивности ФЛ. Два интенсивных пика при энергиях 5–6 эВ в спектрах возбуждения внутрицентральной люминесценции на рис. 3.11b нельзя интерпретировать как результат возбуждения еще одного внутрицентрового состояния иона Ni^{2+} , поскольку в этой области нет внутрицентровых состояний. Последнее состояние $^1A_{1g}$ (1S) для иона Ni^{2+} по расчету авторов [78] имеет энергию приблизительно 8 эВ и не может проявиться в области энергий 5 эВ. Естественно считать, что максимум в спектре возбуждения люминесценции в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.008$) обусловлен максимумом

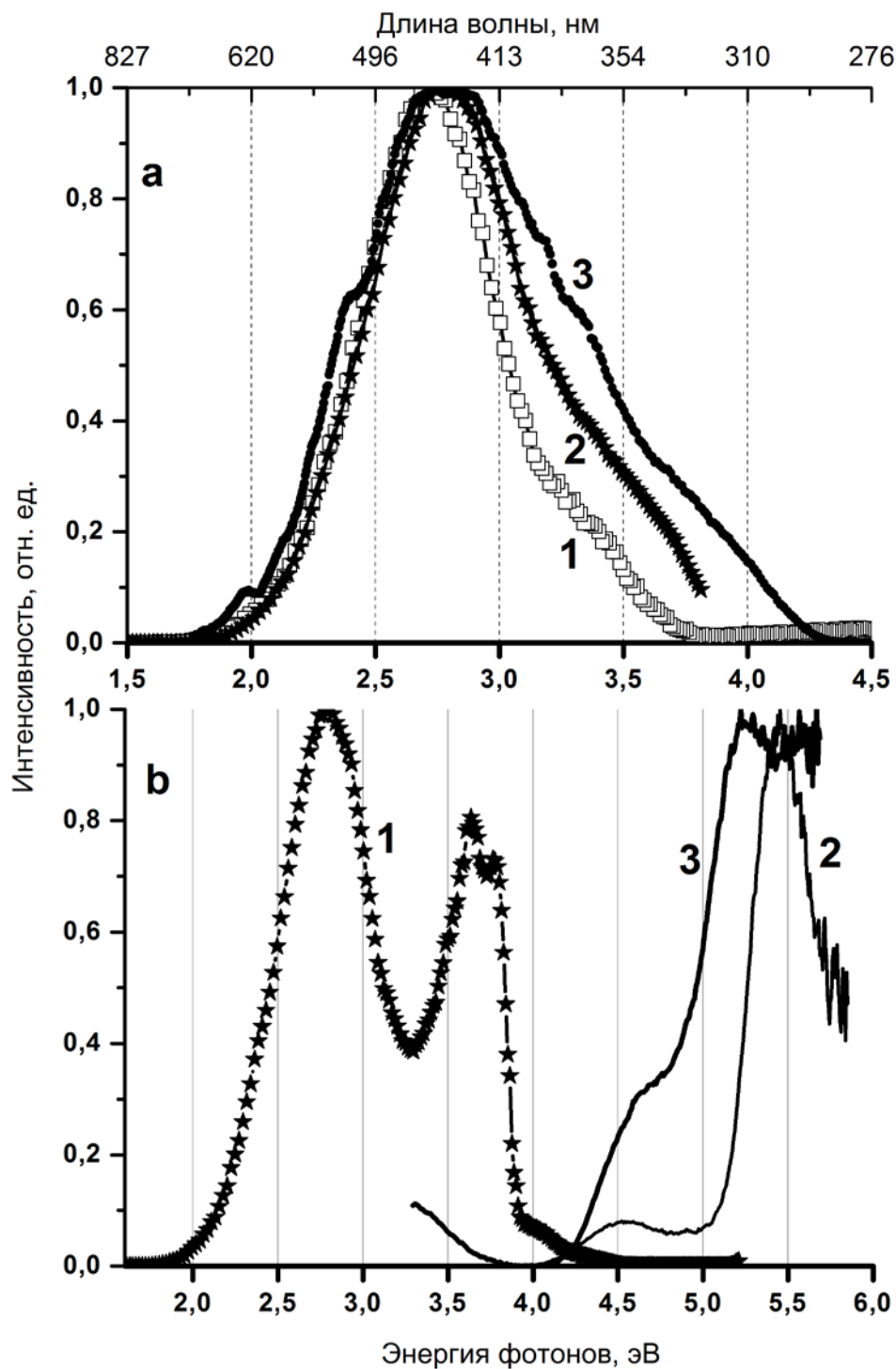


Рис. 3.11. а - Спектры ФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. Энергия возбуждения $E_{\text{возб}}=4.9\text{ эВ}$. Температура $T=300\text{ K}$ (1); $T=80\text{ K}$ (2) и $T=8\text{ K}$ (3);

б - Спектры ФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. Энергия возбуждения $E_{\text{возб}}=5.4\text{ эВ}$ (1) и спектры ВФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. Энергия излучения $E_{\text{излуч}}=3.7\text{ эВ}$ (2) и $E_{\text{излуч}}=2.75\text{ эВ}$ (3); $T=80\text{ K}$

плотности состояний валентной зоны MgO. Результаты расчета зонной структуры MgO [79] свидетельствуют, что валентная зона имеет полосу шириной 4.6 эВ, включающую два пика, первый из которых отстоит от вершины валентной зоны приблизительно на 2 эВ, что хорошо соответствует зарегистрированным нами пикам 5.5 эВ в спектрах ВФЛ, отстоящих на 2 эВ от края полосы переходов с переносом заряда из вершины валентной зоны на примесный уровень d^8/d^9 . Происхождение пиков в спектрах ВФЛ можно понять следующим образом. При энергии возбуждения 5–6 эВ в максимуме плотности состояний образуется много $d^9 + h$ состояний. По мере перемещения дырки к вершине валентной зоны энергия $d^9 + h$ пары уменьшается и может точно совпасть с энергией вырожденных состояний $^1T_{1g}$, 1E_g (1G). В результате резонансного Оже эффекта на дефекте возникнут излучения с максимумами 3.7 эВ и 2.75 эВ. Назовем такой нестандартный вариант возбуждения внутрицентрового излучения «динамическим» Оже эффектом на дефекте. Поскольку количество исходных $d^9 + h$ состояний велико, то можно думать, что часть электронно-дырочных пар будет релаксировать дальше. Достигая максимума в спектре возбуждения переходов с переносом заряда ≈ 3.9 эВ, эти пары будут вызывать излучательную рекомбинацию с переносом заряда с максимумом 3.28 эВ. Именно она увеличивает коротковолновую часть спектров на рис. 3.8, заметно возрастающую с понижением температуры. Кроме того, при температуре 90 К в спектре возбуждения излучательной рекомбинации с энергией 3.28 эВ в области энергий больше 5.0 эВ наблюдается резкий подъём [65].

Таким образом, сформулируем второе защищаемое положение диссертации: интенсивность безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар с передачей энергии возбуждения в d-оболочку (Оже-эффект на дефекте) в $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c=0.008$) при понижении температуры увеличивается.

3.5 Спектры поглощения нанокристаллов NiO

Измерения края фундаментального поглощения NiO при низких температурах имели целью выявление линии экситона Ванье – Мотта, обычно

наблюдаемой вблизи края фундаментального поглощения для кристаллов с прямыми разрешёнными переходами. Но интенсивная линия, зависящая от температуры, не была зарегистрирована. На рис.3.12 представлены спектры нижней части быстрого роста оптической плотности αd нанокристаллов NiO. При низких температурах была обнаружена слабая структура в области 3.5 эВ, которая с ростом температуры постепенно исчезает. При температуре 8 К отчетливо проявляются два пика с энергиями 3.510 эВ и 3.543 эВ. После межзонного перехода девятый d-электрон находится на узле Ni^{1+} , а дырка перемещается по ионам кислорода в кулоновском поле отрицательно заряженного центра. За время жизни девятого d-электрона образуется водородоподобное состояние дырки. В принципе девятый d-электрон может перескочить на ближайший ион никеля, но кулоновская связь электрона и дырки сохранится. Такое образование для примеси Ni в соединениях II-VI:Ni называлось акцепторным экситоном $[d^9h]$. Наблюдаемая для акцепторных экситонов $[d^9h]$ аномально сильная температурная зависимость описывается безызлучательной туннельной аннигиляцией в модели конфигурационных кривых. Термостимулированное туннелирование происходит между конфигурационной кривой акцепторного экситона и внутрицентрального состояния d^8 с малой перевальной энергией ϵ_0 . Эффективность туннелирования может зависеть от числа конечных состояний, их симметрии и мультиплетности [12], [71]. В принципе, подобные соображения применимы для описания сильной температурной зависимости экситонов с переносом заряда $\{d^9h\}$ в NiO. Фигурные скобки символизируют кулоновское взаимодействие электронно-дырочной пары, перемещающейся по кристаллу. Согласно расчетам, вблизи по энергии к экситону $\{d^9h\}$ могут быть возбужденные состояния $^3T_{1g}$ (3P) и $^1T_{1g}$ (1G) [80]. Поэтому вероятность безызлучательной аннигиляции экситона с переносом заряда $\{d^9h\}$ возрастает, а время жизни этого экситона уменьшается, что приводит к уширению и ослаблению интенсивности наблюдаемой линии даже при низкой температуре. Это внутреннее свойство экситонов с p-d переносом заряда, обусловленное наличием частично заполненной 3d оболочки, существенно отличает их от экситонов Ванье – Мотта для полупроводников с прямыми разрешенными пе-

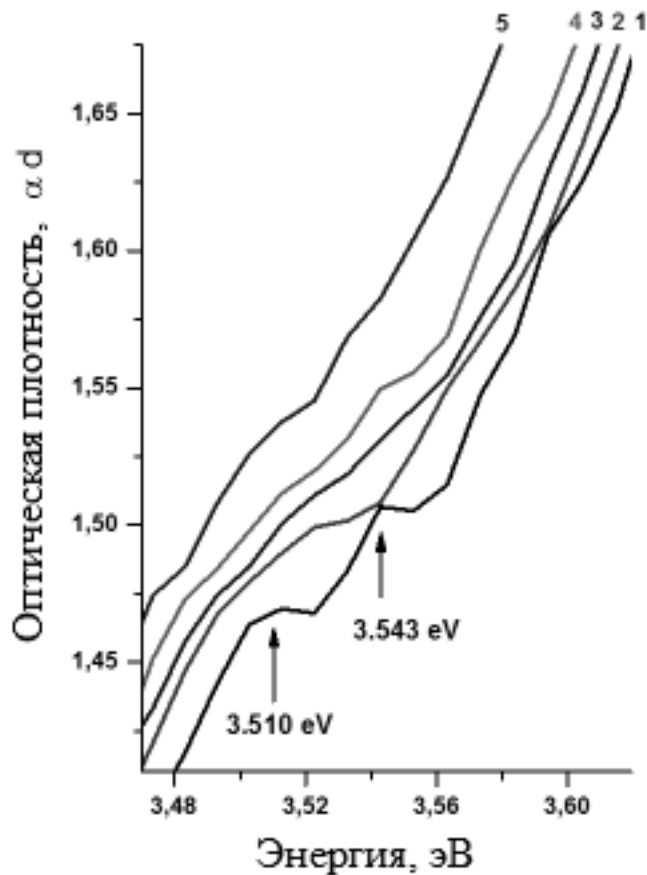


Рис.3.12. Спектры оптической плотности нанокристаллов NiO с размером нанокристаллов 25 нм при $T = 8$ К (кривая 1, сдвинута вниз на величину $\alpha d = 0.027$); $T = 50$ К (кривая 2, сдвинута вниз на величину $\alpha d = 0.008$), $T = 100$ К (кривая 3), $T = 150$ К (кривая 4), $T = 200$ К (кривая 5)

реходами и близкими параметрами m^* и ϵ_∞ . На рис. 3.12 отчетливо видны два слабых пика с энергиями 3.510 эВ и 3.543 эВ, которые могут быть обусловлены спин-орбитальным расщеплением трёхкратно вырожденной валентной зоны NiO, формируемой p-состояниями иона O^{2-} . Величина данного расщепления составляет 33 мэВ. Эту величину можно сравнить с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны в MgO. Согласно [74], расстояние между двумя экситонными линиями в спектре отражения MgO составляет 25 мэВ при температуре 4.5 К.

Таким образом, для нанокристаллов NiO с увеличением оптической плотности были зарегистрированы две узкие линии с энергиями 3.510 эВ и 3.543

эВ, сильно зависящие от температуры, что дает возможность отнести данные пики к проявлению экситонов с переносом заряда.

3.6 Нано- и поликристаллы NiO

При любой попытке детального описания поверхности твердого тела следует учитывать то обстоятельство, что, кроме блоховских решений одноэлектронного уравнения Шредингера для обычного периодически повторяющегося повторенного кристалла, существуют другие решения с комплексными волновыми векторами, которые описывают уровни электронов, локализованных вблизи поверхности реального кристалла. При обсуждении объемных свойств мы имеем полное право пренебрегать такими уровнями. Отношение числа поверхностных уровней к числу блоховских уровней не превышает отношения числа поверхностных атомов к полному числу атомов в кристалле, которое для макроскопического образца равно примерно 10^{-8} . В результате поверхностные уровни дают пренебрежимо малый вклад в объемные свойства; исключение составляет лишь случай чрезвычайно малых образцов. Поверхность кристалла, являясь сама по себе дефектом идеального кристалла, может сильно отличаться от объема количеством и типом точечных дефектов. Поэтому процессы рекомбинации электронов и дырок на поверхности могут носить характер, отличный от рекомбинации в объеме. В нашей работе [61] продемонстрирована стимулирующая роль дефектов в люминесценции NiO.

Спектры фотолюминесценции поли- и нанокристаллического образца NiO, измеренные при $T = 300\text{ K}$ и 90 K при энергиях возбуждения, предполагающих полосу переноса заряда ($E_{\text{возб}} > E_g$), представлены на рисунке 3.13. Такая широкая полоса люминесценции в диапазоне 2–3.5 эВ наблюдалась ранее в фотолюминесцентных измерениях, выполненных при помощи УФ-возбуждения с энергиями меньше и порядка ширины запрещенной зоны E_g [10], [29], [11]. С увеличением температуры на спектрах ФЛ виден сдвиг спектра в сторону больших энергий как для поли-, так и нанокристаллического NiO. Подобное поведение отмечалось для поликристаллических образцов NiO в работе [10].

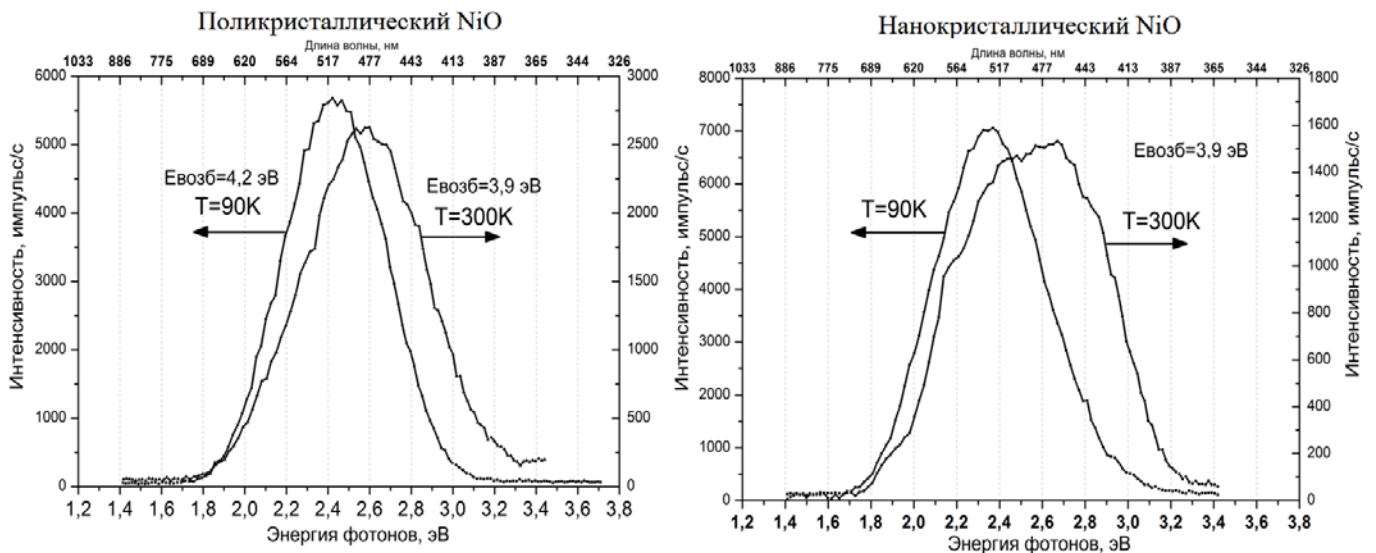


Рис.3.13. Спектры ФЛ поликристаллического и нанокристаллического образцов NiO при температуре 300 К и 90 К и разных энергиях возбуждения $E_{\text{возб}} > E_g$

На рис. 3.14 представлены спектры ВФЛ в диапазоне 2–5.5 эВ. Видно, что спектры возбуждения ФЛ, соответствующие поликристаллическим образцам NiO, это бесструктурные спектры с постепенным ростом интенсивности от 3.3 до 6 эВ и слабо проявляющимися особенностями при 3.7 и 4.6 эВ. Спектры ВФЛ нанокристаллического NiO при комнатной температуре подтверждают наличие особенности при энергии 4.6 эВ, в то время как низкоэнергетическая полоса при 3.7 эВ сильно зависит от энергии излучения. При низкой температуре ($T=90$ К) наблюдается резкий рост спектра возбуждения с пиком при энергии 3.7 эВ, что указывает на энергию $E_g \sim 3.6$ эВ как ширину запрещенной зоны в поли- и нанокристаллическом образце NiO.

Интересно, что интенсивность и положение спектральной особенности при энергии 4.6 эВ изменяется для поли- и нанокристаллического образца NiO. Таким образом, можно сделать вывод о разной природе спектральных особенностей в спектре возбуждения при 3.7 и 4.6 эВ. Полоса при 3.7 эВ может быть отнесена к переходу с переносом заряда, запрещенному в объеме кристалла, который становится разрешенным в нанокристаллическом образце NiO. Полоса при 4.6 эВ рассматривается как переход с переносом заряда, разрешенный в объеме кристалла, и не испытывающий изменений для нанокристаллического состояния. Представленный вывод подтверждается следующими аргументами. Во-первых,

спектры электроотражения для объемного NiO [81], [82], в которых были зарегистрированы диполь-запрещенные переходы с переносом заряда, четко выявляют запрещенный переход около 3.7 эВ, отсутствующий в спектрах отражения и поглощения [48], [47], [66]. Во-вторых, в отличие от объемного NiO, в спектре поглощения нанокристаллического образца NiO наблюдалась интенсивная полоса при 3.6–3.7 эВ [29], [83]. Интенсивность данной полосы указывает на наблюдаемый переход с переносом заряда. В-третьих, полоса около 3.8 эВ наблюдалась в нелинейных спектрах поглощения NiO [52], а порог фотопроводимости в объемном NiO был установлен при 3.7 эВ [33]. Что касается пика при 4.6 эВ, то полоса переноса заряда при 4.5 эВ была зарегистрирована в спектрах поглощения тонких пленок NiO [84], RIXS- спектрах [49], [85], спектрах отражения (4.3 эВ) [47], нелинейных спектрах поглощения NiO [52]. Все вышеприведенное указывает на диполь-разрешенный переход с переносом заряда для зарегистрированной полосы при 4.6 эВ.

На рис.3.15 полоса возбуждения фотолюминесценции нанокристалла NiO представлена вместе с краем возбуждения твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$. Наибольший рост спектра поглощения нанокристаллов NiO также совпадает с длинноволновым краем спектра возбуждения твердого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$). Близкое расположение двух кривых на рис.3.15 позволяет считать, что край полосы возбуждения в NiO обусловлен переходами с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$. Данный вывод подтверждается следующими рассуждениями. Ближайшее окружение ионов никеля в соединениях $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ и NiO является практически одинаковым: в обеих матрицах ион Ni^{2+} окружён шестью ионами O^{2-} ; расстояние $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$ составляет в NiO 2.088 Å, а в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 2.105 Å. Таким образом, энергия переброса электрона из p-оболочки кислорода в d-оболочку никеля, определяющая край полосы переноса заряда для обоих соединений примерно одна и та же. Поскольку в кристаллах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ с малой концентрацией проявляются только p-d переходы $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$ с переносом заряда, и не могут проявляться d-d переходы, близкое совпадение края полосы ВФЛ для $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ и NiO является надёжным подтверждением того, что край полосы возбуждения ФЛ

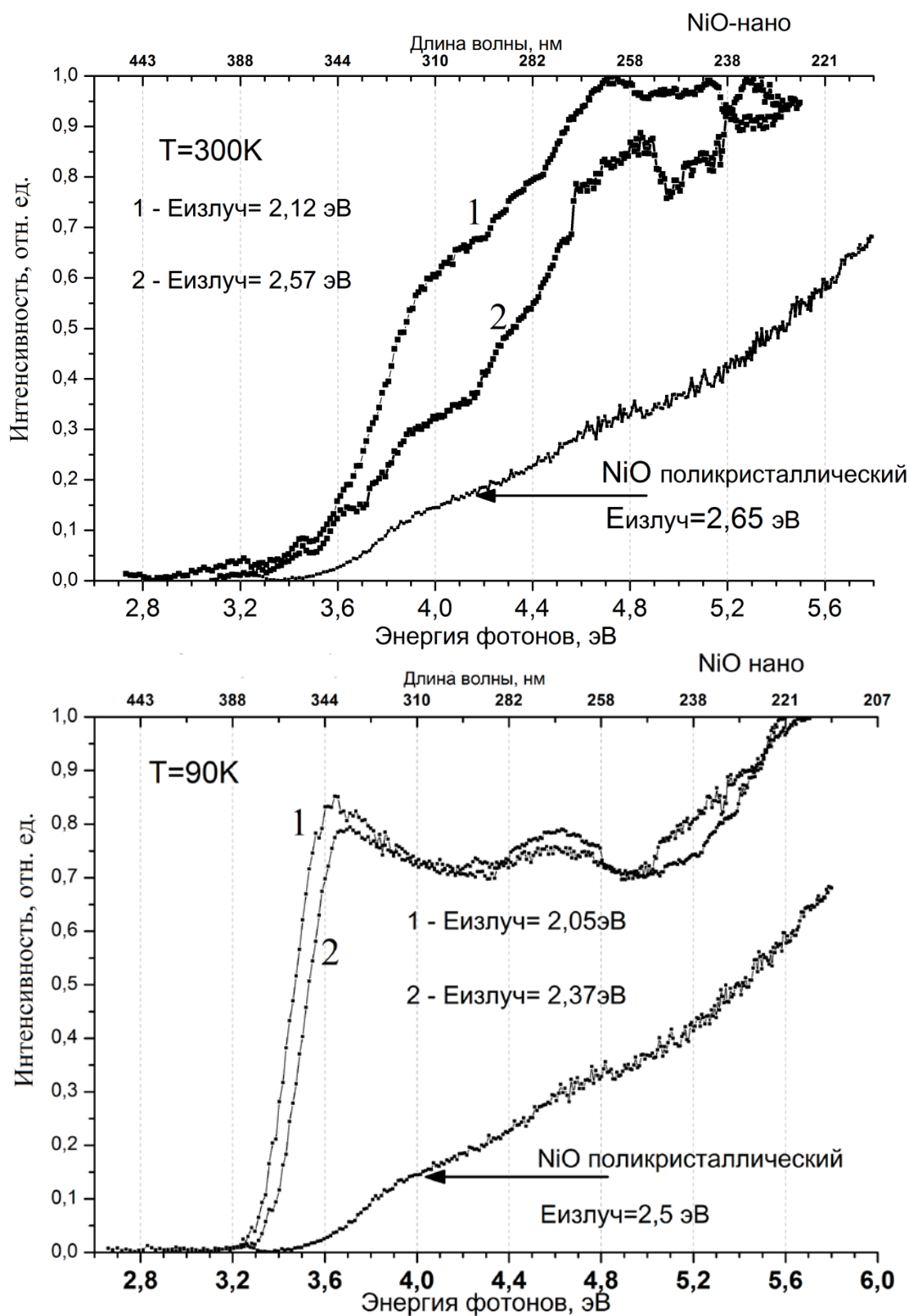


Рис.3.14. Спектры возбуждения фотолюминесценции нанокристаллов NiO при температуре 300 К (верхний рисунок) и 90 К (нижний рисунок) и различных энергиях эмиссии. Для сравнения показаны аналогичные спектры поликристалла NiO

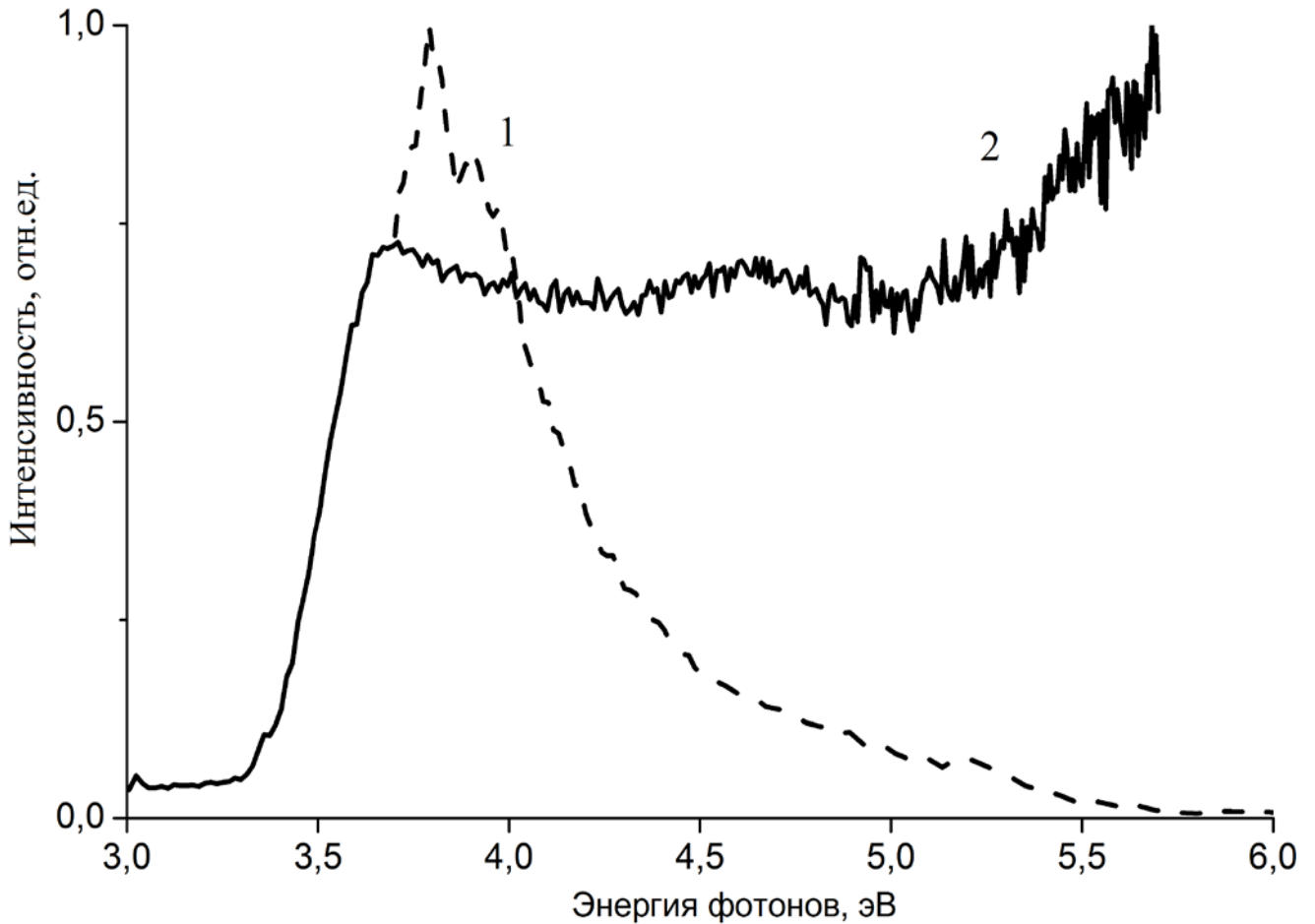


Рис. 3.15. Спектр возбуждения фотолуминесценции твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$, энергия излучения $E_{\text{излуч}}=3.28$ эВ, $T = 8$ К (1) и спектр ВФЛ нанокристаллов NiO , $E_{\text{излуч}}=2.71$ эВ, $T = 90$ К (2)

NiO обусловлен p-d переходами с переносом заряда. С другой стороны, энергия p-d перехода $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) близка к энергии запрещенной щели NiO .

В нашей работе [61] мы использовали кластерный подход для объяснения наблюдаемых переходов с переносом заряда. Этот метод [32], [86] может быть использован для более точного расчета сложной электронной структуры и энергетического спектра 3d-оксидов, нежели расчеты на основе зонных моделей, так как лучше работает с эффектами сильных корреляций, наблюдаемых в этих оксидах.

Рассматривая октаэдрический комплекс NiO_6 с группой точечной симметрии O_h , мы имеем дело с 5-ю Ni 3d- и 8-ю кислородными O 2p атомными орбиталями, формирующими гибридные Ni 3d - O 2p связывающие и антисвязывающие e_g и t_{2g}

молекулярные орбитали (МО), а также негибридные кислородные несвязывающие $a_{1g}(\sigma)$, $t_{1g}(\pi)$, $t_{1u}(\sigma)$, $t_{1u}(\pi)$, $t_{2u}(\pi)$ орбитали. Для октаэдрического комплекса MeO_6 типичным является формирование первого электронного кислородного состояния $t_{1g}(\pi)$ как имеющего наибольшую энергию, в то время как другие несвязывающие кислородные π -орбитали $t_{1u}(\pi)$, $t_{2u}(\pi)$ и σ -орбиталь $t_{1u}(\sigma)$ имеют меньшую энергию с энергетическим зазором порядка 1 эВ между ними [32, 86].

Переходы с переносом заряда p - d типа в NiO_6^{10-} центре представляют собой перенос O $2p$ -электрона на частично заполненную $3d_{eg}$ -подоболочку с формированием на узле Ni конфигурации ($t_{2g}^6 e_g^3$) иона Ni^+ , изоэлектронного хорошо известному ян-теллеровскому иону Cu^{2+} . Фактически, вместо отдельного перехода с переносом заряда p - d типа наблюдаются серии O $2p\gamma \rightarrow Ni$ $3d_{eg}$ переходов с переносом заряда, формирующие комплексную p - d зону с переносом заряда. Следует отметить, что каждый отдельный перенос электрона вызывает собой два многоэлектронных перехода. Эта комплексная p - d зона начинается либо с диполь-запрещенного $t_{1g}(\pi) \rightarrow e_g$ перехода, либо с ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}$ перехода, затем включая в себя два формально диполь-разрешенных $\pi \rightarrow \sigma$ p - d перехода с переносом заряда (слабый $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$ и относительно интенсивный $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ -переход с переносом заряда), каждый из которых приводит к ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}$ переходам. В конце главная p - d зона с переносом заряда заканчивается наиболее сильным, диполь-разрешенным $\sigma \rightarrow \sigma$ $t_{1u}(\sigma) \rightarrow e_g$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}$) переходом с переносом заряда. Энергетический зазор между частями p - d зоны предполагается порядка 1 эВ.

Таким образом, если наиболее интенсивную полосу переноса заряда с максимумом около 7 эВ, наблюдавшуюся в RIXS спектрах [49, 85], отнести к диполь-разрешенному переходу с переносом заряда O $2p_{t_{1u}(\sigma)} \rightarrow Ni$ $3d_{eg}$, то следует ожидать низкоэнергетические p - d полосы с переносом заряда с максимумами около 4, 5 и 6 эВ, соответствующие диполь-запрещенному $t_{1g}(\pi) \rightarrow e_g$, слабому диполь-разрешенному $t_{2u}(\pi) \rightarrow e_g$, и относительно сильному диполь-разрешенному $t_{1u}(\pi) \rightarrow e_g$ переходам с переносом заряда. Интересно, что такая

интерпретация находит поддержку в спектрах отражения (полосы при 4.9, 6.1 и 7.2 эВ для разрешенных p-d переходов с переносом заряда) [47] и в особенности, в спектрах электроотражения [47, 81, 82]. Действительно, спектры электроотражения выявляют запрещенный переход с максимумом около 3,7 эВ (отсутствующий в спектре отражения). Также пик около 3.8 эВ наблюдался в нелинейном спектре поглощения NiO [52]. Довольно интенсивная p(π)-d полоса с переносом заряда с максимумом около 6.3 эВ наблюдалась в спектре поглощения MgO:Ni [66]. Таким образом, можно говорить об установлении природы края фундаментального поглощения как формирующейся за счет p-d переходов с переносом заряда. Как результат p-d перехода с переносом заряда, фотоиндуцированный электрон, локализуемый на Ni^{2+} ионе, формирует янтеллеровскую $3d^9$, или Ni^{1+} конфигурацию, в то время как фотоиндуцированная дырка может двигаться более или менее свободно в O 2p-валентной зоне, определяя фотопроводимость дырочного типа [33].

Основной результат этого параграфа состоит в следующем: p-d переходы с переносом заряда в NiO начинаются в области энергий 3.5–3.7 эВ, что хорошо коррелирует с данными по фотопроводимости, но заметно меньше величины 4.3 эВ, общепринятой ранее.

3.7 Обсуждение результатов и выводы по главе 3

В настоящей главе были представлены результаты экспериментальных время-разрешенных исследований спектров люминесценции, возбуждения твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ и кристаллов NiO под действием синхротронного и ультрафиолетового излучений, проанализированы механизмы возбуждений и возможные каналы релаксации состояний с переносом заряда.

На основе проведенного исследования могут быть сформулированы следующие выводы и заключения:

1. Впервые получены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ под действием УФ- и СИ-излучения. Во всех

спектрах идентифицированы полосы люминесценции, связанные с внутрицентровыми переходами и переходами с переносом заряда.

2. На примере экспериментальных спектров показано, что доля излучательных внутрицентровых переходов d^8 в $Ni_{0.008}Mg_{0.992}O$ при возбуждении энергетических состояний с переносом заряда $d^9 + h$ увеличивается с понижением температуры в результате безызлучательной аннигиляции состояний с переносом заряда во внутрицентровые состояния.

3. Экспериментально обнаружены оптические LO-фононные повторения в спектре возбуждения люминесценции кристаллов $Ni_cMg_{1-c}O$ под действием СИ-излучения ВУФ-диапазона, при этом каждое LO-повторение содержит два пика с интервалом 25 мэВ. На основании теоретических и экспериментальных данных сделан вывод о том, что серия эквидистантных слабо-разрешенных пиков в спектре возбуждения излучения с энергией 3.3 эВ в $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c=0.008$) при $T = 8$ К обусловлена взаимодействием LO фононов с двумя экситонами с p - d переносом заряда $[d^9 \cdot h]$. Обнаруженное совпадение спин-орбитального расщепления валентной зоны MgO (25 мэВ) и расщепления LO-повторений позволяет говорить об идентификации электронного перехода как происходящего из валентной зоны на d -примесь с образованием (d^9+h) -состояния, нежели происходящего с d -примеси в зону проводимости.

4. Совпадение спектров ВФЛ нанокристаллов NiO и твердого раствора $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$) в области энергий 3.7 эВ позволяет говорить о фундаментальном поглощении NiO за счет p - d переходов с переносом заряда, поскольку в $Ni_cMg_{1-c}O$ тип перехода выявлен и экспериментально доказан.

5. Принимая во внимание тот факт, что ширина запрещенной зоны кристаллов NiO ($E_g \sim 3.7$ эВ) была прежде установлена по результатам разных экспериментальных работ, из совпадения спектров ВФЛ нанокристаллов NiO и твердого раствора $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$) можно оценить энергию p - d перехода в твердых растворах $Ni_cMg_{1-c}O$: ~ 3.70 – 3.75 эВ.

6. Интенсивный пик в области 5.5 эВ в спектре возбуждения внутрицентрального излучения 3.7 эВ возникает в результате динамического Оже-процесса, когда энергия релаксирующей ЭДП $d^9 + h$ резонансно совпадает с состояниями $^1T_{2g}(^1G)$ и $^1E_g(^1G)$.

По результатам проделанных измерений было сделано предположение о том, что возможно обнаружение экситонных возбуждений в области найденного края фундаментального поглощения и в оксиде никеля, легированного другими 3d-элементами. Для исследования были выбраны составы $Ni_xZn_{1-x}O$.

4. ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВУФ – И УЛЬТРАМЯГКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Во многих случаях экситонные возбуждения (ЭВ) обнаруживаются на краю фундаментального поглощения кристалла, поэтому после установления края фундаментального поглощения в кристаллах NiO была предпринята попытка нахождения ЭВ в NiO и твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

В 30-х годах прошлого века Я.И. Френкель предложил идею безтокового молекулярного возбуждения для наблюдавшегося феномена отсутствия дополнительной электропроводности при поглощении света в кристалле Cu_2O . Впоследствии такое молекулярное возбуждение получило название «экситон Френкеля». Далее теоретическая работа Г.Х. Ваннье впервые выдвинула представление об экситоне большого радиуса, а окончательно эта идея сформулирована в работах сэра Н.Ф. Мотта. Они предположили, что экситон в кристаллическом полупроводнике можно рассматривать как пару квазичастиц – электрон проводимости и дырку, связанные кулоновским взаимодействием («экситон Ваннье-Мотта»). Так как электроны и дырки имеют заряды противоположных знаков, они притягивают друг друга, образуя связанные состояния, сходные с состояниями в атоме водорода. Поскольку связанные состояния обладают меньшими энергиями, чем энергия свободной электронно-дырочной пары, энергетические уровни экситонов лежат в запрещенной зоне, ниже края основной полосы поглощения, и количество их приблизительно равно числу водородоподобных связанных состояний в кристалле. Если электрон и дырка связаны друг с другом, то их пара является электронейтральным комплексом и не вносит вклада в электропроводность.

Экситон не локализуется на какой-либо определенной паре ионов в кристалле, так как возбуждение может перемещаться от одной пары ионов к соседней паре вследствие перекрывания волновых функций. С другой стороны, основываясь на представлении о нелокализованном экситоне, можно считать, что

водородоподобное связанное состояние в кристалле обладает трансляционной энергией и возбуждение перемещается в кристалле в виде некоторой «частицы» с заданной скоростью аналогично перемещению атома водорода в диэлектрической среде. Однако поскольку время жизни экситона обычно не очень велико, получить экспериментальное подтверждение подобной миграции экситона чрезвычайно трудно.

Необходимо отметить, что все работы по ФЛ в кристаллах NiO отмечают особую роль в усилении фотоэмиссии и неоднородном уширении ФЛ полосы различных дефектов и поверхности, вызывающей локальные не кубические искажения. Действительно, наиболее эффективное поглощение фотонов с энергией $\hbar\omega > E_g$ происходит в тонком (10–20 нм) поверхностном слое, где наблюдается искаженная симметрия и увеличенная концентрация дефектов. Другими словами, возбуждение фотонами с энергией УФ-диапазона не может стимулировать объемную люминесценцию, отражающую фундаментальные свойства материала. Поэтому мы предприняли попытку изучить ФЛ спектры NiO и твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ при помощи высокоэнергетичного возбуждения ВУФ- и ультрамягкого рентгеновского диапазона с привлечением время-разрешенной техники регистрации ФЛ.

Основная часть материалов настоящего раздела была опубликована в наших работах [87], [88], [89], [90], [91], [92].

4.1 Люминесценция NiO в ВУФ-области

Время-разрешенные фотолюминесцентные спектры NiO при ВУФ-возбуждении для двух энергий $\hbar\omega > E_g$ представлены на рис. 4.1. ФЛ спектры имеют неэлементарный вид, зависящий от времени регистрации ФЛ и энергии возбуждения. Время-интегрированный спектр (рис. 4.1, кривая 3) имеет максимум около 2.6 эВ и высокоэнергетический «хвост», более интенсивный для возбуждения $E_{\text{возб}} = 4.13$ эВ, нежели для $E_{\text{возб}} = 5.9$ эВ. Время-интегрированный спектр при возбуждении $E_{\text{возб}} = 4.13$ эВ коррелирует с ФЛ спектром прессованных порошков NiO при возбуждении $E_{\text{возб}} = 4.43$ эВ и $T = 10$ К из работы [10].

Существенная разница в спектрах ФЛ наблюдается для «быстрого» и «медленного» окна регистрации. Для «быстрого» окна высокоэнергетическое возбуждение $E_{\text{возб}} = 5.9$ эВ приводит к заметному усилению ФЛ в области энергий 3–4 эВ, а возбуждение $E_{\text{возб}} = 4.13$ эВ обнаруживает широкую полосу ФЛ с максимумом 3.15 эВ, тогда как для медленного окна обе энергии возбуждения выявляют широкую полосу ФЛ с максимумом 2.6 эВ. Отметим, что ФЛ спектр в «быстром» окне для возбуждения $E_{\text{возб}} = 4.13$ эВ хорошо коррелирует со спектром ФЛ, приведенным в работе [11] ($E_{\text{возб}} = 3.81$ эВ, $T = 10$ К).

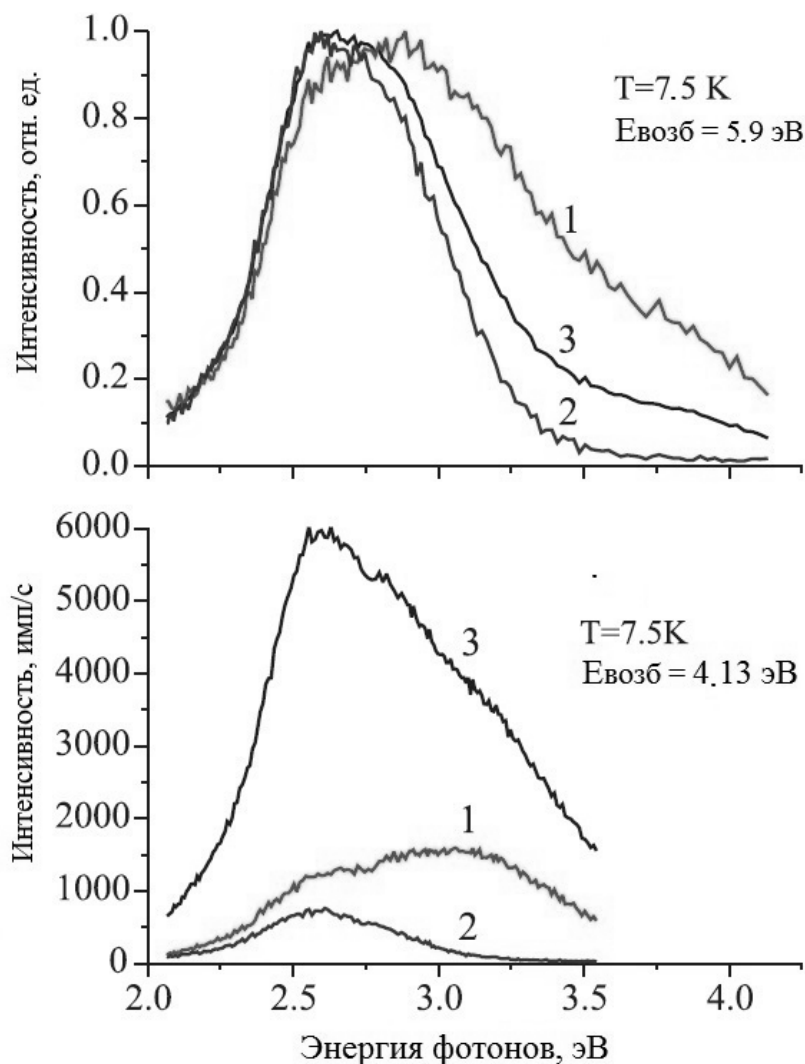


Рис. 4.1. Время-разрешенные спектры ФЛ NiO при энергии возбуждения в ВУФ-области: 1 – «быстрое» временное окно ($\delta t_1 = 0.6$ нс, $\Delta t_1 = 2.3$ нс); 2- «медленное» временное окно ($\delta t_2 = 58$ нс, $\Delta t_2 = 14$ нс); 3 – время-интегрированный спектр

Спектр возбуждения ФЛ, показанный на рис. 4.2, выявляет зависимость от различных параметров регистрации излучения. В то время как время-интегрированный спектр возбуждения ФЛ и спектр ВФЛ в «медленном» окне обнаруживают широкую полосу с максимумом 6 эВ и «плечом» в области энергий 4.5 эВ, для «быстрого» окна «плечо» трансформируется в узкий пик с максимумом при 4 эВ, сравнимым по интенсивности с полосой при 6 эВ.

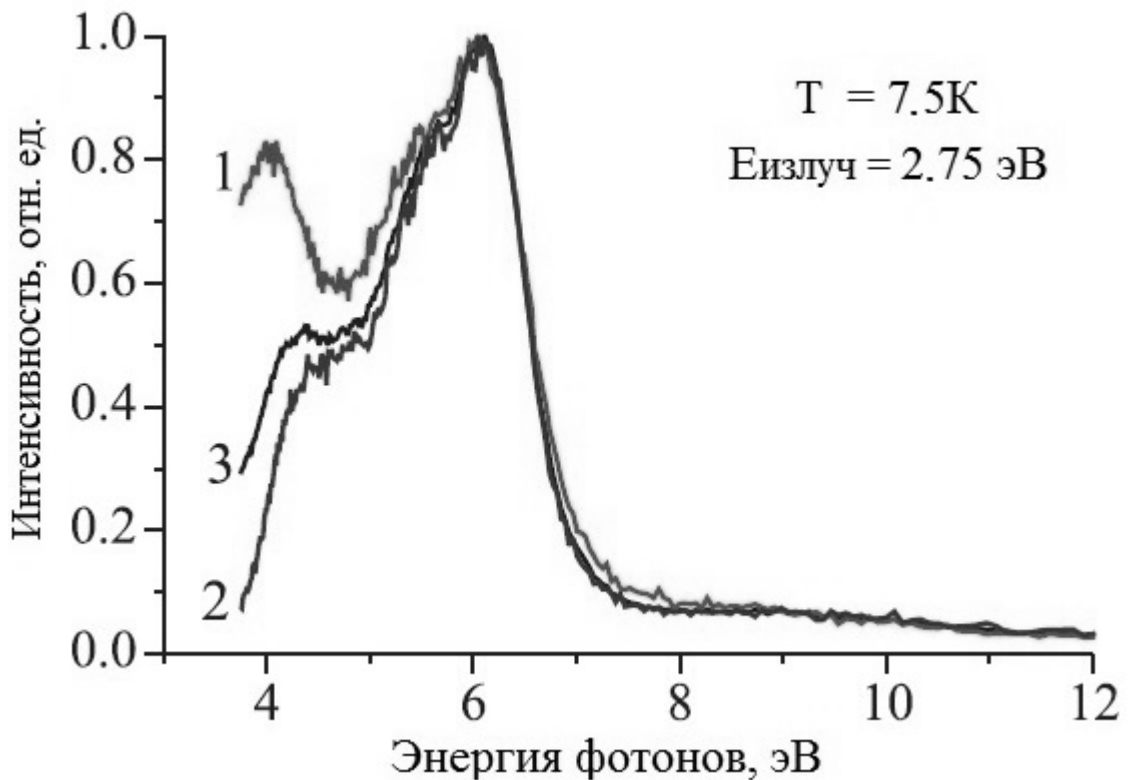


Рис. 4.2. Время-разрешенные спектры ВФЛ NiO: 1 – «быстрое» временное окно ($\delta t_1=0.6$ нс, $\Delta t_1=2.3$ нс); 2 – «медленное» временное окно ($\delta t_2=58$ нс, $\Delta t_2=14$ нс); 3 – время-интегрированный спектр

Кинетики затухания ФЛ показаны на рис. 4.3 для энергии возбуждения $E_{\text{возб}}=4.13$ эВ и различных энергий излучения. Кривые кинетик были аппроксимированы суммой двух экспонент и пьедесталом, описывающим медленную микросекундную кинетику затухания: $I(t) = y_0 + y_1 \exp(-t/\tau_1) + y_2 \exp(-t/\tau_2)$, где $\tau_1 = 3.4$ нс, $\tau_2 = 14.6$ нс, $y_0 = 0.11$ ($E_{\text{возб}}=4.13$ эВ, $E_{\text{излуч}}=2.8$ эВ); $\tau_1 = 2.3$ нс, $\tau_2 = 7.2$ нс, $y_0 = 0.003$ ($E_{\text{возб}}=4.13$ эВ, $E_{\text{излуч}}=3.44$ эВ); $\tau_1 = 2.3$ нс, $\tau_2 = 16.7$ нс, $y_0 = 0.006$ ($E_{\text{возб}}=5.9$ эВ, $E_{\text{излуч}}=2.8$ эВ).

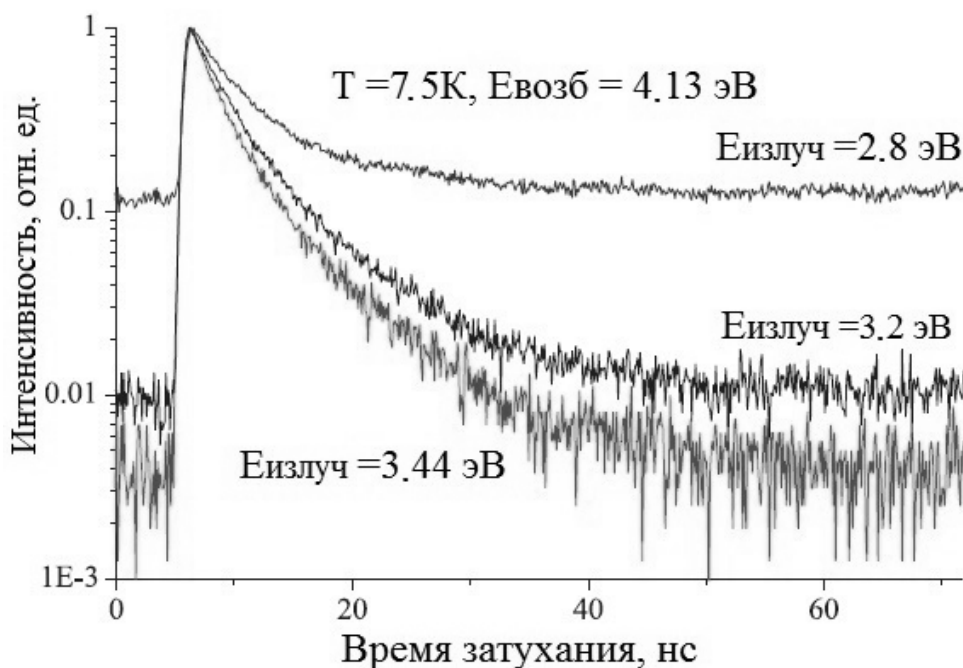


Рис. 4.3. Кинетики затухания фотолюминесценции NiO при энергии возбуждения в ВУФ-области

Для более четкого представления полученные данные сведены в таблицу (см. табл. 1.3).

Таблица 1.3. Параметры кинетик затухания ФЛ для образцов NiO

	$E_{\text{возб}}=4.13\text{эВ}, E_{\text{излуч}}=2.8\text{эВ}$	$E_{\text{возб}}=4.13\text{эВ}, E_{\text{излуч}}=3.44\text{эВ}$	$E_{\text{возб}}=5.9\text{эВ}, E_{\text{излуч}}=2.8\text{эВ}$
τ_1 , нс	3.4	2.3	2.3
τ_2 , нс	14.6	7.2	16.7
y_0	0.11	0.003	0.006

Таким образом, как время-разрешенные спектры ФЛ и ВФЛ, так и кинетики затухания ФЛ указывают на два процесса релаксации в NiO с характерными временами порядка единиц нс и десятков нс. Часть энергии люминесценции высвечивается в микро- или миллисекундном диапазоне.

4.2 Люминесценция твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением

Люминесцентные спектры твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при возбуждении ультрамягким рентгеновским (УМР) излучением, зарегистрированные в

«быстром» окне регистрации (открывающимся через 100 пс после импульса возбуждения), представлены на рис. 4.4. Видно, что УМР возбуждение выявило дублет очень узких линий I_1 и I_2 с временами затухания $\tau < 400$ пс. По нашим сведениям, такие полосы люминесценции не были зарегистрированы до сих пор ни в NiO, ни в других 3d-оксидах.

Явное различие между спектрами люминесценции при возбуждении ВУФ - и УМР может быть объяснено на основании различных глубин проникновения ВУФ- и УМР-квантов. УМР-возбуждение стимулирует объемную люминесценцию, отражающую фундаментальные свойства материала, тогда как

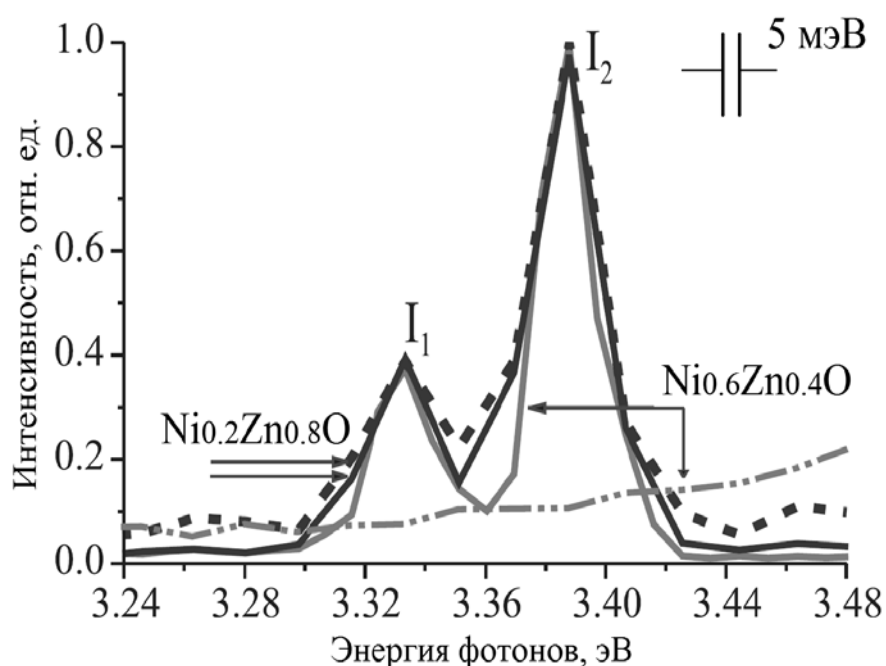


Рис. 4.4. Спектры люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в «быстром» временном окне ($\delta t_1=0.1$ нс, $\Delta t_1=5.7$ нс) при УМР-возбуждении. $E_{\text{возб}}=130$ эВ, $T=8$ К (сплошная линия); $E_{\text{возб}}=450$ эВ, $T=8$ К (штриховая линия); $E_{\text{возб}}=130$ эВ, $T=300$ К (штрихпунктирная линия)

ВУФ-возбуждение поглощается в тонком поверхностном слое, дефекты и искажения которого приводят к широкой неоднородной полосе люминесценции (см. рис. 4.1 в параграфе 4.1 настоящей работы).

Отметим, что новые полосы люминесценции регистрируются только при низкой температуре: измерения при комнатной температуре не выявили данных полос (см. рис. 4.4, штрихпунктирная линия).

4.3 Влияние температуры на люминесценцию твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Было предпринято исследование влияния температуры на линии I_1 и I_2 для выяснения природы этих линий. На рисунке 4.5 изображены спектры люминесценции твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ при температурах 8 К и 30 К.

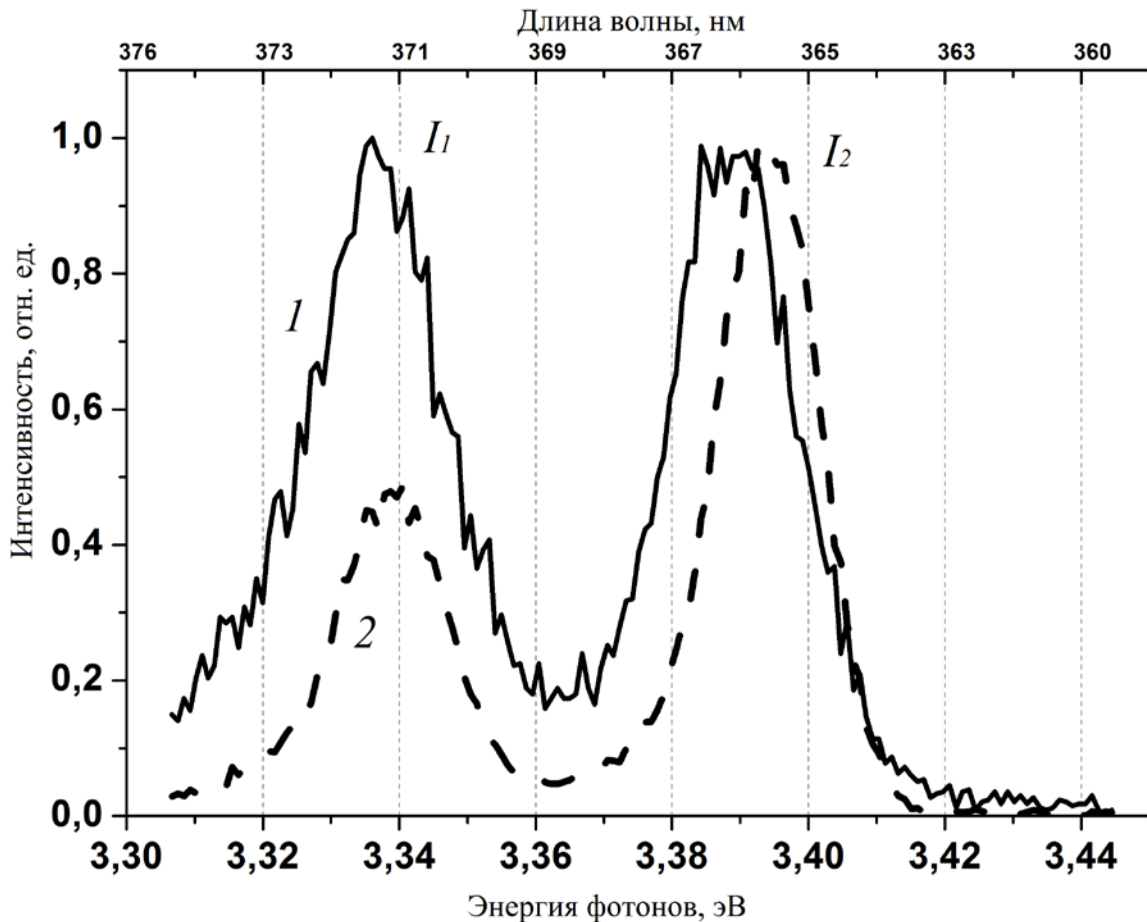


Рис. 4.5. Время-разрешенные спектры люминесценции твёрдого раствора $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ в «быстром» временном окне ($\delta t_1=0.1$ нс, $\Delta t_1=5.7$ нс) при температурах 30 К (сплошная кривая) и 8 К (штриховая кривая) с узкими линиями I_1 (3.34 эВ) и I_2 (3.39 эВ). Энергия возбуждения $E_{\text{возб}}=130$ эВ

Спектры содержат линии I_1 и I_2 . Отчётливо видно уширение линий с повышением температуры, причём линия I_1 уширяется сильнее, чем I_2 , меняется соотношение интенсивностей линий. Если при температуре 8 К интенсивность линии I_2 примерно вдвое больше интенсивности линии I_1 , то уже при температуре 30 К интенсивности обеих линий сравниваются и, кроме того, имеет место смещение пиков в сторону меньших энергий, особенно заметное для линии I_2 .

Конкретно для этой линии величина смещения составляет 7.5 мэВ или 0.35 мэВ/К, смещение линии I_1 значительно меньше. Интенсивность линии I_2 падает с повышением температуры, что косвенно проявляется на рис.4.5 в виде шумов на кривой 1. Таким образом, мы можем констатировать, что влияние температуры на линии I_1 и I_2 существенно различно.

На рис. 4.6 представлены температурная зависимость интенсивности линии I_2 в диапазоне 10–52 К и ее аппроксимация по известной формуле Мотта:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(E_{act} / kT)}, \quad (4.1)$$

где $E_{act} = 6.8 \pm 0.2$ мэВ – энергия активации тушения.

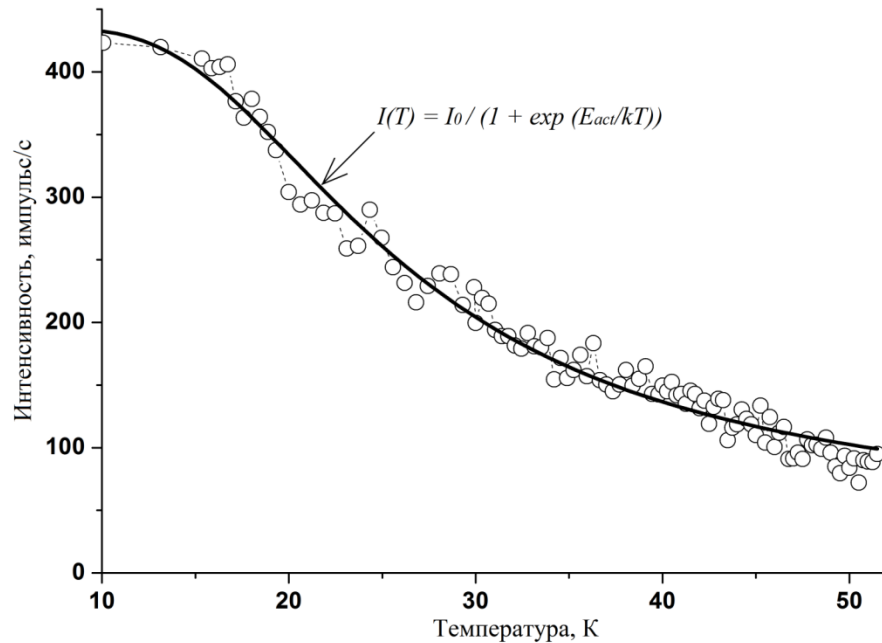


Рис. 4.6. Температурная зависимость интенсивности люминесценции для линии I_2 (кружки) и ее аппроксимация по формуле Мотта (сплошная линия)

На рис. 4.7 приведена кинетика затухания люминесценции линий I_1 и I_2 для температур 30 К и 8 К для разных составов $Ni_xZn_{1-x}O$. Спад интенсивностей этих линий происходит в диапазонах 10 нс и 1 нс соответственно. При температуре 7.5 К время затухания τ , рассчитанное методом свертки, для линии I_1 составляет не более 1.05 нс, а для линии I_2 τ не превышает 0.16 нс (это значение ограничено

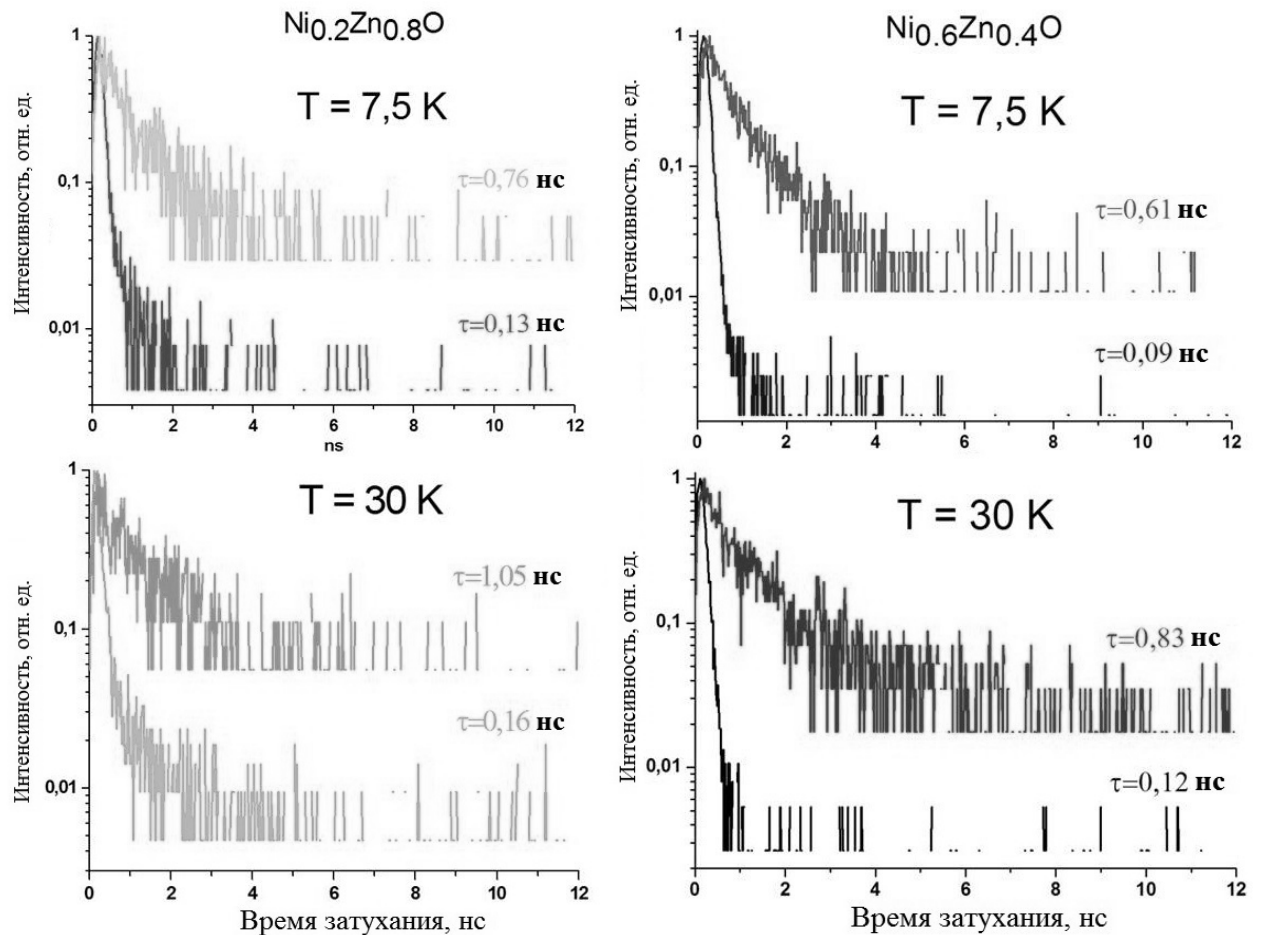


Рис. 4.7. Кинетики затухания люминесценции линий I_1 (1) и I_2 (2) при температурах 30 K и 7.5 K. Энергия возбуждения $E_{\text{возб}}=130 \text{ эВ}$

временным разрешением регистрирующей системы). Таким образом, можно констатировать, что линия I_2 меньше уширяется, сильнее смещается в сторону меньших энергий и сильнее ослабляется по сравнению с линией I_1 при повышении температуры. Кроме того, линия I_2 быстрее затухает со временем. Все эти обстоятельства позволяют считать, что линии I_1 и I_2 имеют разную физическую природу.

В наших работах [76, 87] обсуждались два варианта механизмов возникновения линий I_1 и I_2 – как результата излучательной рекомбинации p-d экситонов и d-d экситонов. Предварительно полагалось, что линии I_1 и I_2 обусловлены излучательной рекомбинацией d-d экситонов с переносом заряда. Экситоны, связанные с переносом заряда ранее исследовались для монокристаллов $\text{Al}_2\text{V}_{\text{VI}}$ с примесями переходных металлов 3d-типа [12], причём в

различных соединениях этого типа наблюдалось два вида примесных экситонов – донорные и акцепторные. Примеси 3d-типа могут создавать в соединениях $A_{II}B_{VI}$ глубокие уровни в запрещённой щели и при наличии внешних воздействий (например, под действием светового облучения $\hbar\omega$) возможен либо захват электрона из валентной зоны на примесный уровень, либо отдача электрона с примесного уровня в зону проводимости. При этом возникают возбуждённые образования, представляющие собой связанные друг с другом электрон на примесном уровне и дырку в валентной зоне (акцепторный экситон) или электрон в зоне проводимости и дырку на примесном уровне (донорный экситон). Такие процессы описываются следующими уравнениями:

$$d^n + \hbar\omega_a \rightarrow [d^{n+1}h] \text{ (для акцепторного экситона)} \quad (4.2)$$

$$d^n + \hbar\omega_d \rightarrow [d^{n-1}e] \text{ (для донорного экситона)} \quad (4.3)$$

Например, для примеси никеля (d^8 -конфигурация) уравнения (4.2) и (4.3) запишутся в следующем виде: $d^8 + \hbar\omega_a \rightarrow [d^9h]$ и $d^8 + \hbar\omega_d \rightarrow [d^7e]$. Эти переходы происходят при энергии кванта света меньше ширины запрещённой зоны.

Для соединения $ZnO:Ni$ с гексагональной симметрией полоса переноса заряда акцепторного типа наблюдается в спектре поглощения при энергии приблизительно 2.15 эВ. Весьма эффективным методом исследования примесных экситонов донорного и акцепторного типов оказался метод электропоглощения [12]. Этим методом было показано, что пики, соответствующие донорным и акцепторным примесным экситонам сильно зависят от температуры: они хорошо наблюдаются при температуре 4.2 К и практически исчезают при температуре 77 К.

Рассматриваемая в настоящей работе температурная зависимость линий I_1 и I_2 в спектре люминесценции $Ni_{0.6}Zn_{0.4}O$ очень напоминает температурные зависимости пиков донорных и акцепторных экситонов в соединениях $A_{II}B_{VI}$.

Поэтому мы имеем основание полагать, что линии I_1 и I_2 могут быть объяснены аннигиляцией p-d экситонов: $[d^9h] \rightarrow d^8 + \hbar\omega$.

Для 3d-примесей в спектрах фотолюминесценции донорные и акцепторные экситоны обычно не проявлялись. Это объясняется как результат безызлучательной рекомбинации акцепторного экситона за счёт эффекта Оже на примеси или дефекте [12]. В этом случае возникают возбуждённые состояния d^n -конфигурации. Исключение составляет ситуация с ZnO:Cu. В этом кристалле наблюдается интенсивная люминесценция за счёт излучательной аннигиляции акцепторного экситона меди $[d^{10}h]$, поскольку безызлучательное возбуждение d^9 -конфигурации иона Cu^{2+} практически нереалистично из-за большой разницы в энергии между состоянием акцепторного экситона $[d^{10}h]$ и возбуждённым состоянием $(d^9)^*$.

4.4 Исследования твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при варьировании энергии ультрамягкого рентгеновского излучения

Далее были исследованы спектры РЛ в области линий I_1 и I_2 разных составов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при разных энергиях возбуждающих фотонов в области края поглощения кристаллообразующих атомов, рассмотрены предполагаемые механизмы релаксации носителей заряда и их излучательной рекомбинации. На основании представленных ниже экспериментальных данных мы получили дополнительные основания считать, что узкие линии I_1 и I_2 обусловлены излучательной рекомбинацией экситонов разного типа в тернарных составах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

На рис. 4.8 представлены спектры РЛ в области края фундаментального поглощения при возбуждении рентгеновскими фотонами с энергиями 130 эВ и 850 эВ. Данные энергии практически соответствуют возбуждению в области основных уровней кристаллообразующих атомов Zn и Ni. Как представляется, при этом возбуждении образуется электрон в зоне проводимости и дырка на основном уровне. В нашем случае энергия возбуждения $E_{\text{возб}} = 130$ эВ соответствует возбуж-

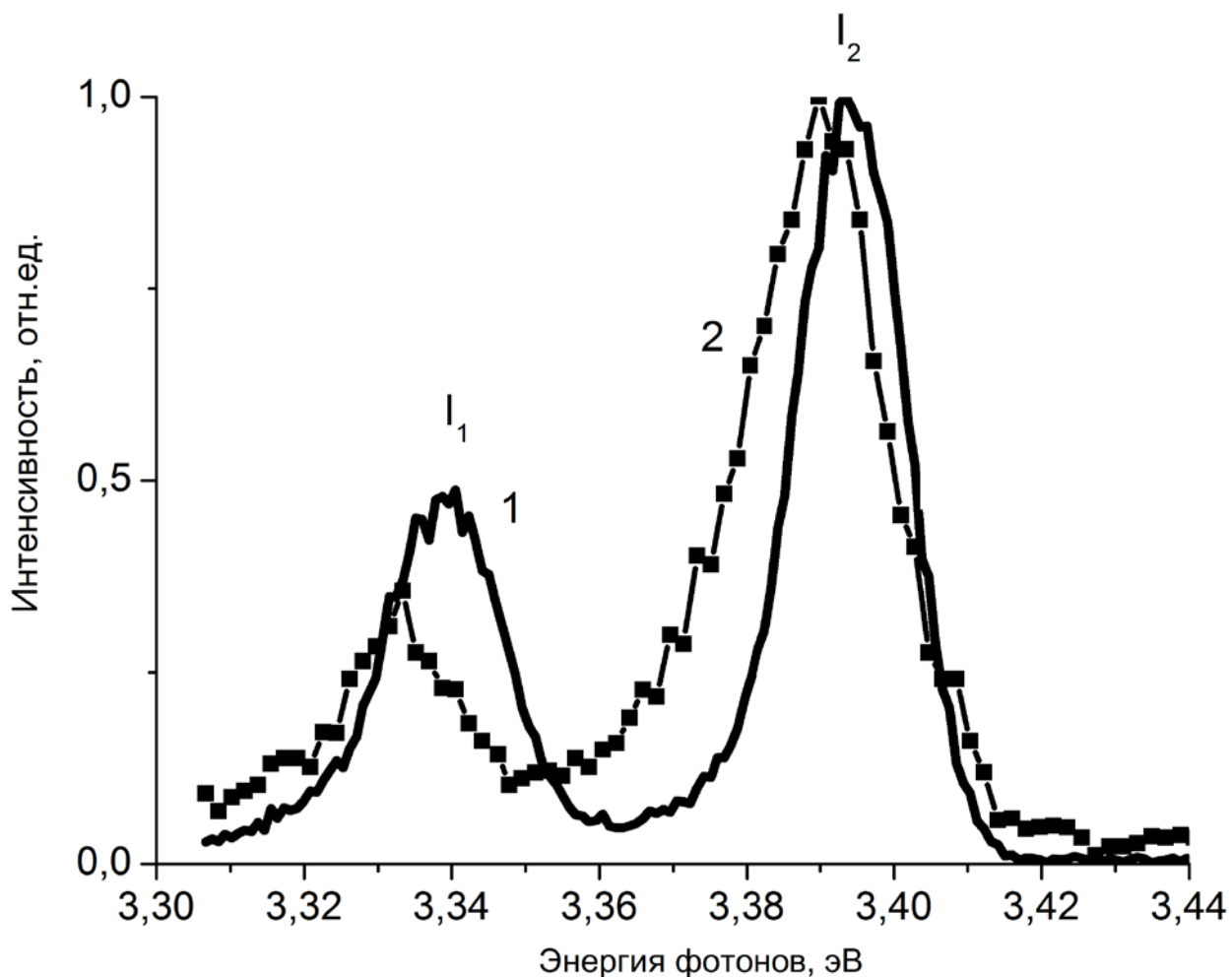


Рис.4.8. Спектр люминесценции твердого раствора $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ в «быстром» временном окне ($\delta t_1=0.1$ нс, $\Delta t_1=5.7$ нс) при УМР-возбуждении с энергиями 130 эВ (1) и 850 эВ (2) при $T = 8\text{K}$

дению M_13s -состояния Zn (энергия связи электрона – 139.8 эВ), а 850 эВ соответствует возбуждению $L_{32p_{3/2}}$ состояния Ni (энергия связи электрона – 852.7 эВ). Далее, в результате рентгеновской флюоресценции или Оже процесса дырка подымается в валентную зону. В итоге образуется дырка на потолке валентной зоны и электрон, релаксировавший на дно зоны проводимости. Далее возможно рассматривать процессы либо излучательной рекомбинации электрона и дырки, либо наблюдения люминесценции за счёт излучательной аннигиляции связанной кулоновским взаимодействием электронно-дырочной пары, то есть экситона с переносом заряда.

Глубина проникновения возбуждающего синхротронного излучения в NiO

при $E_{\text{возб}} = 130$ эВ оценивается в 0.02 мкм, в то время как при энергии $E_{\text{возб}} = 850$ эВ глубина проникновения возбуждающего излучения значительно возрастает и составляет 0.43 мкм [93]. Таким образом, селективное возбуждение позволяет варьировать соотношение излучательных рекомбинационных процессов и безызлучательных приповерхностных потерь энергии зонных носителей заряда. Тем самым появляется возможность исследовать форму линий излучения экситонов, образовавшихся дальше от поверхности, где дефектов меньше. Отметим, что интенсивность линии I_2 увеличивается по сравнению с линией I_1 и обе линии становятся ассиметричными. Особенно асимметрия заметна для линии I_1 . Каждая из этих линий содержит вторую неразрешенную компоненту. Энергия возбуждения $E_{\text{возб}} = 130$ эВ была использована и для получения спектра люминесценции NiO. Здесь отсутствуют атомы цинка, поэтому энергия 130 эВ не является резонансной. Соответственно, интенсивность люминесценции гораздо ниже, поэтому спектр люминесценции получился неоднозначным и мы не приводим его в этой работе. При оптическом междузонном возбуждении твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ электронно-дырочные пары возникают на расстоянии приблизительно 0.02 мкм (если считать $\alpha d = 1$, $\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) от поверхности [77]. Дефектность в этой области велика и образование экситонов невозможно. Поэтому в спектрах фотолюминесценции при оптическом возбуждении линии I_1 и I_2 не наблюдаются (см. рис. 4.1, параграф 4.1 настоящей работы).

На рис. 4.9 представлена кинетика затухания люминесценции линий I_1 и I_2 при возбуждении фотонами с энергией $E_{\text{возб}} = 130$ эВ и линии I_2 при $E_{\text{возб}} = 850$ эВ. Кинетику затухания линии I_1 при возбуждении фотонами $E_{\text{возб}} = 850$ эВ не удалось зарегистрировать из-за недостаточной интенсивности.

Кинетика линии I_2 при возбуждении $E_{\text{возб}} = 130$ эВ имеет время затухания $\tau = 0.09$ нс, а при $E_{\text{возб}} = 850$ эВ $\tau = 0.13$ нс (расчет проведен методом свертки). Тем самым наблюдается увеличение времени затухания, что вполне объяснимо. При возбуждении в области остовных уровней обычно наблюдается укорочение кинетики затухания, так как растет плотность возбуждения. При использовании ультрамягкого рентгеновского излучения, такую ситуацию можно промоделиро-

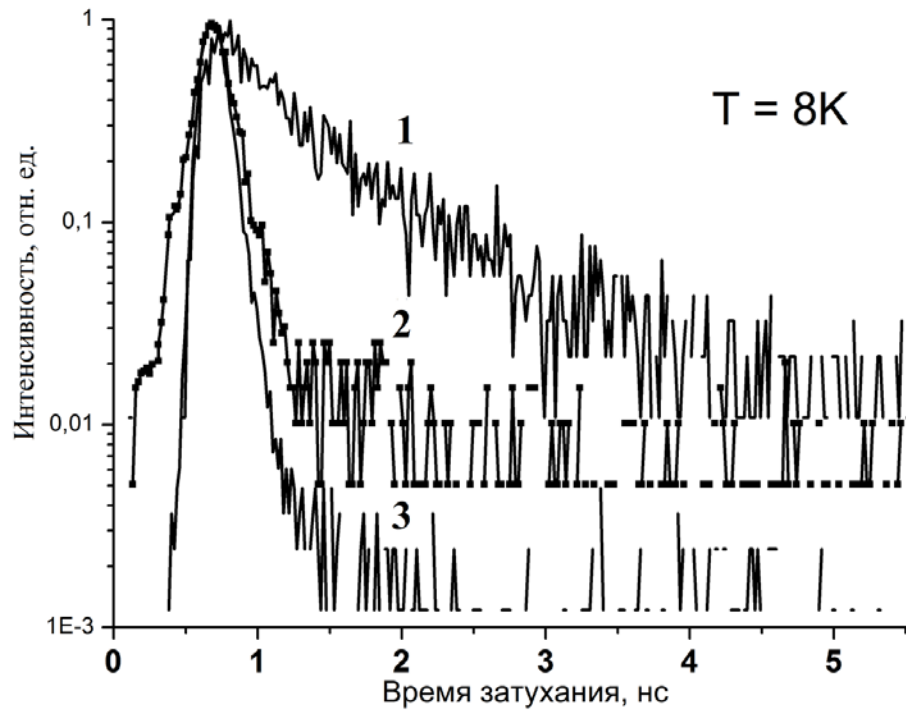


Рис. 4.9. Кинетики затухания ФЛ для твердого раствора $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ при возбуждении УМР-излучением с энергией 130 эВ (1,3) и 850 эВ (2), $E_{\text{излуч}} = 3.34$ эВ (1) и 3.39 эВ (2,3)

вать экспериментально, изменяя энергию возбуждения $E_{\text{возб}}$. Это и было реализовано.

Кинетика затухания линии I_1 при энергии возбуждения $E_{\text{возб}} = 130$ эВ гораздо медленнее ($\tau \sim 0.6$ нс), чем кинетика линии I_2 . При энергии возбуждения $E_{\text{возб}} = 850$ эВ линия I_1 практически не наблюдается. Все это подтверждает предположение о разной природе формирования линий I_1 и I_2 . Скорость релаксации основной дырки к потолку валентной зоны оценивается значительно менее 10^{-12} с (см. рис.1.6. в части 1.10 настоящей работы). Полученная нами кинетика затухания люминесценции с временами наносекундного диапазона позволяет предполагать либо излучательную рекомбинацию термализованной дырки на потолке валентной зоны и электрона на дне зоны проводимости, либо наблюдение люминесценции за счёт излучательной аннигиляции p-d экситона с переносом заряда. Первый вариант люминесценции предполагает, что происходит излучательная рекомбинация электрона, локализованного на дне зоны проводимости, формируемой d^9 -состояниями никеля, и дырки в вершине

валентной зоны, формируемой 2p-состояниями кислорода. Вторым вариантом излучательной аннигиляции кажется нам более вероятным, а именно аннигиляция возбужденных образований, представляющих собой связанные друг с другом электрон в зоне проводимости на ионе никеля Ni^+ (d^9 конфигурация) и дырку на водородоподобной орбите в валентной зоне (акцепторный экситон $[d^9 * h]$). Предположение о p-d экситоне подкрепляется следующими соображениями. Излучательная рекомбинация электрона, локализованного на дне зоны проводимости, и дырки в вершине валентной зоны будет сопровождаться испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = E_g$, что может повлечь дальнейшее самопоглощение испущенного фотона кристаллом. Электрон и дырка, связанные в p-d экситон, понижают энергию излучательной аннигиляции за счет собственной энергии связи дырки ϵ_h и рекомбинируют с испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = E_g - \epsilon_h$. Оценка ширины запрещенной зоны для кристалла NiO проведена в главе 3 настоящей работы, $E_g \approx 3.7 \text{ eV}$. Таким образом, наблюдаемая люминесценция узких линий происходит с уровней, расположенных в запрещенной щели исследуемого материала. Кроме того, температурная зависимость интенсивностей линий I_1 и I_2 в диапазоне 10–52 К хорошо аппроксимируется формулой Мотта, что схоже с температурными зависимостями пиков донорных и акцепторных экситонов в соединениях $A_{II}B_{VI}$ [12]. Все это позволяет говорить о предпочтении второго варианта излучательной аннигиляции. Кроме того, зона проводимости в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ формируется двумя типами состояний: d- и s-состояниями [14].

Исходя из экспериментальных данных, дублет узких линий I_1 и I_2 низкотемпературной сверхбыстрой люминесценции в области энергий 3.31–3.42 эВ с разными постоянными времени затухания наносекундного диапазона и различной температурной зависимостью является результатом излучательной рекомбинации экситонов разного типа. Линия I_2 является экситоном с p-d переносом заряда, представляющим собой связанные друг с другом электрон в зоне проводимости на ионе никеля Ni^+ (d^9 конфигурация) и дырку на водородоподобной орбите. Линия I_1 может быть объяснена как

излучательная рекомбинация (s-p) экситона Ваннье-Мотта, в котором электрон происходит из s состояний иона цинка, а дырка – из p состояний иона кислорода, что подтверждается теоретическими расчетами энергетических состояний зоны проводимости в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [14].

Таким образом, сформулируем 3 и 4 защищаемые положения диссертации:

3. В твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ с кубической симметрией узкие линии I_1 (энергия 3.34 эВ) и I_2 (энергия 3.39 эВ) в спектрах низкотемпературной люминесценции, возбуждаемой синхротронным излучением, представляют собой результат излучательной рекомбинации экситонов разного типа: s-p экситона Ваннье-Мотта и p-d экситона с переносом заряда.
4. Энергия запрещенной зоны в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ не зависит от состава в диапазоне $x = (0.2-0.8)$, что подтверждается отсутствием сдвига экситонных линий I_1 и I_2 в спектрах люминесценции при возбуждении синхротронным излучением.

4.5 Обсуждение результатов и выводы по главе 4

В настоящей главе были представлены результаты экспериментальных время-разрешенных исследований спектров люминесценции, возбуждения твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ под действием синхротронного излучения, проанализированы механизмы возбуждений и возможные каналы релаксации состояний с переносом заряда.

На основе проведенного исследования могут быть сформулированы следующие выводы и заключения:

1. В твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ дублет узких линий I_1 и I_2 низкотемпературной люминесценции в области энергий 3.31–3.42 эВ с постоянными времени затухания наносекундного диапазона является результатом излучательной рекомбинации экситонов. Линия I_2 трактуется нами как

проявление p-d экситона с переносом заряда $\{d^9h\}$, тогда как линия I_1 – экситон Ванье-Мотта s-p типа.

2. Энергия запрещенной зоны в твердом растворе $Ni_xZn_{1-x}O$ не зависит от концентрации ионов Zn в диапазоне концентраций $x = (0.2-0.8)$. Данное положение подтверждается экспериментально как отсутствие сдвига линий I_1 и I_2 в спектрах фотолюминесценции при возбуждении высокоинтенсивным синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона. Теоретическое обоснование экспериментального результата было предложено в работах [13] и [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в настоящей работе исследований с применением методов люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов впервые были получены данные об особенностях релаксации электронных возбуждений, экситонных состояниях, уточнены представления об электронной структуре кристаллов NiO, твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Результаты работы имеют как фундаментальное, так и практическое значение. Совокупность полученных результатов в области спектроскопии состояний с переносом заряда и в экситонной спектроскопии является важным вкладом в развитие физики конденсированного состояния.

Основные выводы по проведенной работе состоят в следующем:

1. В спектрах возбуждения фотолюминесценции твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ обнаружены регулярные колебательные повторения, отражающие взаимодействие продольных оптических фононов с p - d экситонами. На основе данного эксперимента дана оценка спин-орбитального расщепления валентной зоны – 25 мэВ.
2. Предложен новый вариант идентификации типа переноса заряда по наблюдению взаимодействия p - d экситонов с фононами в спектре ВФЛ. Обнаруженное совпадение спин-орбитального расщепления валентной зоны MgO и расщепления LO-повторений позволяет говорить об идентификации электронного перехода как происходящего из валентной зоны на d -примесь с образованием (d^9+h) -состояния, нежели происходящего с d -примеси в зону проводимости.
3. Из спектров ФЛ и ВФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ экспериментально показано, что при понижении температуры интенсивность процессов переноса заряда усиливается. Надежным экспериментальным результатом

является более сильное проявление возбуждения внутрицентральной люминесценции через процесс переноса заряда при понижении температуры. Предложено объяснение на основе рассмотрения механизма Оже-эффекта на примесном d -центре.

4. Показано, что спектры возбуждения ФЛ в области края фундаментального поглощения оксида NiO и в области края p - d полосы переноса заряда твёрдого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.008$) совпадают. Это свидетельствует, что край фундаментального поглощения в NiO формируется p - d переходами с переносом заряда. На основе сравнения полученных экспериментальных данных для твёрдого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c=0.008$) с малой концентрацией никеля и известных спектров кристаллов NiO сделан вывод о том, что спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры поглощения кристаллов NiO в области энергий 3.5–6.5 эВ формируются исключительно междузонными p - d переходами с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$.
5. Анализ спектров люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в области длинноволнового края фундаментального поглощения при возбуждении рентгеновскими фотонами с энергиями 130 эВ и 850 эВ, соответствующих возбуждению в области основных уровней кристаллообразующих атомов Zn и Ni, позволяет говорить о наблюдении люминесценции за счёт излучательной аннигиляции p - d экситона с переносом заряда $\{d^9h\}$ (линия I_2) и s - p экситона типа Ванье-Мотта (линия I_1). Они проявляются в виде узких полос в области длинноволнового края фундаментального поглощения и имеют кинетику затухания наносекундного диапазона. При температурах выше 60 К происходит температурное тушение этой ФЛ с последующей передачей энергии центрам тушения или безызлучательной аннигиляцией за счёт эффекта Оже на ионах Ni^{2+} .
6. Методами ФЛ спектроскопии с временным разрешением установлено, что энергия запрещенной зоны в твердом растворе $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ не зависит от концентрации ионов Zn в диапазоне концентраций $x = (0.2-0.8)$. Данный вывод основан на экспериментальном исследовании положений линий I_1 и I_2

в спектрах время-разрешенной люминесценции при возбуждении синхротронным излучением ультрамягкого рентгеновского диапазона. Подчеркнем, что это является аномальным поведением для твердых растворов группы $A_{II}B_{VI}$, где обычно наблюдается изменение энергии запрещенной зоны при изменении концентрации примесных ионов.

Развитием исследуемой темы видятся несколько перспективных направлений:

1. Зарегистрировать чувствительным модуляционным методом электропоглощения экситонные линии $[d^9e]$ на краю фундаментального поглощения NiO для получения информации о краях разрешенных зон.
2. Зарегистрировать две ZPL (головные линии) акцепторного экситона в спектре ВФЛ MgO:Ni. Провести поиск переходов с переносом заряда с донорного уровня Ni в зону проводимости в MgO:Ni (переход d^8 – зона проводимости) по наблюдению донорного экситона $[d^7+e]$.
3. Исследовать переходы с переносом заряда в MgO, легированном другими 3d-примесями (Cu, Co, Fe, Mn) по наблюдению донорных и акцепторных экситонов этих примесей для лучшего понимания структуры уровней.
4. В коллаборации со специалистами-химиками проработать возможность использования переходов с переносом заряда для фотохимии, а именно – фотокатализа.

Все эти измерения нацелены на получение новой экспериментальной информации о сильнокоррелированных соединениях и улучшении понимания экситонных состояний в физике твердого тела.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВУФ – вакуумный ультрафиолет

ВФЛ – возбуждение фотолюминесценции

ИК – инфракрасный

РЛ – рентгенолюминесценция

СИ – синхротронное излучение

УМР – ультрамягкий рентген

УФ – ультрафиолет

ФВ – фотовозбуждение

ФЛ – фотолюминесценция

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель

ЭВ – экситонное возбуждение

ЭДП – электронно-дырочная пара

BIS – Bremsstrahlung isochromat spectroscopy – изохроматическая спектроскопия тормозного излучения

CCD – charge-coupled device – прибор с зарядовой связью

FWHM –full width at half maximum – полная ширина на уровне полувысоты

LO – фононы –longitudinal optical – оптические продольные фононы

RIXS – resonant inelastic X-ray scattering – резонансное неупругое рассеяние рентгеновских лучей

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ZPL – zero phonon line – бесфононная линия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, D.-W. Reversible resistance switching behaviors of Pt/NiO/Pt structures / D.-W. Kim, B. H. Park, R. Jung and S. Seo // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – V.46. – p.5205.
2. Seo, S. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films / S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J. S. Kim, J. S. Choi and B. H. Park // Applied Physics Letters. – 2004. – V.85. – p.5655.
3. Ohta, H. UV-detector based on p-n heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO / H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono // Thin Solid Films. – 2003. – V.445. – p.317.
4. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова. – Тамбов: Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – с. 3-7.
5. Brandow, B.H. Electronic structure of Mott insulators / B.H. Brandow // Advances in Physics. – 1977. – V.26. – p.651.
6. Hufner, S. Electronic structure of NiO and related 3d-transition metal compounds / S. Hufner // Advances in Physics. – 1994. – V. 43. – p. 183.
7. Zaanen, J. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds / J. Zaanen, G.A. Sawatsky and J.W. Allen // Phys.Rev. Lett. – 1985. – V.55. – p. 418.
8. Феофилов, П.П. Спектроскопия кристаллов: монография / П.П. Феофилов. – Ленинград: Наука, 1978. – с. 3-6.
9. Robbins, D. J. The effects of core structure on radiative and non-radiative recombinations at metal ion substituents in semiconductors and phosphors / D. J. Robbins and P. J. Dean // Advances in Physics. – 1978. – V.27. – p. 499.
10. Diaz-Guerra, C. Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy of NiO / C. Díaz-Guerra, A. Remon, J. A. García, J. Piqueras // Phys. Stat. Solidi A. – 1997. – V. 163. – p. 497.

11. Mochizuki, S. Intrinsic and defect-related luminescence of NiO / S. Mochizuki and T. Saito // *Physica B*. – 2009. – V.404. – p. 4850.
12. Sokolov, V.I. Hydrogen-like excitations of 3d transition-element impurities in semiconductors / V.I. Sokolov // *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* – 1994. – V.28. – p. 545.
13. Babanov, Yu. Interatomic distances for overlapping shells in disordered systems: model-less approach / Yu. Babanov, D. Ponomarev, Yu. Salamatov // *J. of Physics: Conference Series*. – 2013. – V.430. – p. 012118.
14. Korotin, M. A. The coherent potential approximation for strongly correlated systems: electronic structure and magnetic properties of NiO–ZnO solid solutions / M. A. Korotin, Z. V. Pchelkina, N. A. Skorikov, E. Z. Kurmaev and V. I. Anisimov // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 2014. – V.26. – p. 115501.
15. Каминский, А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. – М.:Наука, 1975. – 256 с.
16. Кринчик, Г.С. Проблемы магнетизма / Г.С. Кринчик. – М.:Н., 1972. – 281 с.
17. Марфунин, А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – М.:Недра, 1975. – 328 с.
18. Лазарев, В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. – М.:Наука, 1983. – 239 с.
19. Мень, А.Н. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. – Л.: Наука, 1973. – 224 с.
20. Вайнштейн, Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
21. Георгобиани, А.Н. Физика соединений АПВVI / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкман. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
22. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.
23. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знатокова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
24. Воробьев, Ю.П. Расчет и прогнозирование свойств оксидов / Ю.П. Воробьев, А.Н. Мень, В.Б. Фетисов. – М.: Наука, 1983. – 288 с.

25. Baranov, A.N. Synthesis of rock-salt MeO–ZnO solid solution (Me = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺) at high pressure and at high temperature / A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevich, V.A. Tafeenko, D. Trots, V.L. Solozhenko // High Pressure Research. – 2008. – V.28. – p.515.
26. Avram, N.M. Optical properties of 3d-ions in crystals / N.M. Avram, M.G. Brik. – Springer, 2013. – 268 p.
27. Kuck, S. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers / S.Kuck // Applied Physics B. – 2001. – V. 72. – p.515.
28. Zannoni, E. Vibrational properties of Ca₃Sc₂Ge₃O₁₂, a garnet host crystal for laser applications / E. Zannoni, E. Cavalli, A. Toncelli, M. Tonelli, M. Bettinelli // J. Phys.: Condensed Matter. – 2000. – V. 12. – p.4665.
29. Volkov, V.V. Carrier recombination in clusters of NiO / V.V. Volkov, Z.L. Wang, and B.S. Zou // Chem. Phys. Letters. – 2001. – V.337. – p. 117.
30. Kuzmin, A. Origin of visible photoluminescence in NiO and Ni_cMg_{1-c}O single-crystals / A. Kuzmin, N. Mironova-Ulmane, S. Ronchin // Proceedings of SPIE. – 2003. – V. 5122. – p.61.
31. Magnuson, M. Resonant soft x-ray Raman scattering of NiO / M. Magnuson, S.M. Butorin, A. Agui, and J. Nordgren // J. Phys.: Cond. Matter. – 2002. – V.14. – p.3669.
32. Moskvina, A.S. Optical spectroscopy of charge transfer transitions in multiferroic manganites, ferrites, and related insulators / A.S. Moskvina, R.V. Pisarev // Low Temperature Physics. – 2010. – V.36. – p.489.
33. Ksendzov, M.A. and Drabkin, I.A. // Soviet Physics of Solid State. – 1965. – V.7. – p.1519.
34. Sawatsky, G.A. Magnitude and origin of the band gap in NiO / G.A. Sawatsky and J.W. Allen // Phys. Rev. Letters. – 1984. – V.53. – p.2339.
35. Zhang, Z. NiO films consisting of vertically aligned cone-shaped NiO rods / Z. Zhang, Y. Zhao, M. Zhu // Appl. Phys. Letters. – 2006. – V.88. – p.033101.
36. Lin, Y. Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties / Y. Lin, T. Xie, B. Cheng, B. Geng, L. Zhang // Chem. Phys. Letters. – 2003. – V.380. – p. 521.

37. Ohta, H. Fabrication and photoresponse of a pn -heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p- NiO and n- ZnO / H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara et al. // Appl. Phys. Letters. – 2003. – V.83. – p.1029.
38. Ma, M.J. Orientation dependent band alignment for p-NiO/n-ZnO heterojunctions / M. J. Ma, B. Lu, T. T. Zhou, Z. Z. Ye, J. G. Lu, and X. H. Pan // Appl. Phys. Letters. – 2013. – V.113. – p.163704.
39. Pedrini, C. Electronic processes in rare earth activated wide gap materials / C. Pedrini // Phys. Stat. Solidi A. – 2005. – V. 202. – p. 185.
40. Gyrdasova, O.I. Synthesis, microstructure, and native defects of photoactive $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ solid solutions ($0 \leq x \leq 0.1$) with tubular aggregates / O.I. Gyrdasova, V.N. Krasil'nikov, M.A. Melkozerova, et al. // Doklady Chemistry. – 2011.– V.447. – p.258.
41. Melkozerova, M.A. Effect of doping with 3d elements (Co,Ni, Cu) on the intrinsic defect structure and photocatalytic properties of nanostructured ZnO with tubular morphology of aggregates / M.A. Melkozerova, V.N. Krasil'nikov, O.I. Gyrdasova, et al. // Phys. Solid State. – 2013. – V.55. – p. 2340.
42. Зегря, Г.Г. Механизм увеличения интенсивности f-f-люминесценции в полупроводниках / Г.Г. Зегря, В.Ф. Мастеров // Физика и техника полупроводников. – 1995. – Т. 10. – с. 1893.
43. Fromme, B. d-d excitations in transition-metal oxides / B. Fromme. – Springer, 2001. – 145 p.
44. Takahashi, M. Local approach to electronic excitations in MnO, FeO, CoO, and NiO / M. Takahashi and J. Igarashi // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – p.13566.
45. Bredow, T. Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO / T. Bredow and A.R. Gerson // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – p.5194.
46. Pattanayak, J. On the temperature dependence of the optical absorption edge in NiO / J. Pattanayak, K. D. Becker // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – V. 188. – p. 833.
47. Powell, R. J. Optical properties of NiO and CoO / R. J. Powell and W. E. Spicer // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – p.2182.
48. Newman, R. Optical properties of nickel oxide / R. Newman, R.M. Chrenko // Physical Review. – 1959. – V. 114. – p. 1507.

49. Duda, L.-C. Resonant inelastic X-ray scattering at the oxygen K resonance of NiO: nonlocal charge transfer and double-singlet excitations / L.-C. Duda, T. Schmitt, M. Magnuson, J. Forsberg, A. Olsson, J. Nordgren, K. Okada, and A. Kotani // *Phys. Rev. Letters*. – 2006. – V.96. – p.067402.
50. Larson, B.C. Nonresonant inelastic X-ray scattering and energy-resolved wannier function investigation of d–d excitations in NiO and CoO / B. C. Larson, Wei Ku, J. Z. Tischler, Chi-Cheng Lee, O. D. Restrepo, A. G. Eguiluz, P. Zschack, and K. D. Finkelstein // *Phys. Rev. Letters*. – 2007. – V.99. – p.026401.
51. Mertins, H.-Ch. Excitation of luminescence of Mn^{2+} in ZnS and ZnSe by synchrotron radiation / H.-Ch. Mertins, S. Katholy, H.-E. Gumlich, Ch. Jung // *Phys. Stat. Solidi A*. – 1992. – V. 130. – p. K201.
52. Шаблаев, С.И. Гигантское нелинейное поглощение в антиферромагнетике NiO / С.И. Шаблаев, Р.В. Писарев // *Физика тверд. тела*. – 2003. – Т.45. – с. 1660.
53. Синхротронное излучение в спектроскопии : учебное пособие для студентов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова / В.В. Михайлин. - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 160 с.
54. Нокс, Р. Теория экситонов / Р. Нокс. – М: Мир, 1966. – 220 с.
55. Соколов, П.С. Синтез кубической модификации оксида цинка и твердых растворов на её основе при высоких давлениях и температурах : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.21, 02.00.01 / Соколов Петр Сергеевич. - М., 2010. - 24 с.
56. Kuzmin, A. Composition dependence of the lattice parameter in solid solutions / A. Kuzmin and N. Mironova // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 1998. – V.10. – p. 7937.
57. Физика твердого тела : лабораторный практикум: учебное пособие для студентов физико-технического факультета УГТУ-УПИ / В.А. Пустоваров. - Екатеринбург.: УГТУ-УПИ, 2009. – 63 с.
58. Moller, T. Time resolved spectroscopy with synchrotron radiation in the vacuum ultraviolet / T. Moller, G. Zimmerer // *Physica Scripta*. – 1987. – V. 17. – p.177.
59. Zimmerer, G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // *Radiation Measur.* – 2007. – V. 42. – p.859.

60. Kikoin, K.A. Transition metal impurities in semiconductors. Electronic structure and physical properties / K.A. Kikoin and V.N. Fleurov. – World Scientific: Singapore, 1994. – 360 p.
61. Sokolov, V.I. Low-energy charge transfer excitations in NiO / V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, A.E. Yermakov, M.A. Uimin, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov and A.S. Moskvina // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. – 2012. – V. 38. – p. 012007.
62. Чурманов, В.Н. Переходы с переносом заряда в нанокристаллах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ / В.Н. Чурманов, В.А. Пустоваров, Н.Б. Груздев, Н.А. Миронова-Ульмане, В.И. Соколов // Известия ВУЗов: Физика. – 2014. – Т. 12/3. – с. 213.
63. Churmanov, V.N. Low-temperature photoluminescence in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ nanocrystals / V.N. Churmanov, N.B. Gruzdev, V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.Yu. Ivanov, N. Mironova-Ulmane // Low Temperature Physics. – 2015. – V. 41. – p. 233.
64. Sokolov, V.I. Luminescence and optical spectroscopy of charge transfer processes in solid solutions $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ and $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, N.B. Gruzdev, M.A. Uimin, I.V. Byzov, A.V. Druzhinin, N.A. Mironova-Ulmane // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 169 B. – p. 641.
65. Чурманов В.Н. Спектроскопия состояний с переносом заряда в $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ / В.Н. Чурманов, В.И. Соколов, В.А. Пустоваров, Н.Б. Груздев, Н. Миронова-Ульмане // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – с. 527.
66. Blazey, K.W. 2p-3d charge transfer in transition metal oxides / K.W. Blazey // Physica B. – 1977. – V.89. – p.47.
67. Noras, J. M. Photoionisation of nickel in ZnS and ZnSe / J. M. Noras and J. W. Allen // Journal of Physics C: Solid State Phys. – 1980. – V. 13. – p. 3511.
68. Dingle, R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide / R. Dingle // Phys. Rev. Letters. – 1969. – V.23. – p.579.
69. Bishop, S. G. Evidence for exciton binding at Ni impurity sites in ZnSe / S. G. Bishop, D. J. Robbins, P. J. Dean // Solid State Communications. – 1980. – V. 33 – p. 119.

70. Sokolov, V.I. Two types of excitons bound with Ni in ZnSe and ZnS / V.I. Sokolov, T.P.Surkova, V.V.Chernyaev // *Physica Status Solidi (b)* – 1982. – V. 114 – p. K195.
71. Sokolov, V.I. The discovering of tunneling annihilation of donor exciton in CdS:Ni / V.I. Sokolov, A.N.Mamedov // *JETP Letters*– 1986. – V.43. – p.237.
72. Sokolov, V.I. Experimental and theoretical studies of lattice distortions caused by charged 3 d impurities in II–IV semiconductors / V. I. Sokolov, N. B. Gruzdev, E. A. Shirokov, V. N. Starovoitova, A. V. Sokolov, A. N. Kislov, and I. A. Nekrasov // *Physics of the Solid State*. – 2002. – V.44. – p.1526.
73. Whited, R.C. Exciton spectra of CaO and MgO / R. C. Whited and W. C. Walker // *Phys. Rev. Letters*. – 1969. – V.22. – p.1428.
74. Feldbach, E. Excitons and edge luminescence in MgO / E.Feldbach, I. Kuusmann, G. Zimmerer // *Journal of Luminescence*. – 1981. – V. 24 – p. 433.
75. Миронова, Н.А. Радиационные дефекты и ионы металлов группы железа в оксидах / Н.А. Миронова, У.А. Улманис. – Рига: Зинатне, 1988. – 204 с.
76. Sokolov, V.I. Unusual X-ray excited luminescence spectra of NiO suggestive of a self-trapping of the d-d charge transfer exciton / V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov, A.S. Moskvina // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 86. – p. 115128.
77. Sokolov, V.I. Fundamental absorption edge of NiO nanocrystals / V.I. Sokolov, A.V. Druzhinin, G.A. Kim, N.B. Gruzdev, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, I.V. Byzov, N.N. Shchegoleva, T.E. Kurennykh // *Physica B*. — 2013. — V. 430. — p. 1.
78. Mironova-Ulmane, N. Crystal field calculations of energy levels of the Ni²⁺ ions in MgO / N. Mironova-Ulmane, M.G. Brik, I. Sildos // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 135– p. 74.
79. Кругляк, Ю.А. Зонная структура MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда U / Ю.А. Кругляк, А.В. Глушков, Н.Е. Кругляк // *Вісник Одеського державного екологічного університету*.– 2011. – Т. 11– с. 210.
80. Fujimori, A. Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds / A. Fujimori and F. Minami // *Phys. Rev. B*. – 1984. – V.30. – p.957.

81. McNatt, J.L. Electroreflectance study of NiO / J.L. McNatt // *Phys. Rev. Letters.* – 1969. – V.22. – p.915.
82. Glosser, R. Electroreflectance observation of localized and itinerant electron states in NiO / R. Glosser, W.C. Walker // *Solid State Commun.* – 1971. – V.9. – p.1599.
83. Chakrabarty, S. Synthesis and characterization of nano-dimensional nickelous oxide (NiO) semiconductor / S. Chakrabarty and K. Chatterjee // *Journal of Physical Sciences.* – 2009. – V.13. – p.245.
84. Rossi, C.E. The preparation of NiO thin films and their use in optical measurements in the visible and ultraviolet / C.E. Rossi and W. Paul // *Journal of Phys. Chem. Solids.* – 1969. – V.30. – p.2295.
85. Hiraoka, N. Charge transfer and dd excitations in transition metal oxides / N. Hiraoka, H. Okamura, H. Ishii, I. Jarrige, K. D. Tsuei, Y. Q. Cai // *The European Physical Journal B.* – 2009. – V.70. – p.157.
86. Moskvina, A.S. One-center charge transfer transitions in manganites / A.S. Moskvina // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – p. 205113.
87. Sokolov, V.I. Self-trapping of the d-d transfer exciton in bulk NiO evidenced by X-ray excited luminescence / V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov and A.S. Moskvina // *JETP Letters.* – 2012. – V. 95. – p. 528.
88. Sokolov, V.I. Self-trapping of d-d charge transfer exciton in rock-salt structured $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ evidenced by soft X-ray excited luminescence / V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, A.N. Baranov and A.S. Moskvina // *Physica Status Solidi C.* – 2013. – V. 10. – p. 1329.
89. Чурманов, В.Н. Излучательная аннигиляция p-d экситонов в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / В.Н. Чурманов, В.И. Соколов, В.А. Пустоваров, В.Ю. Иванов, Н.Б. Груздев, П.С. Соколов, А.Н. Баранов // *Известия ВУЗов: Физика.* – 2014. – Т. 12/3. – с. 222.
90. Churmanov, V.N. Exciton lines in luminescence spectra of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ under inner shell excitation / V.N. Churmanov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov // *Physics Procedia.* – 2015. – V. 76. – p. 120.

91. Churmanov ,V.N. p-d charge transfer excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ under inner shell excitation / V.N. Churmanov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov // *Physica Status Solidi C*. – 2016. – V. 13. – p. 610.
92. Sokolov, V.I. Manifestation of strong d-p hybridization in photoluminescence spectra of ZnO:Ni and ZnO:Co / V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.A. Pustovarov and V.N. Churmanov // *Physica Status Solidi C*. – 2016. – V. 13. – p. 555.
93. Расчет глубины проникновения синхротронного излучения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.