

Люминесценция твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ при межзонном возбуждении

Н.Б. Груздев¹, В.И. Соколов^{1,2}, В.А. Пустоваров², В.Н. Чурманов²

¹Институт физики металлов Уральского отделения РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия

²Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия
E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 2 декабря 2014 г., опубликована онлайн 27 января 2015 г.

Представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) CoO и твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. При низких температурах спектры были зарегистрированы с использованием в качестве возбуждающего синхротронного излучения. Спектры ФЛ и ВФЛ CoO более интенсивны по сравнению со спектрами $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. Показано, что в области энергий 7,5–10,5 эВ спектр ВФЛ для $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ более интенсивен по сравнению со спектром в области 3,7–6,5 эВ. Это может быть обусловлено достаточно интенсивными оптическими p - s -переходами из валентной зоны в состояния зоны проводимости, сформированными $4s$ -состояниями цинка.

Подано спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та збудження фотолюмінесценції (ЗФЛ) CoO і твердого розчину $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. При низьких температурах спектри зареєстровано з використанням у якості збуджуючого синхротронного випромінювання. Спектри ФЛ та ЗФЛ CoO більш інтенсивніші в порівнянні із спектрами $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. Показано, що в області енергій 7,5–10,5 еВ спектр ЗФЛ $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ більш інтенсивніший в порівнянні із спектром в області 3,7–6,5 еВ. Це може бути обумовлено достатньо інтенсивними оптичними p - s -переходами з валентної зони в стани зони провідності, які сформовані $4s$ -станами цинку.

PACS: **78.47.-p** Спектроскопия динамики твердого тела;
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фотолюминесценция, оксид цинка, оксид кобальта, переходы с переносом заряда.

Введение

Исследование энергетического спектра оксидов $3d$ -переходных металлов — актуальная задача физики конденсированного состояния. Экспериментальные исследования межзонных переходов оксидов NiO и CoO проводят методами оптической спектроскопии. В последнее время появились интересные результаты по наблюдению спектров фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) NiO с использованием синхротронного излучения [1,2]. Высокая интенсивность синхротронного излучения существенно улучшает возможности наблюдения ФЛ и позволяет зарегистрировать спектр возбуждения ФЛ в широком диапазоне энергий. Это открывает новую возможность изучения характера межзонных переходов в оксидах $3d$ -металлов. Спектр ВФЛ позволяет получить четкое представление о межзонных переходах. Ранее

спектр ФЛ оксида кобальта не удавалось зарегистрировать даже при температуре 10 К [3], в этом материале наблюдалась лишь катодолуминесценция. Использование интенсивного синхротронного излучения позволило в настоящей работе наблюдать низкотемпературную ФЛ CoO , твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$, а также спектр ВФЛ этих материалов в широком диапазоне энергий. В твердом растворе $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ можно ожидать изменения спектров ФЛ и ВФЛ по сравнению со спектрами CoO за счет разупорядочения атомов цинка в кристаллической решетке. Действительно, для этих материалов выявлено значительное различие спектров ВФЛ.

Эксперимент

Исследуемые образцы CoO имели вид таблеток, спрессованных из пудры оксида кобальта фирмы Sigma Aldrich при давлении 0,5 ГПа. Образцы твердого

раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ также представляли собой таблетки, синтезированные методом закалки из смеси порошков CoO и ZnO в нужной пропорции при давлении 7,7 ГПа и температуре 1450–1650 К с использованием аппарата высокого давления тороидного типа LPMTM-CNRS. По данным рентгеновской дифракции, твердый раствор $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ имел кубическую структуру типа NaCl [4,5].

Время-разрешенные и время-интегрированные спектры ФЛ в области 1,5–3,5 эВ, спектры ВФЛ в области 3,7–13,0 эВ и кинетика затухания ФЛ твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ ($x = 0$; $x = 0.3$) измерены при температуре 8 К с использованием импульсного синхротронного излучения (СИ) на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB Немецкого электронного синхротрона DESY, Гамбург). Для возбуждения ФЛ использован монохроматор с решеткой, покрытой алюминием, со спектральным разрешением 3,2 Å. Спектры ФЛ и ВФЛ при температуре 8 К были измерены с применением 0,3 метрового монохроматора модели ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu) в двух временных окнах $\Delta t_1 = 12,6$ нс (быстрая компонента) и $\Delta t_2 = 20$ нс (медленная компонента), которые устанавливались с задержкой относительно начала возбуждающего импульса СИ на время $\delta t_1 = 1,4$ нс и $\delta t_2 = 52$ нс соответственно. Спектры ВФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением салицилата натрия. Длительность импульса СИ составляла 1 нс; временной интервал между импульсами СИ равен 96 нс; разрешение по времени детектирующей системы составляло 0,8 нс. При температуре 80 К спектры ФЛ и ВФЛ оксида кобальта были измерены с применением двух двойных призмных монохроматоров ДМР-4 (обратная линейная дисперсия 10 Å/мм в области 5 эВ), фотоэлектронного умножителя R6358-10 (Hamamatsu) и системы счета фотонов. Для возбуждения использована дейтериевая лампа ДДС-400. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением желтого люмогена, имеющего в исследуемом энергетическом диапазоне квантовый выход ФЛ, не зависящий от энергии. Спектры ФЛ приведены без нормировки на спектральную чувствительность оптического тракта.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ (быстрые компоненты) для образцов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ и CoO (температура измерений 8 К). Судя по заметному проявлению шумов на рис. 1(а), можно заключить, что интенсивность излучения оксида кобальта (рис. 1(б)) заметно превосходит интенсивность ФЛ твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. На рис. 2 показаны спектры ВФЛ для образцов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ и CoO , снятые при $T = 8$ К для трех вариантов окон — быстрого, медленного и время-

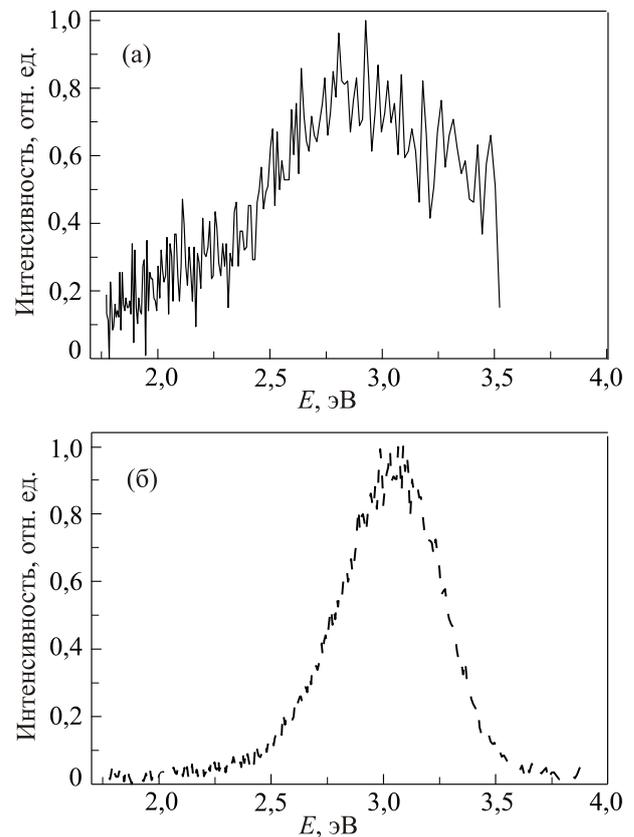


Рис. 1. Спектры ФЛ (быстрая компонента) кристаллов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ (энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 6,9$ эВ; $T = 8$ К) (а) и CoO ($E_{\text{exc}} = 6,2$ эВ; $T = 8$ К) (б).

интегрированного. На рис. 3 представлены спектры ФЛ CoO , снятые при температуре 80 К при непрерывном возбуждении ламповым источником. Для сравнения приведен спектр катодоллюминесценции (КЛ) CoO при той же температуре из работы [3]. Авторы работы [3] также использовали таблетки, спрессованные из порошка CoO .

Прежде всего отметим, что спектры ФЛ (рис. 1) образцов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ и CoO представляют собой широкие полосы излучения с максимумом в районе 3 эВ, что коррелирует со спектром КЛ оксида кобальта (рис. 3(а)). Спектр ФЛ CoO при $T = 80$ К (рис. 3(б)) имеет асимметричную форму и затянута в сторону больших энергий. Спектр КЛ CoO позволяет предположить, что в области 3,7 эВ существует дополнительный слабый пик. Сравнение спектров ФЛ показывает, что они формируются различными каналами излучательной рекомбинации. Аналогичная ситуация наблюдается и в оксиде никеля [1]. Эти различные каналы можно представить как проявление излучательных внутриионных переходов и как излучательную рекомбинацию с переносом заряда. Первые переходы формируют низкоэнергетическую часть спектра ФЛ. Высокоэнергетическая же часть формируется $p-s$ -переходами с переносом заряда.

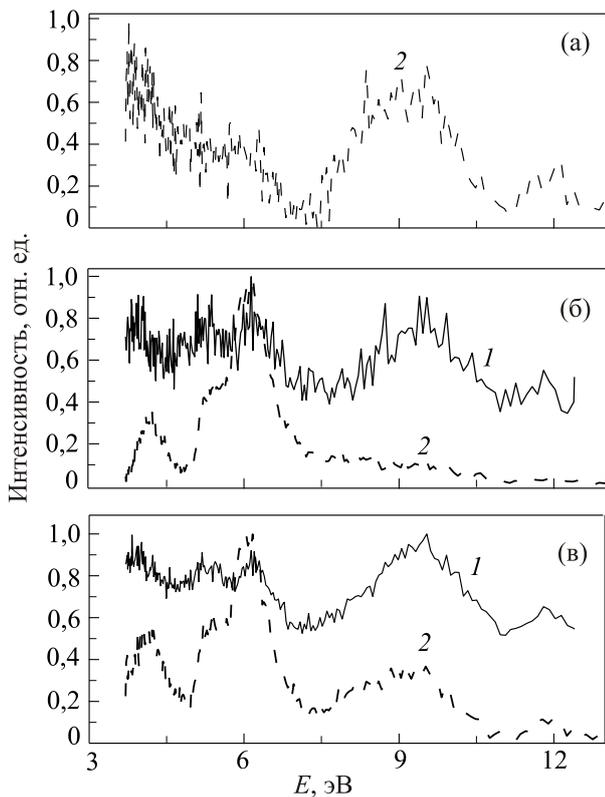


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ кристаллов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ (энергия эмиссии $E_{\text{emis}} = 2,76$ эВ) (кривая 1) и CoO ($E_{\text{emis}} = 3,02$ эВ) (кривая 2) при $T = 8$ К, медленная компонента (а); быстрая компонента (б); время-интегрированные спектры (в).

В спектре ФЛ твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ интенсивность быстрой компоненты значительно слабее аналогичного излучения оксида кобальта. Кроме того, она смещена в область меньших энергий, что свидетельствует об относительном усилении низкоэнергетического канала излучательной рекомбинации.

Существенные различия наблюдаются в спектрах ВФЛ $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ и CoO (рис. 2). Отметим, что медленная компонента в спектре ВФЛ твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ практически не наблюдается (на рис. 2(а) она отсутствует). Интенсивность спектра быстрой компоненты для твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$, судя по шумам, значительно слабее аналогичной интенсивности быстрой компоненты спектра ВФЛ CoO . Все характерные особенности в спектре ВФЛ CoO отчетливо проявляются и в спектре ВФЛ $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ (3,93 и 6,14 эВ для $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$; 4,17 и 6,1 эВ для CoO). Судя по шумам, интенсивность пиков для $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ также слабее. Однако по относительной интенсивности пики в спектре ВФЛ твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ близки друг к другу, в отличие от аналогичных пиков для CoO . Время-интегрированный спектр, т.е. регистрация излучения в течение всего интервала между последовательными импульсами СИ, для $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ выглядит несколько интенсивнее по сравнению со спектром CoO (рис 2,(в)). Фактически это означает, что излучательная

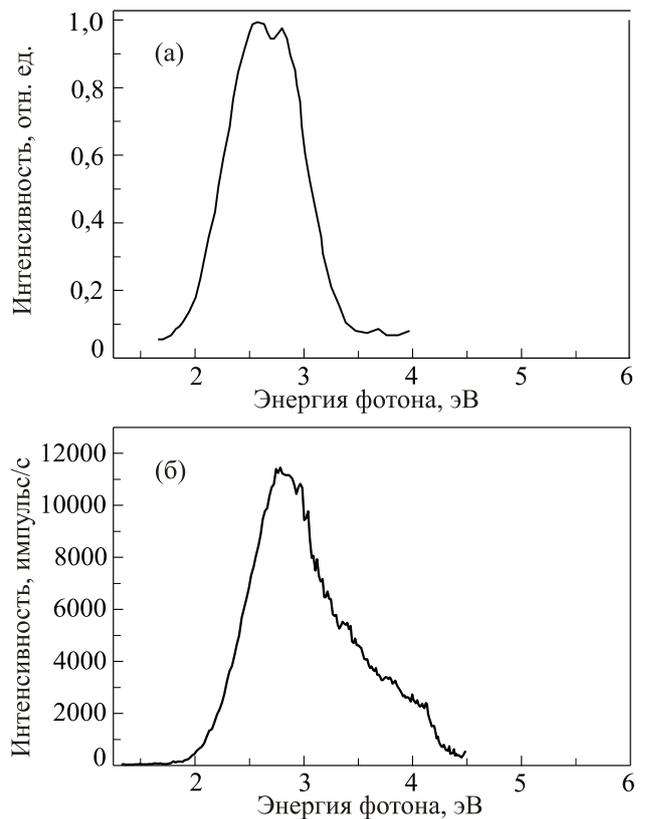


Рис. 3. Спектр катодолуминесценции кристалла CoO , $T = 80$ К [3] (а). Спектр ФЛ (энергия возбуждения $E_{\text{exc}} = 4,8$ эВ) кристалла CoO ; $T = 80$ К (б).

рекомбинация происходит во временном интервале, мало отличающемся от быстрого окна. Поэтому в медленном окне излучение для $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ (рис.2,(а)) практически не наблюдается.

Форма спектра ВФЛ CoO для быстрого окна состоит из трех интенсивных пиков при энергиях 4,0, 5,5 и 6,0 эВ, близко совпадающих с пиками для NiO [1]. В этой области энергий происходят переходы с переносом заряда $p-d$. По-видимому, совпадение спектров отражает близкое сходство валентных зон CoO и NiO в области энергий 3 эВ от вершины валентной зоны [6]. В спектре ВФЛ $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ существует заметная разница с аналогичным спектром CoO в области энергий 7,5–10,5 эВ. В случае $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ интенсивность спектра в указанном диапазоне энергий значительно превышает интенсивность спектра в области 3,7–6,5 эВ. В области энергий 7,5–10,5 эВ интенсивность спектра CoO значительно ниже пиков в области 3,7–6,5 эВ. Наиболее четко это различие проявляется в спектрах для быстрого окна (рис. 2(б)). Это различие можно объяснить как проявление оптических переходов в области энергий 7,5–10,5 эВ с большой силой осциллятора, не имеющих аналогов в оксиде кобальта. Возможно, это $p-s$ -переходы из p -состояний валентной зоны в состояния зоны проводимости, сформированные $4s$ -состояниями Zn .

Заклучение

При низких температурах зарегистрированы спектры ФЛ и ВФЛ CoO и твердого раствора $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ с использованием синхротронного излучения. Спектры ФЛ и ВФЛ CoO более интенсивны по сравнению со спектрами $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. Показано, что в области энергий 7,5–10,5 эВ спектр ВФЛ $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ более интенсивный по сравнению с областью 3,7–6,5 эВ. Это может быть обусловлено достаточно интенсивными оптическими p - s -переходами из p -состояний валентной зоны в состояния зоны проводимости, сформированными $4s$ -состояниями цинка.

Работа частично поддержана лабораторией HASYLAB (Немецкий электронный синхротрон DESY, Гамбург, проект II-20110050) и грантом № 12-у-2-1030 Уральского отделения РАН.

1. 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, *Phys. Rev. B* **86**, 115128 (2012).
2. V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, V.N. Churmanov, V.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, P.S. Sokolov, A.N. Baranov, and A.S. Moskvina, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engineering* **38**, 012007 (2012).
3. C. Dias-Guerra and J. Piqueras, *Solid State Commun.* **104**, 763 (1997).
4. A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevich, V.A. Tafeenko, D. Trots, and V.L. Solozhenko, *High Press. Res.* **28**, 515 (2008).
5. L.G. Khvostantsev, V.N. Slesarev, and V.V. Brazhkin, *High Press. Res.* **24**, 371 (2004).
6. В.И. Соколов, В.А. Пустоваров, Н.Б. Груздев, П.С. Соколов, А.Н. Баранов, *Оптика и спектроскопия* **116**, 147 (2014).

Luminescence of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ solid solutions at interband excitation

N.B. Gruzdev, V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, and V.N. Churmanov

The photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ ($x = 0$; $x = 0.3$) solid solutions are discussed. The spectra were registered at the low temperatures using synchrotron irradiation as an excitation source. The PL and PLE spectra of CoO are more intensive in comparison with to the spectra of $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$. In the energy interval 7.5–10.5 eV the PLE spectrum of $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$ is more intensive in comparison with to the spectrum at 3.7–6.5 eV. This may be due to the rather intensive optical p - s -transitions from the valence band to the conduction band states, which were formed by $4s$ -states of zinc.

PACS **78.47.-p** Spectroscopy of solid state dynamics;

78.55.-m Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: photoluminescence, zinc oxide, cobalt oxide, transitions with charge transfer.