

Низкотемпературная фотолюминесценция в нанокристаллах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$

В.Н. Чурманов¹, Н.Б. Груздев², В.И. Соколов², В.А. Пустоваров¹,
В.Ю. Иванов¹, Н.А. Миронова-Улмане³

¹Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия
E-mail: v.churmanov@ut.ee

²Институт физики металлов Уральского отделения РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия

³Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga Str., 8, Riga, LV-1063, Latvia

Статья поступила в редакцию 24 ноября 2014 г., опубликована онлайн 27 января 2015 г.

Изучены спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции нанокристаллов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ при низких температурах. Рассмотрены процессы концентрационного тушения и предполагаемые механизмы миграции энергии в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Показано, что краевые энергии переходов с переносом заряда в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,008$) и NiO практически совпадают.

Вивчено спектри фотолюмінесценції та збудження фотолюмінесценції нанокристалів $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ при низьких температурах. Розглянуто процеси концентраційного гасіння та передбачувані механізми міграції енергії в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Показано, що крайові енергії переходів з переносом заряду в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,008$) та NiO практично співпадають.

PACS: 71.35.Cc Собственные свойства экситонов, оптические спектры поглощения;
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фотолюминесценция, возбуждение фотолюминесценции, твердые растворы $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, полоса переноса заряда.

Введение

Оксидные соединения, легированные $3d$ -примесями, проявляют необычные свойства, важные для создания современных высокотехнологичных устройств и практического применения в оптоэлектронике, лазерной технике, спинтронике, фотохимии. Оксид магния, легированный никелем, изучают давно [1]. 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 $d^{n\pm 1}$ -состояний. Спонтанные или индуцированные светом переходы зонных электронов на эти состояния называют переходами с переносом заря-

да. 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 [2,3]. Примесь никеля в широкозонных соединениях II–VI амфотерна. Для нее в запрещенной щели существует 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 MgO , легированном Ni, переходы с переносом заряда практически не исследованы. В работе [4] в спектре поглощения $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ с концентрацией $x = 0,0006$ 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 мак-

симум при энергии 6,28 эВ. Автор [4] 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 3,0–6,20 эВ не обсуждалась, и это заставляет усомниться в правильности интерпретации результатов работы [4]. Поэтому представляется важным экспериментальное выявление полосы переноса заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$ в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.

В данной работе выполнено исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) нанокристаллов твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Обнаружены полосы ФЛ и ее возбуждения (ВФЛ). Обнаружено концентрационное тушение ФЛ в нанокристаллах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Показано, что быстрый рост полосы ВФЛ $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ для состава $x = 0,008$ и спектра ВФЛ нанокристаллов NiO близко совпадают по энергии. Это совпадение усиливает наше убеждение, что край фундаментального поглощения NiO формируется p - d -переходами с переносом заряда.

Эксперимент

Наночастицы твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ получены разложением в высокочастотной плазме крупнозернистых (размеры частиц в диапазоне 20–40 мкм) порошков NiO (99,9%) и MgO (99,9 %). Оценку среднего размера частиц проводили по формуле Брунауэра–Эмметта–Теллера $D = 6/(S_{sp} \rho)$, S_{sp} — площадь удельной поверхности, ρ — плотность вещества. Величина удельной площади поверхности вычислена из изотермы адсорбции–десорбции газообразного азота при 77 К. Наночастицы твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ получены разложением в сорптоматре KELVIN 1042. Полученное значение среднего размера частиц D составляет порядка 50 нм для всех составов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.

Спектры ФЛ в области 1,5–3,5 эВ, спектры ВФЛ в области 3,7–13,0 эВ и кинетики затухания ФЛ 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 измерены с применением 0,3 метрового монохроматора модели ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R6358P (Hamamatsu). Спектры ВФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением салицилата натрия. Длительность импульсов составляла 1 нс. Временное разрешение детектирующей системы составляло 0,8 нс, временной интервал между импульсами СИ равен 96 нс.

Результаты и их обсуждение

Полученные спектры ФЛ $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (рис. 1) представляют собой 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.

Спектры ФЛ для нанопорошков $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ при энергии возбуждения, большей 3 эВ, неизвестны. Спектры ФЛ и ВФЛ для нанопорошка $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ будем сравнивать со спектрами ФЛ и ВФЛ для NiO [5–7]. 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. В NiO ранее наблюдалась широкая полоса ФЛ в области 2–3,5 эВ [5–7]. Люминесценция в видимой и близкой ИК областях в NiO рассматривается либо как проявление внутриионных переходов в Ni^{2+} , либо p - d -переходов. В частности,

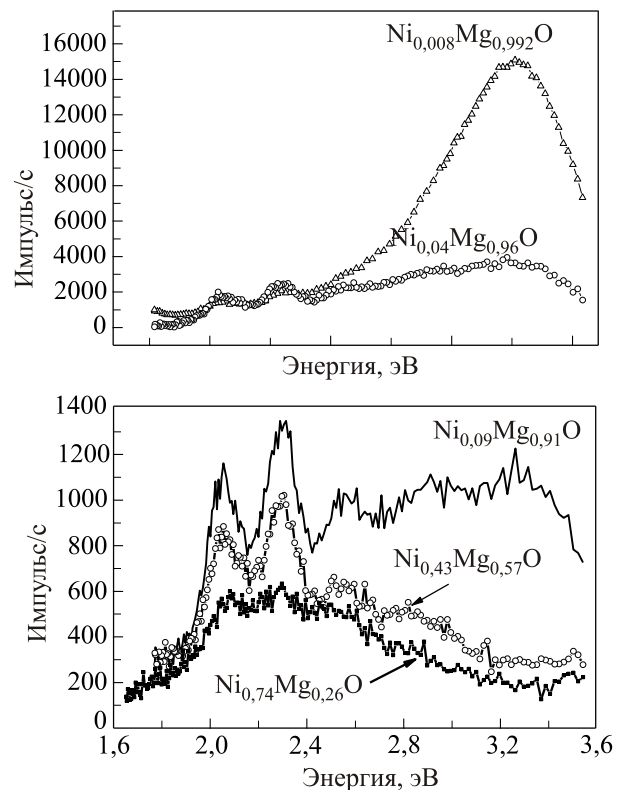


Рис. 1. Спектры ФЛ нанокристаллов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Энергия возбуждения 3,815 эВ, $T = 8$ К.

наблюдаемая в NiO зеленая полоса с максимумом 2,3 эВ приписывается ${}^1T_{2g}(D) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ переходу со стоковским сдвигом. В работе [7] при $E_{\text{exc}} = 3,81$ эВ в NiO наблюдалась интенсивная фиолетовая люминесценция с максимумом 3 эВ. Эта полоса была отнесена к p - d -переходам с переносом заряда. Сравнивая известные спектры ФЛ NiO с измеренными спектрами ФЛ $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, мы предполагаем в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ наблюдение двух механизмов возбуждения и релаксации электронной системы: обычного зонного p - d -перехода и внутрицентрового d - d -перехода через энергетические уровни $3d$ -оболочки Ni^{2+} . Как предполагается, полосы при 2,05 и 2,3 эВ выявляют внутриионную люминесценции, а пик с максимумом 3,28 эВ — излучательный p - d -переход с переносом заряда.

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-процесса на дефекте [3], 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. 2 представлены два возможных канала излучательных переходов через донорные или акцепторные уровни. Механизм этих переходов следующий. При междузонном возбуждении (процесс 1 на рис. 2) образуются свободные электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне. Возможно также образование свободного носителя за счет примесного поглощения (процесс 2). После захвата дырки на донорный уровень или электрона на акцепторный (процесс 3) система может вернуться в основное состояние в результате электронно-дырочной рекомбинации. Возможны два варианта такой рекомбинации. Во-первых, это может быть излучательная рекомбинация с испусканием кванта света (процесс 4) и, во-вторых, оже-процесс, представляющий собой безызлучательный переход носителя с передачей энергии возбуждения в

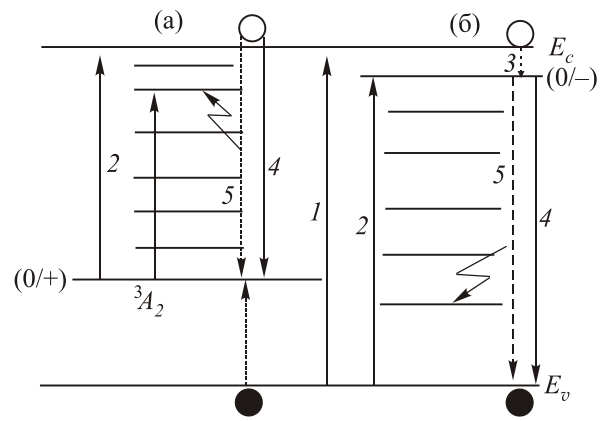


Рис. 2. Варианты излучательной рекомбинации через донорный (а) и акцепторный (б) примесные уровни иона Ni^{2+} (конфигурация d^8). Условные обозначения: (●) — дырки; (○) — электроны. 1 — междузонное возбуждение; 2 — примесное поглощение; 3 — захват зонного носителя на примесный уровень; 4 — излучательная рекомбинация; 5 — безызлучательная рекомбинация или оже-процесс. Зигзагообразная стрелка показывает переход иона Ni^{2+} в одно из возбужденных внутрицентральных состояний.

d -оболочку, в результате которого ион $3d$ -примеси оказывается в одном из возбужденных состояний. На рис. 2 он показан зигзагообразной стрелкой.

На рис. 3 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 пере-

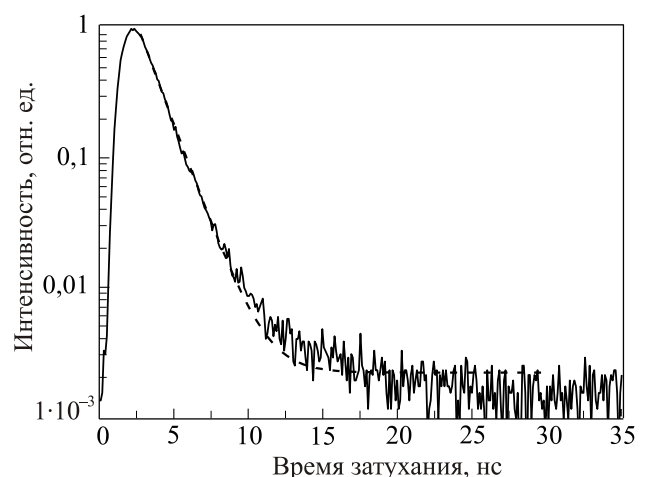


Рис. 3. Кинетика затухания фотолуминесценции нанокристаллов $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$. Энергия возбуждения 3,815 эВ, энергия излучения 3,26 эВ, $T = 8$ К. Сплошная кривая — экспериментальный спектр; пунктир — аппроксимация.

ходов характерны большие времена излучательных переходов.

На рис. 4 полоса возбуждения с максимумом 3,9 эВ представлена вместе с краем ВФЛ нанокристалла NiO , обусловленного переходами с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$ [5–7]. Наибольший рост спектра поглощения нанокристаллов NiO [8] также совпадает с длинноволновым краем спектра возбуждения нанопорошка $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,008$). Близкое расположение кривых 1, 2 на рис. 4 позволяет считать, что край полосы ВФЛ в твердом растворе $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,008$) обусловлен переходами с переносом заряда $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$. Ранее было отмечено, что в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ изменение энергий внутрицентровых переходов и величины $10Dq$ не превышает 1%, так же, как и изменение параметра решетки [4]. Теперь можно констатировать, что энергия переброса электрона из p -оболочки кислорода в d -оболочку никеля, определяющая край полосы переноса заряда для обоих соединений, примерно одна и та же. В кристаллах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ с малой концентрацией проявляются только p - d -переходы $d^8 + \hbar\omega \rightarrow h + d^9$ с переносом заряда, и не могут проявляться межпримесные d - d -переходы $d^8 + d^8 + \hbar\omega \rightarrow d^7 + d^9$. Совпадение края полосы ВФЛ для $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ и NiO — надежное подтверждение того, что межпримесные d - d -переходы не дают вклада в начальную часть фундаментального поглощения NiO .

Таким образом, в работе исследованы спектры ФЛ и ВФЛ нанокристаллов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Обнаружено концентрационное тушение ФЛ, рассмотрены предполагаемые механизмы миграции энергии в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Показано, что краевые энергии p - d -переходов с переносом заряда в $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,008$) и NiO практически совпадают. Это означает, что концептуальный

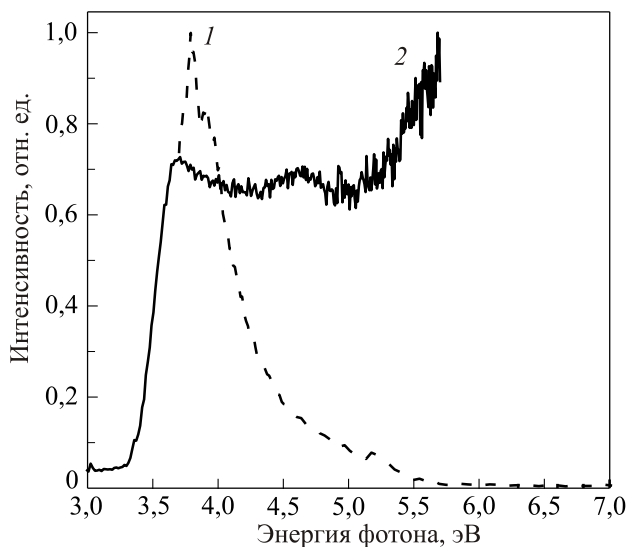


Рис. 4. Спектр ВФЛ твердого раствора $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$, энергия излучения $E_{\text{emis}} = 3,28$ эВ, $T = 8$ К (1) и спектр ВФЛ NiO , $E_{\text{emis}} = 2,71$ эВ, $T = 90$ К (2) [7].

подход, предполагающий близость энергий переходов в твердых растворах $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, «работает» и может использоваться для дальнейшего исследования этой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ» и Президиума УрО РАН, грант № 12-У-2-1030.

1. N.A. Mironova and U.A. Ulmanis, *Radiation Defects and Metal Ions of Iron Group in Oxides*, Zinatne, Riga (1988).
2. K.A. Kikoin and V.N. Fleurov, *Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties*, World Scientific, Singapore (1994).
3. V.I. Sokolov, *Phys. Techn. Semicond.* **28**, 545 (1994).
4. K.W. Blazey, *Physica B* **47**, 89 (1977).
5. 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).
6. S. Mochizuki and T. Saito, *Physica B* **404**, 1 (2009).
7. 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. Engineer.* **38**, 012007 (2012).
8. V.I. Sokolov, A.V. Druzhinin, G.A. Kim, N.B. Gruzdev, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, I.V. Byzov, N.N. Shchegoleva, V.B. Vykhodets, and T.E. Kurennykh, *Physica B* **430**, 1 (2013).

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, and N.A. Mironova–Ulmanis

The photoluminescence and photoluminescence excitation spectra of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ nanocrystals are studied at low temperatures. The concentration quenching processes and assumed mechanisms of energy migration in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ are considered. It is shown that the edge charge transfer transitions energies in $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.008$) and NiO are practically coincident.

PACS: 71.35.Cc Intrinsic properties of excitons; optical absorption spectra;

78.55.-m Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: photoluminescence, excitation of photoluminescence, $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ solid solution, charge transfer band.