

## Переходы с переносом заряда в оптических спектрах оксидов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$

В.Н. Чурманов<sup>2</sup>, В.И. Соколов<sup>1</sup>, В.А. Пустоваров<sup>2</sup>, Н.Б. Груздев<sup>1</sup>, М.А. Уймин<sup>1</sup>,  
И.В. Бызов<sup>1</sup>, А.В. Дружинин<sup>1</sup>, А.В. Королев<sup>1</sup>, Г.А. Ким<sup>3</sup>, А.Ф. Зацепин<sup>2</sup>, Ю.А. Кузнецова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов им. М.Н. Михеева  
Уральского отделения РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620990, Россия  
E-mail: sokolovvi@gmail.com; visokolov@imp.uran.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия

<sup>3</sup>Институт органического синтеза Уральского отделения РАН  
ул. С. Ковалевской, 20, г. Екатеринбург, 620990, Россия

Статья поступила в редакцию 19 декабря 2016 г., опубликована онлайн 24 февраля 2017 г.

В оксидах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) наблюдалась излучательная рекомбинация с переносом заряда в интервале температур 8–300 К, возникающая за счет сильной гибридизации  $3d$ -состояний иона  $\text{Ni}^{2+}$  и зонных состояний. В спектре возбуждения излучения с переносом заряда зарегистрированы колебательные LO повторения двух экситонных линий с переносом заряда с интервалом по энергии приблизительно 25 мэВ. В спектре поглощения нанокристаллов NiO обнаружены два слабых пика с энергиями 3,510 и 3,543 эВ, сильно зависящих от температуры. Они интерпретируются как экситоны с переносом заряда на краю фундаментального поглощения NiO. Расстояние между экситонными линиями с переносом заряда в спектрах оксидов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  обусловлено спин-орбитальным расщеплением вершины валентной зоны, формируемой  $p$ -состояниями иона кислорода.

У оксидах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) спостерігалася випромінювальна рекомбінація з перенесенням заряду в інтервалі температур 8–300 К, що виникає за рахунок сильної гібридизації  $3d$ -станів іона  $\text{Ni}^{2+}$  та зонних станів. У спектрі збудження випромінювання з перенесенням заряду зареєстровано коливальні LO повторення двох ліній екситонів з перенесенням заряду з інтервалом по енергії приблизно 25 меВ. У спектрі поглинання нанокристалів NiO виявлено два слабкі піки з енергіями 3,510 та 3,543 еВ, які сильно залежать від температури. Вони інтерпретуються як екситони з перенесенням заряду на краю фундаментального поглинання NiO. Відстань між лініями екситонів з перенесенням заряду в спектрах оксидів  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  обумовлено спин-орбітальним розщеплюванням вершини валентної зони, що формується  $p$ -станами іона кисню.

PACS: **78.40.–q** Спектры поглощения и отражения; видимые и ультрафиолетовые;

**78.55.–m** Фотолюминесценция, свойства и материалы.

Ключевые слова: фотолюминесценция, оптическое поглощение, NiO, MgO, переходы с переносом заряда, экситоны.

### Введение

Электронная структура и оптические переходы в оксидных системах с сильными корреляциями активно исследуются многие годы. Оксид никеля — типичный материал, для которого было получено много экспериментальных и теоретических результатов [1–6]. Обычно при обсуждении оптических свойств NiO в области фундаментального поглощения рассматривают два

типа межзонных переходов. Первый — это переход электрона с иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  на ион никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , называемый переходом с ( $p-d$ )-переносом заряда. В результате его возникают ион  $\text{Ni}^{1+}$  с  $d^9$ -конфигурацией и дырка в валентной зоне. Второй тип, называемый межзонным переходом с ( $d-d$ )-переносом заряда, представляет собой переход электрона с одного иона  $\text{Ni}^{2+}$  на другой ион  $\text{Ni}^{2+}$ . После такого перехода возникают ионы  $\text{Ni}^{1+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  с  $d^9$ - и  $d^7$ -конфигурациями. В оптических

спектрах межзонные переходы ( $p-d$ )- и ( $d-d$ )-типов очень сложно различить. В нашей работе использован новый подход, основанный на существенной разнице между вкладами ( $p-d$ )- и ( $d-d$ )-переходов в оптический спектр. Исследованы кристаллы MgO, легированные ионами никеля с очень низкой концентрацией. Соединения NiO и MgO имеют кубическую структуру каменной соли и очень близкие постоянные решетки  $a_0$ , равные 4,18 Å и 4,21 Å соответственно. В  $Ni_cMg_{1-c}O$  с низким уровнем легирования никелем с мала вероятность образования парных центров из двух ионов  $Ni^{2+}$  в ближайших позициях. Расстояние между независимыми ионами  $Ni^{2+}$  определяется их концентрацией и должно быть очень большим. Например, для  $Ni_cMg_{1-c}O$  ( $c = 0,008$ ) среднее расстояние составляет приблизительно 13 Å. Поэтому для кристаллов  $Ni_{0,008}Mg_{0,992}O$  не представляется возможным наблюдение ( $d-d$ )-переходов в оптических спектрах. С другой стороны, ( $p-d$ )-переходы с переносом заряда для  $Ni_{0,008}Mg_{0,992}O$  должны иметь место. В спектрах поглощения они создают широкие интенсивные полосы поглощения света. Это свидетельствует об увеличении вероятности перехода с переносом заряда за счет гибридизации  $3d$  и зонных состояний. Автор [7] отмечает, что состояния с переносом заряда представляются перспективными в проблемах излучательной рекомбинации и фотохимии. Недавно была обнаружена фотокаталитическая активность нанокристаллов ZnO:3d в видимой области спектра [8,9]. 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 и дырка в валентной зоне) трансформируется в возбуждение  $d^n$ -конфигурации [10,11]. Для наблюдения излучательных переходов с переносом заряда необходимо увеличивать степень гибридизации  $d$ - и зонных состояний, т.е. легировать  $3d$ -примесями кристаллы с меньшим катион-анионным расстоянием для увеличения перекрытия  $d$ -состояний с зонными состояниями ближайших атомов. Недавно в работе [12] представлены первые данные о проявлении переноса заряда в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ)  $Ni_cMg_{1-c}O$  ( $c = 0,008$ ) при импульсном синхротронном возбуждении. Катион-анионное расстояние равно 2,105 Å, что значительно меньше подобных расстояний в соединениях II–VI. Энергия переноса заряда  $d^8 + \hbar\omega \rightarrow d^9 + h$  для примеси Ni в MgO, равная приблизительно 3,6 эВ, и энергии большого числа внутрицентровых состояний иона  $Ni^{2+}$ , наблюдаемых в спектре поглощения  $Ni_cMg_{1-c}O$  ( $c = 0,008$ ) [13] близки между собой.

В ходе исследований мы наблюдали спектры оптического поглощения, диффузного отражения, ФЛ и ВФЛ соединений  $Ni_cMg_{1-c}O$ . Близкое энергетическое совпадение особенностей в спектрах ВФЛ и оптического поглощения этих материалов и  $Zn_{1-x}Ni_xO$  позволяет считать, что для оксидов  $Ni_cMg_{1-c}O$  и  $Zn_{1-x}Ni_xO$  только ( $p-d$ )-переходы с переносом заряда вносят вклад в формирование оптических спектров в интервале энергий 3,5–6,0 эВ.

### Эксперимент

Нанопорошки твердых растворов  $Ni_cMg_{1-c}O$  были приготовлены путем разложения в радиочастотной плазме крупнозернистых коммерчески доступных порошков NiO (99,9%) и MgO (99,9%) с размерами частиц в диапазоне 20–40 мкм. Разработанная экспериментальная аппаратура включала в себя радиочастотный осциллятор (1,76 МГц) с максимальной энергией 60 кВт, кварцевую разрядную трубку с индукционным витком, вспомогательную систему создания газообразной атмосферы, охлаждаемый водой стальной реактор и нагревательный элемент, а также тканевой фильтр для сбора нанопорошков. Средние размеры частиц образцов были оценены на основе удельной площади поверхности (SSA), которая была вычислена из изомеры адсорбции–десорбции газообразного азота, определенной при 77 К, с использованием сорптометра KELVIN 1042. Средний размер частиц может быть оценен в предположении, что частицы имеют одинаковую сферическую форму и близкие размеры с использованием уравнения Брунауэра–Эммерта–Теллера  $d = 6/(S \rho)$ , где  $d$  — диаметр частицы;  $S$  — удельная площадь поверхности образца с массой 1 г, а  $\rho$  — удельная плотность вещества. Средний диаметр частиц составлял около 50 нм для всех составов. Рентгеновская дифракционная структура для нанопорошков  $Ni_cMg_{1-c}O$  была представлена в [14]. Осаждение очень тонких (толщиной несколько сотен нанометров) слоев  $Ni_cMg_{1-c}O$  ( $c = 1,0$ ) наночастиц из водной суспензии на прозрачную кварцевую подложку позволило зарегистрировать оптическую плотность  $ad$  в области интенсивных междузонных переходов аналогично [16]. Образцы для наших измерений спектров ФЛ и ВФЛ были изготовлены прессованием таблеток из нанопорошков  $Ni_cMg_{1-c}O$  при давлении 0,5 ГПа для достижения лучших условий регистрации люминесценции.

В настоящей работе спектры ФЛ и ВФЛ нанопорошков  $Ni_cMg_{1-c}O$  и оксидных керамик  $Ni_xZn_{1-x}O$  со структурой поваренной соли и размером зерен около 10–20 мкм были измерены в области 2–5,5 эВ с использованием 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 непрерыв-

ного возбуждения использована дейтериевая лампа DDS-400. Спектры ВФЛ были нормированы на равное число падающих на образец фотонов с использованием для этой цели желтого люмогена, имеющего в исследуемом энергетическом диапазоне квантовый выход ФЛ, не зависящий от энергии. На рисунках спектры ФЛ представлены без нормировки на спектральную чувствительность оптического тракта. Времяинтегрированные спектры ФЛ в области 2–3,5 эВ и спектры ВФЛ в области 3,7–12 эВ при возбуждении вакуумным ультрафиолетом (ВУФ) были измерены при температуре 8 К с использованием синхротронного излучения (СИ) на станции SUPERLUMI (лаборатория HASYLAB Немецкого электронного синхротрона DESY, Гамбург). Для возбуждения ФЛ использовали монохроматор с решеткой, покрытой алюминием, со спектральным разрешением 3,2 Å. Измерения спектров ФЛ при возбуждении ВУФ (VUV) были выполнены на станции SUPERLUMI [HASYLAB (DESY), Hamburg] с использованием монохроматора ARC Spectra Pro-308i и фотоэлектронного умножителя R6358P Hamamatsu. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с использованием салицилата натрия. Временное разрешение детектирующей системы — 0,8 нс (FWHM), временной интервал между импульсами СИ продолжительностью 1 нс составлял 96 нс. Спектры ФЛ и ВФЛ были измерены в двух временных окнах: быстром, с задержкой  $\delta t_1 = 0,6$  нс и шириной окна  $\Delta t_1 = 2,3$  нс, и медленном  $\delta t_2 = 58$  нс,  $\Delta t_2 = 14$  нс. Спектры ФЛ и ВФЛ были записаны в диапазонах 2–3,5 и 3,7–12 эВ соответственно. Измерения намагниченности нанокристаллов  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$  выполнены на магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design) в магнитных полях до 50 кЭ и в температурном интервале 2–300 К.

### Результаты и обсуждения

Анализ температурной зависимости восприимчивости в диапазоне 50–300 К показывает, что исследуемый образец  $\text{Ni}_c\text{Zn}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) хорошо описывается моделью не взаимодействующих магнитных ионов. Обработка полевой зависимости магнитного момента  $M(H)$  при  $T = 2,77$  К (рис. 1) с помощью функции Бриллюэна показала, что кривая  $M(H)$  практически идеально описывается в предположении спина  $S = 1$ , характерного для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Таким образом, магнитные свойства вполне соответствуют твердому раствору никеля в решетке MgO без видимых следов кластеризации, т.е. ионы  $\text{Ni}^{2+}$  существуют как изолированные центры.

На рис. 2(а) представлены спектры поглощения света (1) из работы [13] и (2), (3) из [15] для  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,0006$ ) при  $T = 25$  К. Слабый пик в спектре (3) обусловлен внутрицентровыми переходами  ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ -конфигурация). Интенсивный спектр

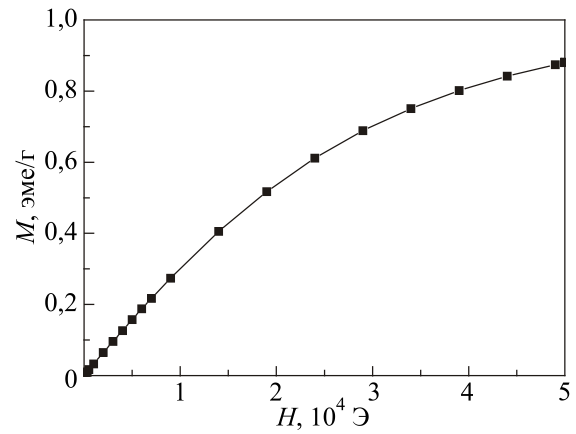


Рис. 1. Кривая намагничивания соединения  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) при  $T = 2,77$  К.

(2) обусловлен переходами с ( $p-d$ )-переносом заряда. В верхней части рис. 2(а) представлены энергетические состояния иона  $\text{Ni}^{2+}$ , полученные из расчета по теории кристаллического поля, а также состояние с ( $p-d$ )-переносом заряда  $d^8/d^9$ , положение которого оценено в работе [12]. На рис. 2(б) представлены спектры поглощательной способности  $\alpha/S$  нанопорошков

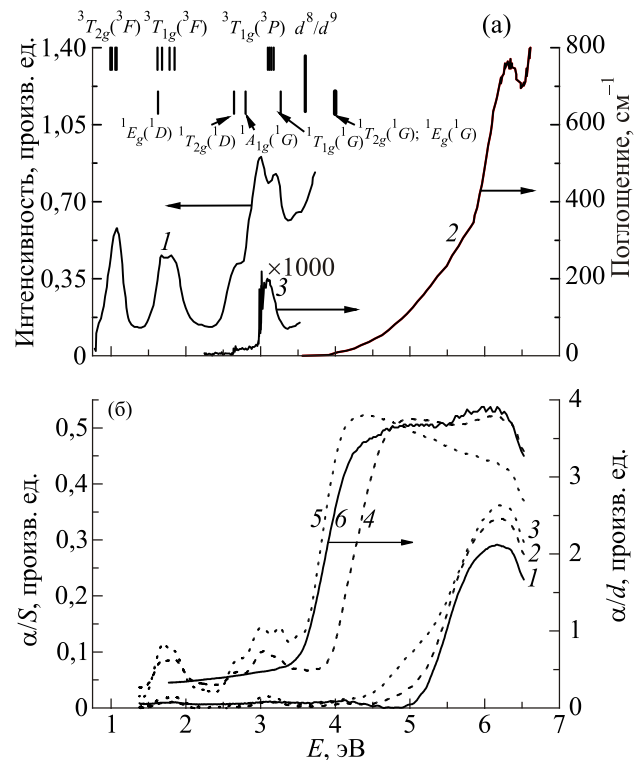


Рис. 2. Экспериментальные спектры поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в MgO из работ [13] (1) и [15] (2), (3). Показаны вычисленные в работе [13] энергетические уровни иона  $\text{Ni}^{2+}$  в электрическом поле кристалла с симметрией  $O_h$  и состояние с переносом заряда  $d^8/d^9$  (а). Спектры  $\alpha/S$  нанокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  50 нм при комнатной температуре для концентраций  $c\%$ : 0,8 (1); 4,6 (2); 9,3 (3); 43,7 (4); 74,7 (5). Спектр оптической плотности  $\alpha d$  нанокристаллов NiO 10 нм [16] (б) (б).

$\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ , полученные из обработки диффузного отражения  $R_d$  нанопорошка по формуле Кубелка–Мунка

$$\alpha/S = (1 - R_d)^2 / 2R_d, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения света,  $S$  — параметр, характеризующий рассеяние света наночастицами. Видно, что для составов нанопорошков  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  с большей  $c$  в спектрах  $\alpha/S$  при энергиях квантов света 1,7 и 3,0 эВ наблюдаются пики, хорошо коррелирующие с пиками спектра поглощения (кривая 1 на рис. 2(а)). Для больших энергий для всех составов твердых растворов наблюдается рост величины  $\alpha/S$  и четко виден максимум в области энергии 6 эВ даже для наименьшего состава. Здесь приведен также спектр оптической плотности  $\alpha d$  для нанопорошков NiO 10 нм из работы [16], (кривая 6 на рис. 2(б)), для которого также наблюдается максимум в области 6 эВ. Резкий рост спектра оптической плотности  $\alpha d$  в интервале энергий 3,5–4,0 эВ соответствует краю фундаментального поглощения NiO. Результаты работ [17,18] свидетельствуют, что край поглощения формируется прямыми разрешенными переходами. Видно, что он хорошо коррелирует с ростом поглощательной способности  $\alpha/S$  для твердого раствора  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  с максимальной  $c$  (кривая 5 на рис. 2(б)). Отметим, что для монокристалла  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,0006$ ) при  $T = 25$  К также наблюдается максимум в спектре коэффициента поглощения в области 6 эВ [15]. В области спектров ФЛ 2–4 эВ и ВФЛ 3,6–5,5 эВ наблюдается несколько возбужденных состояний  $d^8$ -конфигурации и состояние  $(d^9 + h)$ -края интенсивной широкой полосы переходов с  $(p-d)$ -переносом заряда при энергии приблизительно 3,6 эВ (рис. 2(а)). Вклады этих состояний в спектрах ФЛ, ВФЛ будут суммироваться и поэтому выделение какого-то одного вклада, например в спектре ФЛ, не представляется достоверным. Однако такие спектры позволяют с уверенностью утверждать о том, вклад какого состояния является доминантным в определенной области энергий. Такое выделение было сделано в нашей работе [12], где в спектре ВФЛ излучения с энергией 3,28 эВ в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) при 8 К впервые для оксидных соединений была выявлена структура повторяющихся пиков с энергией LO фона на 70 эВ.

Измерения края фундаментального поглощения NiO при низких температурах имели целью выявление экситонной линии Ванье–Мотта, обычно наблюдаемой вблизи края фундаментального поглощения для кристаллов с прямыми разрешенными переходами. Но интенсивная линия, зависящая от температуры, не была зарегистрирована.

На рис. 3 представлены спектры нижней части быстрого роста оптической плотности  $\alpha d$  нанокристаллов NiO. При низких температурах была обнаружена слабая структура в области 3,5 эВ, которая с ростом тем-

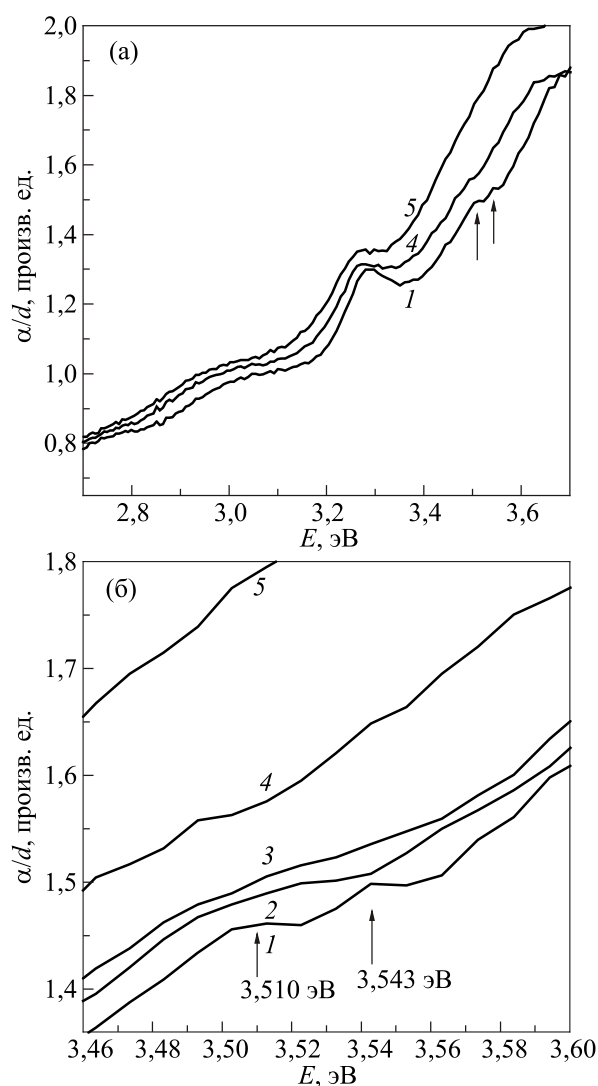


Рис. 3. Спектры оптической плотности  $\alpha d$  нанокристаллов NiO 25 нм при  $T$ , К: 8 (1), 50 (2), 100 (3), 250 (4) и 300 (5) в диапазонах 2,7–3,7 эВ (а) и 3,46–3,60 эВ (б). В нижней части рисунка (б) кривые 1 и 2 сдвинуты вниз на величины  $\alpha d = 0,035$  и  $0,008$  соответственно, а кривая 3 — вверх на величину  $\alpha d = 0,005$ . Стрелки показывают положения экситонных линий 3,510 и 3,543 эВ.

пературы постепенно исчезает. При температуре 8 К проявляются два пика с энергиями 3,510 и 3,543 эВ. На рис. 3(б) представлены те же спектры в более узком спектральном диапазоне, где экситонные пики видны более отчетливо. После межзонного перехода девятый  $d$ -электрон находится на узле  $\text{Ni}^{1+}$ , 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. Такую квазилокальную электронно-дырочную пару на краю фундаментального поглощения NiO мы назовем экситоном с



( $p-d$ )-переносом заряда и обозначим как  $\{d^9h\}$ , фигурные скобки символизируют кулоновскую связь. 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 внутрицентрового состояния  $d^8$  с малой перевальной энергией  $\epsilon_0$ . Эффективность туннелирования может зависеть от числа конечных состояний, их симметрии и мультиплетности [19,20]. В принципе, подобные соображения применимы для описания сильной температурной зависимости экситонов с переносом заряда  $\{d^9h\}$  в NiO. Согласно расчетам, вблизи по энергии к экситону  $\{d^9h\}$  могут быть возбужденные состояния  ${}^3T_{1g}({}^3P)$  и  ${}^1T_{1g}({}^1G)$  [21]. 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  $\{d^9h\}$ , обусловленное наличием частично заполненной  $3d$ -оболочки, что существенно отличает их от экситонов Ванье–Мотта для полупроводников с прямыми разрешенными переходами и близкими параметрами  $m^*$  и  $\epsilon_\infty$ . Два слабых пика с энергиями 3,510 и 3,543 эВ обусловлены спин-орбитальным расщеплением валентной зоны NiO, формируемой  $p$ -состояниями иона  $\text{O}^{2-}$  и  $d$ -состояниями иона  $\text{Ni}^{2+}$ . Величина данного расщепления составляет 33 мэВ. Эту величину можно сравнить с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны в MgO. Согласно [22], расстояние между двумя экситонными линиями в спектре отражения MgO составляет 25 мэВ при температуре 4,5 К.

На рис. 4 приведен фрагмент спектра ВФЛ для двух составов твердого раствора  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  (0,008 и 0,046). В спектре ВФЛ для  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) отчетливо видно, что каждое LO повторение содержит по две слабо разрешенных особенности со сдвигом по энергии приблизительно 25 мэВ. Мы интерпретировали эту структуру как колебательные повторения двух головных линий акцепторного экситона  $[d^9h]$  в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ). Для состава  $c = 0,046$  LO повторения головной линии также наблюдаются, но очень слабо выражены две компоненты каждого LO повторения по сравнению с составом  $c = 0,008$ . Ослабление пиков водородоподобного возбуждения  $[d^9h]$  с ростом концентрации Ni в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  обусловлено разупорядочением кристаллов с большей концентрацией примесей. Такой эффект проявлялся в соединениях II–VI: $3d$ , в которых наблюдались донорные или акцепторные экситоны [19]. Важным экспериментальным результатом

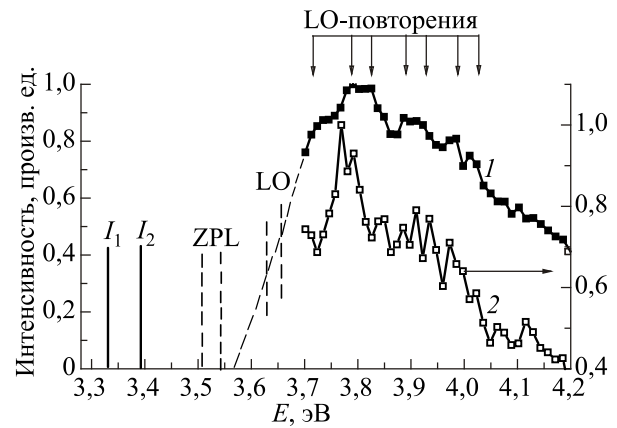


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$  (1) и  $\text{Ni}_{0,046}\text{Mg}_{0,954}\text{O}$  (2) в быстром окне, зарегистрированные на синхротроне DESY, энергия излучения  $E_{\text{emis}} = 3,3$  эВ,  $T = 8,0$  К. Показаны три интенсивных LO повторения головных линий экситона, включающие по две компоненты. Возможные положения двух головных линий экситона с переносом заряда и первое LO повторение показаны вертикальными штриховыми линиями. Также приведены положения линий  $I_1$  и  $I_2$  из спектра рентгенолюминесценции [6].

является то, что существуют два акцепторных экситона  $[d^9h]$  в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ), а сдвиг по энергии между ними 25 мэВ точно совпадает с величиной спин-орбитального расщепления валентной зоны MgO. Таким образом, мы можем констатировать, что в кристаллах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  с одинаковой структурой каменной соли и близкими значениями постоянной решетки (4,178 Å в NiO; 4,21 Å в MgO) величина спин-орбитального расщепления валентной зоны (формируемой  $p$ -состояниями иона кислорода) имеет близкие значения 33 мэВ в NiO, 25 мэВ в  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$  и MgO. Излучение с максимумом 3,28 эВ обусловлено излучательной аннигиляцией с ( $p-d$ )-переносом заряда, о чем свидетельствует быстрый спад ФЛ с постоянной 1,8 нс [12]. Наблюдение излучательной рекомбинации с ( $p-d$ )-переносом заряда стало возможным за счет усиления гибридизации  $3d$ -ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с  $s$ - и  $p$ -состояниями ближайших ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . 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 3,6 эВ, можно ожидать, что при оптическом возбуждении с энергией квантов света меньшей 3,6 эВ будет регистрироваться только внутрицентровая излучательная рекомбинация. При большей энергии возбуждения люминесценции можно ожидать как излучательную рекомбинацию с переносом заряда, так и излучательную внутрицентровую рекомбинацию. Последняя будет возникать в результате эффекта Оже.

На рис 5(а) представлены полосы ФЛ при возбуждении с энергией 3,5 эВ для разных температур. Видно, что для температур 300 и 80 К спектры ФЛ соответствуют энергиям внутрицентровых переходов (см. рис. 2(а)). 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. 5(б)). Видно, что для температур 300, 90 и 8 К 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  ${}^1T_{1g}, {}^1E_g({}^1G)$ , то происходит прямое возбуждение этих состояний и косвенное возбуждение за счет эффекта Оже на дефекте. Последнее, по-видимому, будет значительно эффективнее, вследствие более интенсивного поглощения 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. 6(б)). 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 еще один пик внутрицентральной ФЛ с максимумом 2,75 эВ. Спектр его возбуждения также имеет максимум в районе 4,7эВ и очень интенсивный подъем в области выше 5 эВ. 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. 6(а)). Для коротковолновой части с понижением температуры в

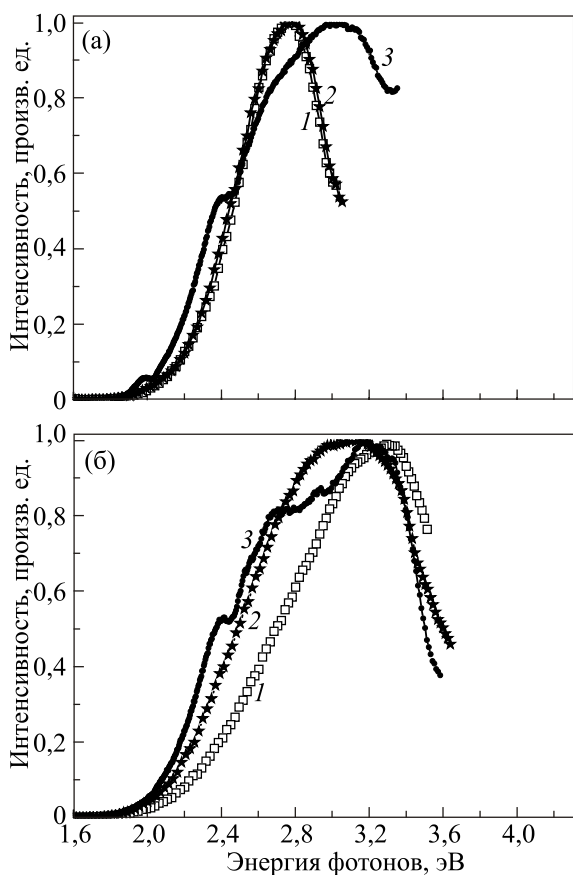


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$ . Энергия возбуждения  $E_{\text{exc}} = 3,5$  эВ (а) и  $E_{\text{exc}} = 3,95$  эВ (б) при  $T$ , К: 300 (1), 80 (2), 8 (3).

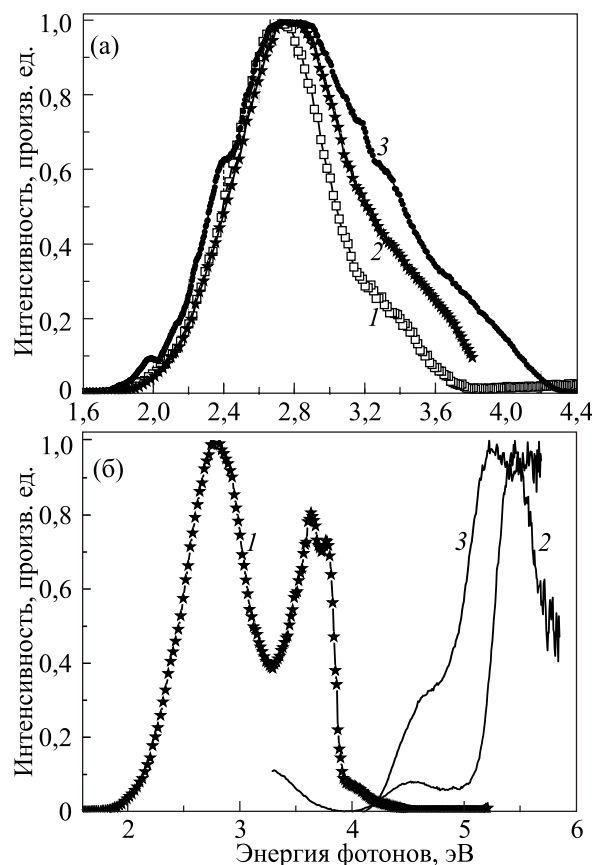


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$ . Энергия возбуждения  $E_{\text{exc}} = 4,9$  эВ при  $T$ , К: 300 (1), 80 (2) и 8 (3) (а). Энергия возбуждения  $E_{\text{exc}} = 5,4$  эВ (1), и спектры возбуждения фотолюминесценции  $\text{Ni}_{0,008}\text{Mg}_{0,992}\text{O}$ , энергия излучения  $E$ , эВ: 3,7 (2) и 2,75 (3);  $T = 80$  К (б).

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. 6(б) нельзя интерпретировать как результат возбуждения еще одного внутрицентрального состояния иона  $\text{Ni}^{2+}$ , поскольку в этой области нет внутрицентральных состояний. Последнее состояние  $^1A_{1g}(^1S)$  для иона  $\text{Ni}^{2+}$  по расчету авторов [13] имеет энергию приблизительно 8 эВ и не может проявиться в области энергий 5 эВ. Естественно считать, что максимумы в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции в  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) обусловлены максимумом плотности состояний валентной зоны  $\text{MgO}$ . Результаты расчета зонной структуры  $\text{MgO}$  [23] 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-процесса на дефекте возникнут излучения с максимумами 3,7 и 2,75 эВ. Назовем такой нестандартный вариант возбуждения внутрицентрального излучения «динамическим» оже-процессом 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. 6(а), заметно возрастающую с понижением температуры. Кроме того, в спектре возбуждения излучательной рекомбинации с энергией 3,28 эВ в области энергий больше 5,0 эВ при температуре 90 К наблюдается резкий подъем [24].

Завершая обсуждение структуры спектров ФЛ, ВФЛ и поглощения образцов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  с разными составами отмечаем следующее. Наблюдаются пики в спектрах оптической плотности  $ad$  нанокристаллов  $\text{NiO}$  и коэффициента поглощения монокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,0006$ ), поглощающей способности  $a/S$  нанокристаллов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) при энергии 6 эВ. В спектрах ВФЛ  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) зарегистрированы пики в области энергий 3,9, 4,5 и 5–6 эВ. В спектрах ВФЛ твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  также

наблюдаются интенсивные пики при энергиях 4,0 и 6 эВ [6]. Вся совокупность результатов позволяет считать, что в оптических спектрах оксидов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  в интервале энергий 3,5–6,0 эВ проявляются только переходы с ( $p-d$ )-переносом заряда.

### Заключение

Проведенные магнитные измерения  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ) позволяют уверенно считать, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  существуют как изолированные центры. Получены различные спектры для  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  ( $c = 0,008$ ). Показано, что в спектрах ФЛ четко проявляются излучательные переходы с ( $p-d$ )-переносом заряда. Они возникают за счет большей гибридизации  $3d$ -состояний ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с  $s$ - и  $p$ -состояниями ближайших ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . Для состояний с переносом заряда характерно проявление эффекта Оже на дефекте, который традиционно создает безызлучательный канал аннигиляции состояния с переносом заряда. В оксидах  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  впервые выявлена «динамическая» модификация эффекта Оже на дефекте. Показано, что в системе  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  для малой концентрации  $\text{Ni}$  обнаруженные особенности проявляются при таких же энергиях, как в спектрах  $\text{NiO}$  или  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ . Это является надежным доказательством, что в оптических спектрах оксидов  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  и  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$  в интервале энергий квантов света 3,6–6,5 эВ проявляются только переходы с ( $p-d$ )-переносом заряда. В серии наших работ впервые для оксидов зарегистрированы экситоны с ( $p-d$ )-переносом заряда, что открывает новые возможности изучения тонкой структуры краев разрешенных зон. В частности, для  $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$  показано, что спин-орбитальное расщепление вершины валентной зоны для этих оксидов имеет близкие значения в интервале 25–33 мэВ.

Авторы благодарят В.И. Анисимова и С.В. Стрельцова за обсуждение энергетических состояний и экситонов в оксидных соединениях. Работа выполнена в рамках тематик «Электрон» № 01201463326 и «Магнит» № 01201463328 при частичной поддержке УрО РАН (грант 15-2-9-46), РФФИ (№ 16-32-00354 мол\_а) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006).

1. S. Hüfner, *Adv. Phys.* **43**, 183 (1994).
2. J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
3. Ya.M. Ksendzov and I.A. Drabkin, *Sov. Phys. Solid State* **7**, 1519 (1965).
4. R. Newman and R.M. Chrenko, *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).
5. L.-C. Duda, T. Schmitt, M. Magnuson, J. Forsberg, A. Olsson, J. Nordgren, K. Okada, and A. Kotani, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067402 (2006).
6. 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).

7. П.П. Феофилов, *Спектроскопия кристаллов*, Наука, Ленинград (1978).
8. O.I. Gyrdasova, V.N. Krasil'nikov, M.A. Melkozerova, E.V. Shalaeva, E.V. Zabolotskaya, L.Yu. Buldakova, M.Yu. Yanchenko, and V.G. Vamburov, *Doklady Chemistry* **447**, 1, 258 (2012).
9. M.A. Melkozerova, V.N. Krasil'nikov, O.I. Gyrdasova, E.V. Shalaeva, I.V. Baklanova, L.Y. Buldakova, and M.Y. Yanchenko, *Phys. Solid State* **55**, 2459 (2013).
10. D.J. Robbins and P.J. Dean, *Adv. Phys.* **27**, 499 (1978).
11. Г.Г. Зегря, В.Ф. Мастеров, *ФТИ* **29**, 1893 (1995).
12. 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, *J. Lumin.* **169**, 641 (2016).
13. N. Mironova-Ulmane, M.G. Brik, and I. Sildos, *J. Lumin.* **135**, 74 (2013).
14. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Grabis, D. Jakovlevs, A. Kuzmin, M. Maiorov, and N. Mironova-Ulmane, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **49**, 012021 (2013).
15. K.W. Blazey, *Physica B* **89**, 47 (1977).
16. 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).
17. M.J. Ma, B. Lu, T.T. Zhou, Z.Z. Ye, J.G. Lu, and X.H. Pan, *J. Appl. Phys.* **113**, 163704 (2013).
18. Z. Zhang, Y. Zhao, and M. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033101 (2006).
19. V.I. Sokolov, *Semiconductors* **28**, 329 (1994).
20. V.I. Sokolov and A.N. Mamedov, *JETP Lett.* **43**, 237 (1986).
21. A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
22. E. Feldbach, I. Kuusmann, and G. Zimmerer, *J. Lumin.* **24/25**, 2, 433 (1981).
23. Ю.А. Кругляк, А.В. Глушков, Н.Е. Кругляк, *Вестник Одесского государственного экологического университета* **11**, 210 (2011).
24. В.Н. Чурманов, В.И. Соколов, В.А. Пустоваров, Н.Б. Груздев, Н. Миронова-Улмане, *Оптика и Спектроскопия* **121**, 21 (2016).

### Charge transfer transitions in optical spectra of Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O oxides

V.N. Churmanov, V.I. Sokolov, V.A. Pustovarov, N.B. Gruzdev, M.A. Uimin, I.V. Byzov, A.V. Druzhinin, A.V. Korolyov, G.A. Kim, A.F. Zatsepin, and J.A. Kuznetsova

In Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O ( $c = 0.008$ ) oxides the radiating recombination with charge transfer was observed in temperature region of 8300 K. This recombination arises due to strong hybridization of  $3d$ -states of Ni<sup>2+</sup> ion and band states. In spectrum of excitation of charge transfer radiation the LO vibrational repetitions of two lines of charge transfer exciton were registered with energy interval approximately 25 meV. In absorption spectrum of NiO nanocrystals two weak peaks at the energies of 3.510 and 3.543 eV were discovered; these peaks are in strong dependence from the temperature. These peaks are interpreted as charge transfer excitons on the edge of NiO fundamental absorption. The distance between the lines of charge transfer excitons in Ni<sub>c</sub>Mg<sub>1-c</sub>O oxide spectra is caused by spin-orbit splitting of the valence band top, which is formed by  $p$ -states of oxygen ions.

PACS: **78.40.-q** Absorption and reflection spectra: visible and ultraviolet;  
**78.55.-m** Photoluminescence, properties and materials.

Keywords: photoluminescence, optical absorption, NiO, MgO, charge transfer transitions, excitons.