

Проявление экситонов в спектрах низкотемпературной люминесценции твердых растворов оксидов цинка и никеля

В.Н. Чурманов², В.И. Соколов¹, В.А. Пустоваров², Н.Б. Груздев¹, В.Ю. Иванов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН
ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620108, Россия

²Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002, Россия
E-mail: visokolov@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 9 октября 2018 г., опубликована онлайн 20 декабря 2018 г.

Исследованы спектры рентгенолюминесценции твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$ ряда составов, включая оксид никеля ($x = 1$), в окрестности линий I_1 и I_2 с энергиями 3,339 и 3,393 эВ. Ранее обнаружена сильная температурная зависимость этих линий, подобная проявляющейся при наблюдении донорных и акцепторных экситонов $3d$ -примесей в соединениях $II-VI:3d$, а также изменение соотношения интенсивности с повышением температуры и различная кинетика затухания, что позволило предположительно связать происхождение линий I_1 и I_2 с излучательным распадом экситонов, имеющих разную природу. На основании полученных в работе результатов было подтверждено, что ширина запрещенной щели данных соединений не зависит от состава растворов (т.е. от концентрации x), а в соединении NiO вблизи дна зоны проводимости имеется набор состояний никеля как d -, так и s -типа. На основании проведенного анализа электронного энергетического спектра, рассчитанного для исследованных твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$, установлено, что одна из наблюдаемых линий спектра рентгенолюминесценции связана с экситоном $s-p$ -типа, а другая — с экситоном $p-d$ -типа.

Ключевые слова: твердые растворы $Zn_{1-x}Ni_xO$, экситоны, люминесценция, широкозонные полупроводники.

Введение

Структура энергетического спектра оксидных соединений переходных металлов $3d$ -типа (таких как NiO и CoO), а также оксида цинка с примесями переходных металлов относится к актуальной тематике физики бинарных оксидов. Одним из методов решения проблем в этой области является исследование экситонов. В данной работе продолжены исследования твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$, начатые в работах [1–4]. В работе [1] в спектрах рентгенолюминесценции данного соединения при $x = 0,3$ были обнаружены две интенсивные линии при энергиях 3,339 и 3,393 эВ. В работе [2] сообщалось о сильном влиянии температуры на эти линии I_1 и I_2 : сдвиге и уширении линий, а также об изменении соотношения их интенсивностей с повышением температуры. Если при температуре 30 К линии одинаково интенсивны, то с понижением температуры до 8 К

интенсивность линии I_2 становится вдвое больше, чем линии I_1 . В той же работе сообщалось о разном характере кинетики затухания этих линий как при температуре 7,5 К, так и при температуре 30 К. Было также показано, что такое поведение подобно влиянию температуры на донорные и акцепторные экситоны $3d$ -примесей в соединениях $II-VI:3d$, например ZnO:Ni; ZnSe:Ni [5]. Различный характер кинетики затухания и температурной зависимости линий I_1 и I_2 позволил высказать соображение о разной физической природе этих линий. В теоретической работе [6] было показано, что ширина запрещенной щели твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$ практически не зависит от состава x , а дно зоны проводимости формируется d -состояниями никеля и s -состояниями цинка, что оправдывает наше допущение о разной природе линий I_1 и I_2 . Кроме того, наличие $4s$ -состояний в зоне проводимости оксида никеля отмечалось в работе [7], согласно этой работе

данное состояние расположено на расстоянии приблизительно 5 эВ от дна зоны проводимости.

В настоящей работе исследованы спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$ при различных величинах концентрации x (в том числе и образцов NiO, т.е. при $x = 1$) в области линий I_1 и I_2 и при различных величинах энергии возбуждения в области края оптического поглощения. Основной целью проведенных исследований было изучение возможных механизмов релаксации носителей заряда и излучательной рекомбинации с использованием люминесцентной спектроскопии с разрешением во времени порядка нескольких наносекунд. Новые экспериментальные данные позволяют считать, что линии I_1 и I_2 возникают в результате излучательной аннигиляции экситонных образований. Разница состоит в том, что эти образования для линий I_1 и I_2 имеют разный тип: в одном случае это экситон s - p -типа $\{eh\}$, а в другом — p - d -экситон с переносом заряда типа $\{d^9h\}$; s - p -экситон возникает в результате кулоновского связывания s -электрона цинка или никеля в зоне проводимости и p -дырки кислорода в валентной зоне, а d - p -экситон образуют d -электрон никеля в зоне проводимости и p -дырка кислорода в валентной зоне.

Эксперимент

Измерения спектров люминесценции были выполнены на образцах NiO и твердых растворах $Zn_{1-x}Ni_xO$ с кристаллической структурой каменной соли. В качестве исходного материала использовались порошки NiO (99%; Prolabo) и ZnO (99,99%; Alfa Aesar), которые были спрессованы в таблетки под давлением приблизительно 1250 бар и помещены в золотые капсулы. Эксперименты по затуханию при 7,7 ГПа и 1000–1100 К были выполнены с использованием аппарата высокого давления тороидного типа. Детали методики эксперимента и калибровки описаны в работе [8]. Размеры зерен исследуемых образцов по данным электронной микроскопии составляли около 10–20 мкм. Спектры фотолюминесценции были записаны в двух вариантах: либо в интегральном окне (время-интегрированные спектры), в котором временной интервал между импульсами синхротронного облучения составлял 96 нс и во время этого интервала велась регистрация, либо в быстром окне с параметрами $\delta t = 0,1$ нс, $\Delta t = 20$ нс, где δt — промежуток времени между импульсом и началом регистрации, а Δt — продолжительность регистрации импульса. Временное разрешение системы детектирования составляло 250 пс. Разрешенные во времени спектры фотолюминесценции (ФЛ), а также кинетика затухания под воздействием XUV возбуждения были измерены при температуре 8 К, используя синхротронное облучение, монохроматизированное с помощью монохроматора Zeiss SX700. Эмиссионные спектры ФЛ были измерены с использованием вакуумного монохроматора (0,4 м

схема Сейя–Намиока) и фотоумножителя (MCP 1645, Hamamatsu).

Результаты и обсуждения

На рис. 1(а) представлены результаты исследования рентгеновской люминесценции твердых растворов $Zn_{0,4}Ni_{0,6}O$ при селективном возбуждении XUV фотонами из ультрамягкой рентгеновской области с энергиями 130 и 850 эВ и температуре $T = 8$ К. В результате такого возбуждения возникают электрон в зоне проводимости и дырка во внутренней оболочке облучаемого атома. Затем эта дырка перемещается в валентную зону в результате рентгеновской флуоресценции или оже-процесса. В конечном итоге возникают дырка возле вершины валентной зоны и релаксированный электрон на дне зоны проводимости. При энергии возбуждения $E_{exc} = 130$ эВ глубина проникновения излучения синхротронного облучения составляет 0,02 мкм, а при $E_{exc} = 850$ эВ — 0,43 мкм [9]. В твердых растворах $Zn_{1-x}Ni_xO$ электронно-дырочные пары возникают на глубине приблизительно 0,05 мкм от поверхности под воздействием оптического междузонного возбуждения [9]. При наличии оптического возбуждения дефектность материала имеет наибольшую степень вблизи поверхности и значительно уменьшается при возбуждении с энергией $E_{exc} = 850$ эВ. Как показано в работе [2], кинетика затухания линии I_1 при энергии возбуждения $E_{exc} = 130$ эВ значительно медленнее, чем линии I_2 . Так, при температуре 7,5 К время затухания этих линий составляет соответственно 0,61 и 0,09 нс. Время релаксации дырки к вершине валентной зоны оценивается значительно ниже обеих этих величин. Субнаносекундная величина времени затухания люминесценции дает нам возможность приписать происхождение излучательной рекомбинации, в результате которой проявляются наблюдаемые линии I_1 и I_2 , исключительно электронам вблизи дна зоны проводимости и дыркам вблизи вершины валентной зоны. Процессы возбуждения могут также индуцировать d - d -переходы с переносом заряда, т.е. переходы электрона с одного иона никеля на другой, в результате которых образуются $Ni^+(d^9)$ и $Ni^{+3}(d^7)$ ионы. d^9 -состояния формируют зону проводимости, тогда как d^7 -состояния расположены глубже, в валентной зоне. Дырки в d -состояниях будут подниматься к вершине валентной зоны за то же время, что и дырки, генерированные рентгеновским возбуждением. Таким образом, d - d -переходы с переносом заряда не могут возникать при субнаносекундной или наносекундной излучательной рекомбинации.

На рис. 1(б) приведены результаты исследования люминесценции твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$ с другим значением концентрации никеля $x = 0,2$ ($Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$). Спектры люминесценции $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$ на рис. 1(б) приведены для энергий возбуждения $E_{exc} = 130$ эВ (3) и 450 эВ (4) и температуре $T = 8$ К. На рис. 2 представлен

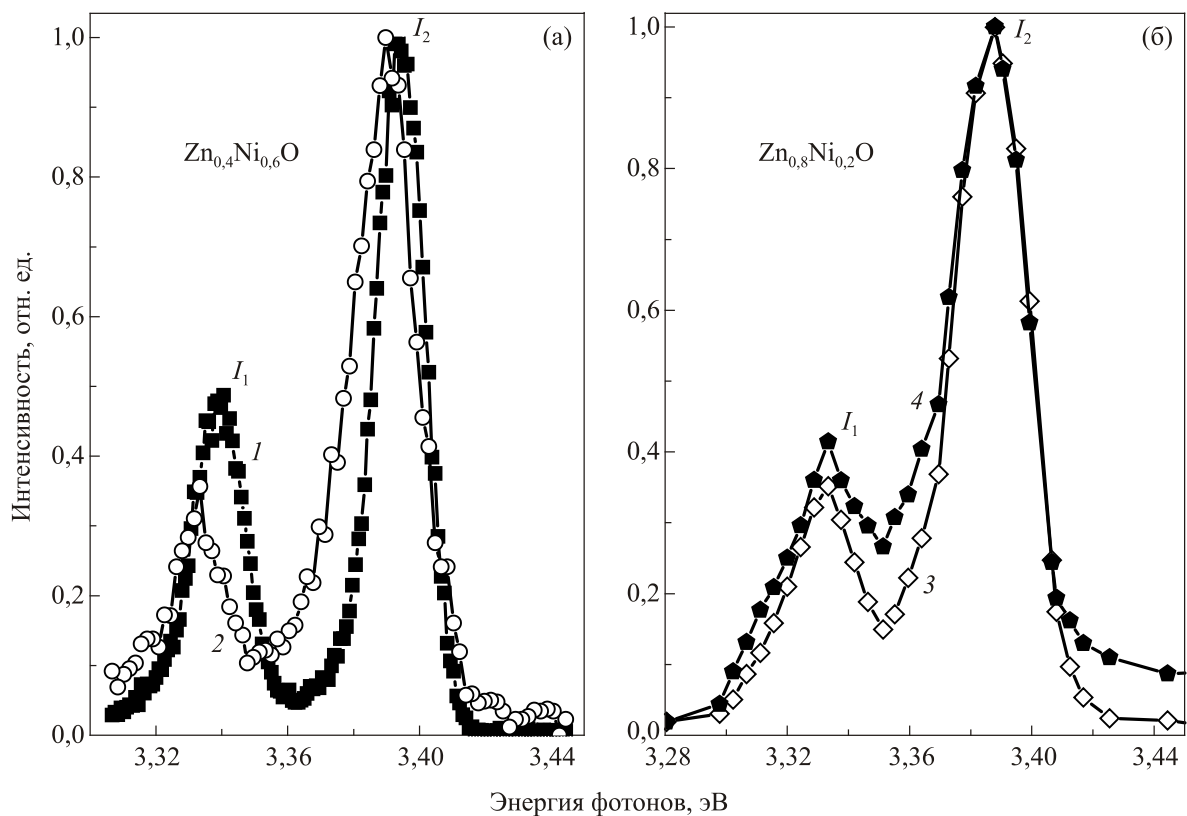


Рис. 1. Разрешенные во времени спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{0,4}Ni_{0,6}O$ (быстрое окно) при энергии возбуждения $E_{exc} = 130$ эВ (1) и 850 эВ (2) и температуре $T = 8$ К (а); спектры люминесценции $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$ (интегральное окно) при энергии возбуждения $E_{exc} = 130$ эВ (3) и 450 эВ (4) и температуре $T = 8$ К (б).

аналогичный спектр для чистого оксида никеля (что соответствует случаю $x = 1$) при $E_{exc} = 130$ эВ и $T = 8$ К. Из сравнения рисунков 1(а), (б) и 2 хорошо заметно отсутствие сдвига линий в сторону больших либо меньших энергий с изменением величины x , изменяется лишь соотношение интенсивностей линий. Тем самым, был экспериментально подтвержден сделанный в работе [6] вывод о том, что ширина запрещенной щели в

твердых растворах $Zn_{1-x}Ni_xO$ не зависит от концентрации ионов цинка, а также показано, что в соединении NiO вблизи дна зоны проводимости имеется набор состояний никеля как d^- , так и s -типа. Энергетические положения линий I_1 и I_2 для различных концентраций цинка в твердых растворах $Zn_{1-x}Ni_xO$ схематически показаны на рис. 3, где видно, что эти положения практически не зависят от концентрации цинка. Инвариантное поведение ширины запрещенной зоны было доказано недавними результатами EXAFS исследований в работе [10]. Согласно этой работе, межатомные расстояния Ni–O почти не зависят от состава твердого раствора $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($0,2 \leq x \leq 1,0$) со структурой каменной соли и, таким образом, электростатическое взаимодействие в Ni–O₆-кластере практически одинаково для любого состава. Именно поэтому энергетические состояния как d^8 -конфигурации иона Ni^{2+} , так и состояния d^9+h имеют одинаковые энергетические величины для всех твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Согласно теоретическим расчетам зонной структуры соединений $Zn_{1-x}Ni_xO$ и NiO [6,11], зона проводимости и валентная зона этих материалов формируются за счет гибридизации $2p$ -состояний кислорода и $3d$ -состояний никеля. Для оксида никеля вершина валентной зоны конкретно сформирована $2p$ -состояниями кислорода и t_{2g} -состояниями никеля. Ширина валентной

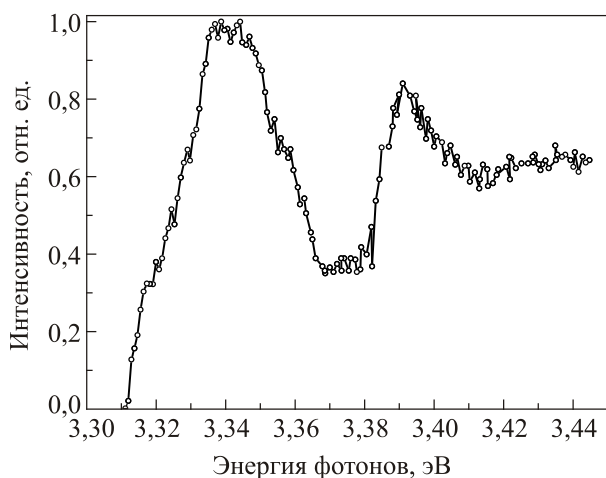


Рис. 2. Спектр люминесценции NiO, $E_{exc} = 130$ эВ; $T = 8$ К.

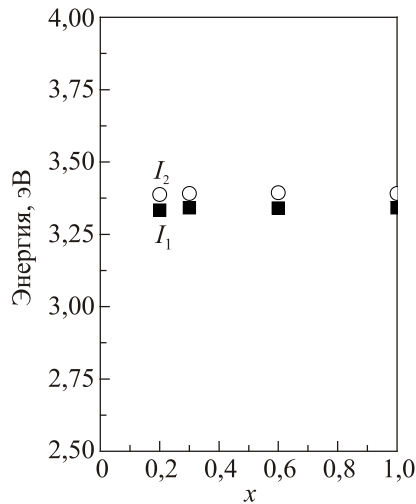


Рис. 3. Энергетическое положение линий I_1 (■) и I_2 (○) при различных концентрациях никеля x в твердых растворах $Zn_{1-x}Ni_xO$.

зоны составляет 7,5 эВ. В формирование дна зоны проводимости основной вклад вносят e_g -состояния никеля, имеется также небольшой вклад от $2p$ -состояний кислорода. Увеличение концентрации цинка ведет, главным образом, к сокращению количества незаполненных $3d$ -образований никеля. Следовательно, высота пиков, соответствующих e_g -зоне проводимости будет уменьшаться. Вероятно, именно поэтому линия I_1 на рис. 1(б) (соответствующая составу $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$) имеет меньшую интенсивность, чем на рис. 1(а) (для случая $Zn_{0,4}Ni_{0,6}O$). На основании вышесказанного можно сделать вывод, что происхождение узких линий I_1 и I_2 в спектрах люминесценции соединений $Zn_{1-x}Ni_xO$ и NiO обязано излучательной рекомбинации двух типов экситонов. А именно: обе линии связаны с экситонами Ванье–Мотта, только линия I_1 с экситоном s - p -типа $\{eh\}$ (возникающего в результате кулоновского связывания s -электрона цинка или никеля в зоне проводимости и p -дырки кислорода в валентной зоне), а линия I_2 — с экситоном p - d -типа $\{d^9h\}$ (его образуют d -электрон никеля в зоне проводимости и p -дырка кислорода в валентной зоне, также за счет кулоновского связывания). Возможные механизмы образования этих линий показаны на рис. 4. В правой части этого рисунка показаны описанные выше процесс возбуждения с образованием дырки во внутренней оболочке возбуждаемого атома (сплошной стрелкой) и процессы релаксации дырки к вершине валентной зоны и электрона ко дну зоны проводимости (пунктирными стрелками). В левой же части рис. 4 приведены зонные кривые s - и p -типа, а также связанные с s - и p -подзонами проводимости экситонные уровни. Из всего этого можно также заключить, что s -состояние никеля в NiO лежит вблизи дна зоны проводимости. Этот вывод отчасти подтверждается результатами последних теоретических расчетов электронных состояний NiO [12], показывающими, что s -состоя-

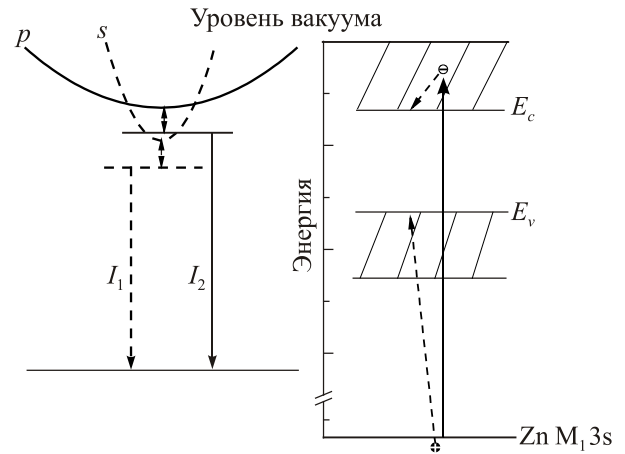


Рис. 4. Возможные механизмы происхождения линий I_1 и I_2 , возбуждения и релаксации в соединениях $Zn_{1-x}Ni_xO$.

ние иона Ni^{2+} лежит невысоко относительно дна зоны проводимости. Ранее же предполагалось [7], что s -состояние никеля находится в зоне проводимости очень высоко — на расстоянии 5 эВ от ее дна.

Вычисления энергетического спектра оксида никеля показывают, что в формировании валентной зоны участвуют d -состояния ближайших ионов никеля, расположенных на расстоянии 2,09 Å от некоторого иона кислорода, и валентная зона имеет большую энергетическую ширину. А вот зона проводимости формируется в результате перекрывания d -состояний ионов никеля, расположенных на большем расстоянии — 3,62 Å, и потому имеет значительно меньшую ширину по сравнению с валентной зоной [11]. Этот факт косвенно подтверждает экспериментальный результат, показывающий, что подвижность дырок больше, чем подвижность электронов. В результате межзонного возбуждения (сплошная стрелка на рис. 4) дырка начинает перемещаться по ионам кислорода в кулоновском поле отрицательно заряженных центров Ni^{2+} , захвативших лишние девять электронов. Такое электронно-дырочное образование и называется p - d -экситоном с переносом заряда.

Заключение

Исследованы спектры люминесценции твердых растворов $Zn_{0,4}Ni_{0,6}O$ и $Zn_{0,8}Ni_{0,2}O$, а также оксида никеля в спектральной области линий I_1 и I_2 при температуре 8 К. Экспериментально установлено, что ширина запрещенной зоны твердых растворов $Zn_{1-x}Ni_xO$ не зависит от концентраций ионов цинка и никеля. В дальнейшем это было подтверждено теоретическими расчетами. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что узкие линии I_1 и I_2 в спектре люминесценции материалов указанного состава возникают в результате излучательной рекомбинации экситонов s - p - и p - d -типов.

Авторы благодарят В.И. Анисимова, А.В. Лукоянова, И.В. Леонова и М.А. Коротина за детальное обсуждение проблем экситонов в оксидных соединениях $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Работа была выполнена в рамках государственного контракта по теме «Электрон» № 01201463326. Исследования были поддержаны Актом 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006.

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.Yu. Ivanov, N.B. Gruzdev, P.S. Sokolov, and A.N. Baranov, *Optics and Spectroscopy* **116**, 798 (2014).
3. V.N. Churmanov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.Yu. Ivanov, and V.A. Pustovarov, *Phys. Proc.* **76**, 120 (2015).
4. V.N. Churmanov, V.I. Sokolov, N.B. Gruzdev, V.Yu. Ivanov, and V.A. Pustovarov, *Phys. Status Solidi C* **13**, 610 (2016).
5. V.I. Sokolov, *Semiconductors* **28**, 329 (1994).
6. M.A. Korotin, Z.V. Pchelkina, N.A. Skorikov, E.Z. Kurmaev, and V.I. Anisimov, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 115501 (2014).
7. G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
8. A.N. Baranov, P.S. Sokolov, O.O. Kurakevich, V.A. Tafeenko, D. Trots, and V.L. Solozhenko, *High Pressure Research*. **28**, 515 (2008).
9. *X-ray Interactions with Matter*: <http://henke.lbl.gov>.
10. Yu. Babanov, D. Ponomarev, and Yu. Salamatov, *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012118 (2013).
11. J. Kuneš, V.I. Anisimov, A.V. Lukoyanov, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **75**, 165115 (2007).
12. I.A. Nekrasov, N.S. Pavlov, and M.V. Sadovskii, *J. Exp. Theor. Phys.* **143**, 713 (2013).

Прояв екситонів в спектрах низькотемпературної люмінесценції твердих розчинів оксидів цинку та нікелю

В.Н. Чурманов, В.И. Соколов, В.А. Пустоваров,
Н.Б. Груздев, В.Ю. Иванов

Досліджено спектри рентгенолюмінесценції твердих розчинів $Zn_{1-x}Ni_xO$, що мають різний склад, включаючи оксид нікелю ($x = 1$), поблизу ліній I_1 та I_2 з енергіями 3,339 та 3,393 еВ. Раніше було виявлено сильну температурну залежність цих ліній, яка подібна до виявленої при спостереженні

донорних та акцепторних екситонів $3d$ -домішок в сполуках $II-VI:3d$, а також зміна співвідношення інтенсивності з підвищенням температури та різна кінетика загасання, що дозволило імовірно пов'язати походження ліній I_1 і I_2 з випромінювальним розпадом екситонів, які мають різну природу. На підставі отриманих в роботі результатів було підтверджено, що ширина забороненої щілини даних сполук не залежить від складу розчинів (тобто від концентрації x), а в сполуці NiO поблизу дна зони провідності є набір станів нікелю як d -, так і s -типу. На основі проведеного аналізу електронного енергетичного спектра, який розраховано для досліджених твердих розчинів $Zn_{1-x}Ni_xO$, встановлено, що одна з ліній спектра рентгенолюмінесценції, яка спостерігається, пов'язана з екситоном $s-p$ -типу, а інша — з екситоном $p-d$ -типу.

Ключові слова: тверді розчини $Zn_{1-x}Ni_xO$, екситон, люмінесценція, широкозонні напівпровідники

The manifestation of excitons in low-temperature luminescence spectra of solid solutions of zinc and nickel oxides

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

The given paper is devoted to investigation of the x-ray luminescence spectra of $Zn_{1-x}Ni_xO$ solid solutions of a number of concentrations, including NiO ($x = 1$) around the lines I_1 and I_2 with energies of 3,339 and 3,393 eV correspondingly. Earlier a strong temperature dependence on these lines similar to the one manifesting itself during observation of the donor and acceptor excitons of $3d$ -impurities in $II-VI:3d$ compounds had been discovered, along with the changing of ratio of intensities with the increasing of temperature and different decay kinetics, which allowed us to assume the origin of I_1 and I_2 lines with radiative annihilation of excitons with the different physical nature. The results achieved in the study allowed the authors to confirm the fact that the width of bandgap in the given compounds does not depend on their composition (i.e., on concentration x) and in NiO near the bottom of the conduction band a number of states of nickel of both d - and s -types exists. Basing on the conducted analysis of electronic energy spectrum, calculated for the investigated solid solutions $Zn_{1-x}Ni_xO$ it was concluded that one of the lines of the x-ray luminescence spectrum is connected with the exciton of the $s-p$ -type, and the other with the exciton of the $p-d$ -type.

Keywords: $Zn_{1-x}Ni_xO$ solid solutions, excitons, luminescence, wide gap semiconductors.