

На правах рукописи

ЧУРМАНОВ Владимир Николаевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ОКСИДЕ НИКЕЛЯ
И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$, $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Соколов Виктор Иванович

Официальные оппоненты: **Зубков Владимир Георгиевич**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный
сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа;

Спаский Дмитрий Андреевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», старший научный сотрудник отдела физических
проблем квантовой электроники Научно-исследовательского
института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «22» декабря 2017 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=274006>

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ближайшего окружения 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. NiO является актуальным материалом для изготовления гетероперехода $n\text{-ZnO}/p\text{-NiO}$. 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 нанокompозитов на его основе. 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 [1] и С. Хуфнера [2], выполненных с промежутком практически в двадцать лет, NiO рассматривался как модельный диэлектрик Мотт-Хаббардовского типа с запрещенной зоной, формируемой межзонными $Ni^{2+} - Ni^{2+} d-d$ переходами с переносом заряда. В 1985 году Дж. Заанен, Г. Заватски и Дж. Аллен [3] 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 [4] 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 [5]. 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 [6, 7] спектры катодо- и фотолюминесценции (ФЛ) 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 [8].

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 $Ni_cMg_{1-c}O$ и $Ni_xZn_{1-x}O$. 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 $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$ 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 $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$ 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 $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$ методом люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии с наносекундным временным разрешением в температурном диапазоне 8–300 К.
3. Проведение спектрально-кинетических исследований люминесценции твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ 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 $Ni_cMg_{1-c}O$, имеющих большую ширину запрещенной зоны оксида магния.

Научная новизна:

1. Впервые в оксидных соединениях NiO и $Ni_xZn_{1-x}O$ 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 $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$) при использовании синхротронного излучения при температуре 8 К, обусловленная взаимодействием $p-d$ экситонов с продольными оптическими (LO) фононами. Это является первым экспериментальным наблюдением в $Ni_cMg_{1-c}O$ проявления экситона с $p-d$ переносом заряда [$d^9 * h$].

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 Ванье-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 [9, 10].

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 (УМР) 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи исследования, определена научная новизна и фундаментальная значимость проведенного исследования, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В первой главе «Аналитический обзор» кратко описаны физико-химические свойства кристаллов NiO, кристаллическая структура оксида NiO и твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$. Рассмотрены общие вопросы спектроскопии ионов переходных металлов *d*-типа и физика взаимодействия примесного иона с кристаллической решеткой. Более подробно рассмотрены внутрицентровые переходы в ионе Ni^{2+} , обсуждена природа *3d*-зоны в оксиде никеля. Приведены литературные данные о люминесценции примесных ионов в кристалле NiO, а также данные о ширине запрещенной зоны в NiO. Далее обсуждались общие сведения о переходах с электронным переносом заряда в системе «лиганд-металл» и приведены данные об изучении переходов с переносом заряда в кристалле NiO. Представлены основные сведения о высокоэнергетических возбуждениях люминесценции при энергиях, во много раз превышающих ширину запрещенной зоны. Рассмотрен вопрос Оже-релаксации на примесном *d*-центре, то есть механизм рекомбинации в полупроводниках, при котором энергия рекомбинирующей электронно-дырочной пары передаётся во внутрицентровое возбуждение *d*-примеси. На основе проведенного обзора литературы в конце главы формулируется цель и основные задачи исследования, указанные в общей характеристике работы.

Во второй главе «Объекты исследования и техника эксперимента» приведено описание объектов исследования - твердых растворов $rs-Ni_xZn_{1-x}O$ и $Ni_cMg_{1-c}O$, а также используемых экспериментальных методик.

Наночастицы твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ были синтезированы в Институте физики твердого тела университета Латвии (г. Рига, Латвия) и переданы нам для исследования Мироновой-Улмаие Н.А. Наночастицы твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ 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 $Ni_cMg_{1-c}O$. Далее наночастицы твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ были спрессованы в таблетки для регистрации спектров ФЛ и ВФЛ.

Твердые растворы $rs-Ni_xZn_{1-x}O$ с кристаллической решеткой каменной соли (*rs*) были синтезированы в Московском государственном университете (г. Москва, Россия) и переданы

нам для исследования Соколовым П.С. и Барановым А.Н. Синтез кубических твердых растворов $rs\text{-Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ проводили методом закалки от 7.7 ГПа и 1450–1650 К. По данным растровой электронной микроскопии полученные образцы являются крупнокристаллическими с размерами зерен до десятков микрон.

Нанокристаллы NiO с размерами порядка 25 нм были синтезированы в ИФМ УрО РАН и предоставлены нам для исследования Уйминым М.А. Они были спрессованы в таблетки для регистрации спектров ФЛ и ВФЛ. Образцы для измерения спектров оптического поглощения света формировались методом осаждения нанопорошков на кварцевую подложку.

Спектрально-люминесцентные исследования твердых растворов при возбуждении лабораторным источником ультрафиолетового возбуждения (дейтериевая лампа) в интервале температур 8–300 К проводили в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированных установок для измерения фотолюминесценции.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции с временным разрешением в интервале температур 8–300 К измерены на станции SUPERLUMI (УФ/ВУФ-возбуждение в области 3.7–25 эВ) и на канале BW3 (возбуждение УМР излучением в области 130–850 эВ) накопителя DORIS (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия).

В третьей главе «Время-разрешенная люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия процессов переноса заряда в твердых растворах $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ » 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 наносекундным временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением в ВУФ области, а также с применением техники фотолюминесцентной спектроскопии при возбуждении УФ-излучением.

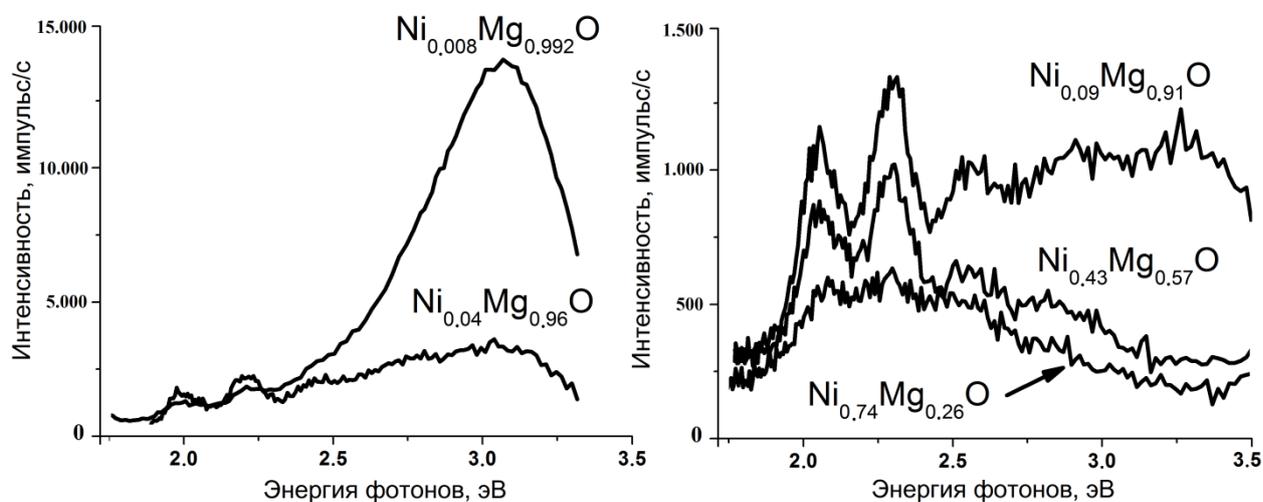


Рис.1. Спектры ФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при температуре 8 К при возбуждении $E_{ex}=3.815$ эВ

Спектры люминесценции твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ при синхротронном возбуждении при температуре $T = 8 \text{ K}$ 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 (рис. 1). Все наблюдаемые в спектре полосы имеют значительную ширину, объясняемую люминесценцией из глубоких центров. Экспериментальные данные указывают на то, что в $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ наблюдаются два механизма возбуждения и релаксации электронной системы: примесный $p-d$ -переход с переносом заряда и внутрицентровые $d-d$ -переходы через энергетические уровни $3d$ -оболочки Ni^{2+} .

На основе экспериментальных данных для твердого раствора $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ предложена модель излучательных переходов через примесные уровни иона Ni^{2+} , показанная на рис.2. 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, эффект Оже на примесном центре или дефекте,

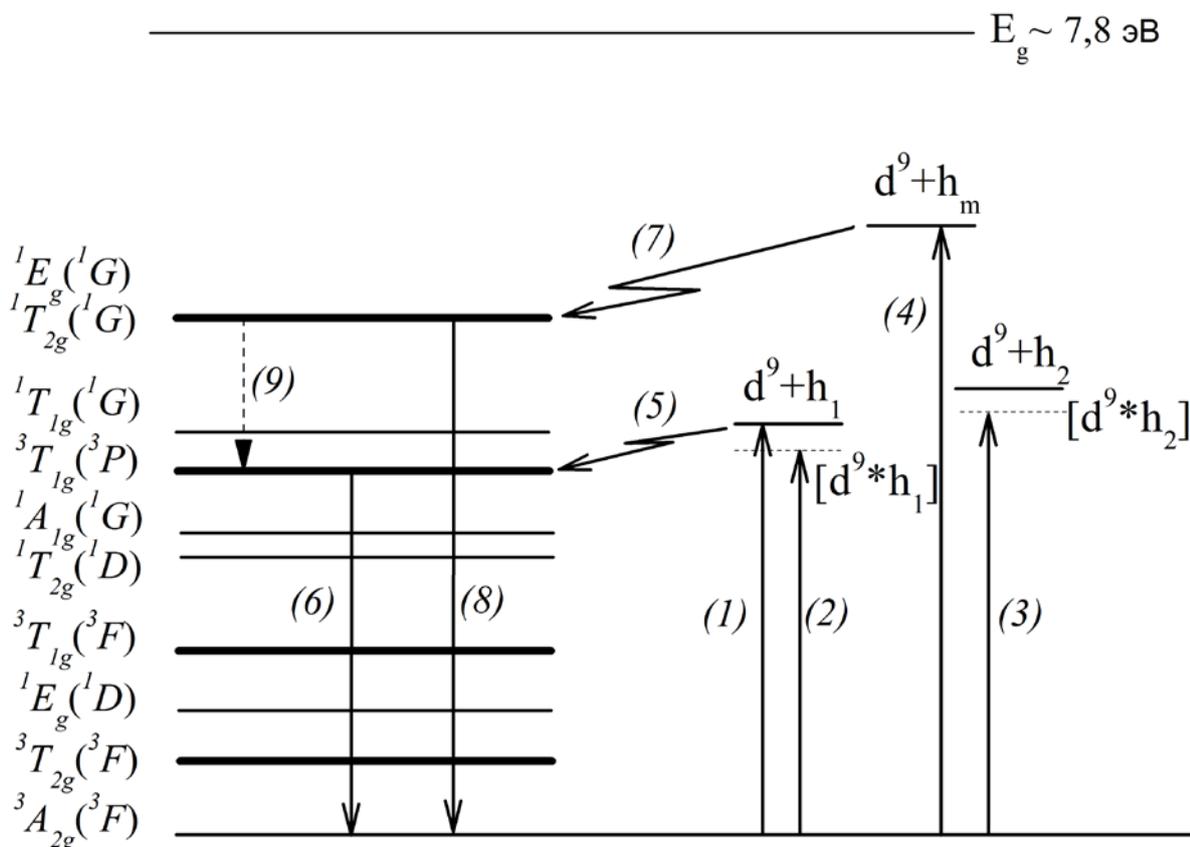


Рис.2. Схема излучательной и безызлучательной рекомбинации через примесные уровни иона Ni^{2+} (конфигурация d^8) в твердом растворе $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$. (1,4) - возбуждение состояний с $p-d$ переносом заряда; (2,3) - бесфононные линии экситонов с $p-d$ переносом заряда; (5,7) - оже-процессы,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

представляющий собой безызлучательную рекомбинацию электронно-дырочной пары с передачей энергии возбуждения в d -оболочку, в результате которого ион $3d$ -примеси оказывается в одном из возбужденных состояний. На рис. 2 он показан зигзагообразной стрелкой (процессы 5 и 7)). Отметим, что в случае резонансного совпадения внутрицентрового состояния и состояния с переносом заряда Оже-рекомбинация существенно усиливается. Далее происходит внутрицентровая излучательная рекомбинация до основного состояния ${}^3A_{2g}({}^3F)$ (переходы 6 и 8) или безызлучательная релаксация по состояниям d^8 конфигурации (переход 9). 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.

На рис.3 полоса возбуждения твердого раствора $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$), из-за малой концентрации никеля обусловленная переходами с переносом заряда $d^8+h\omega \rightarrow h+d^9$, представлена вместе с краем возбуждения ФЛ нанокристалла NiO . Наибольший рост спектра поглощения нанокристаллов NiO также совпадает с длинноволновым краем спектра возбуждения твердого раствора $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$). Близкое расположение двух кривых на рис.3 позволяет считать, что край фундаментального поглощения в оксиде никеля формируется $p-d$ переходами с переносом заряда $d^8+h\omega \rightarrow h+d^9$, а энергия $p-d$ перехода $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c = 0.008$) близка к энергии запрещенной щели NiO .

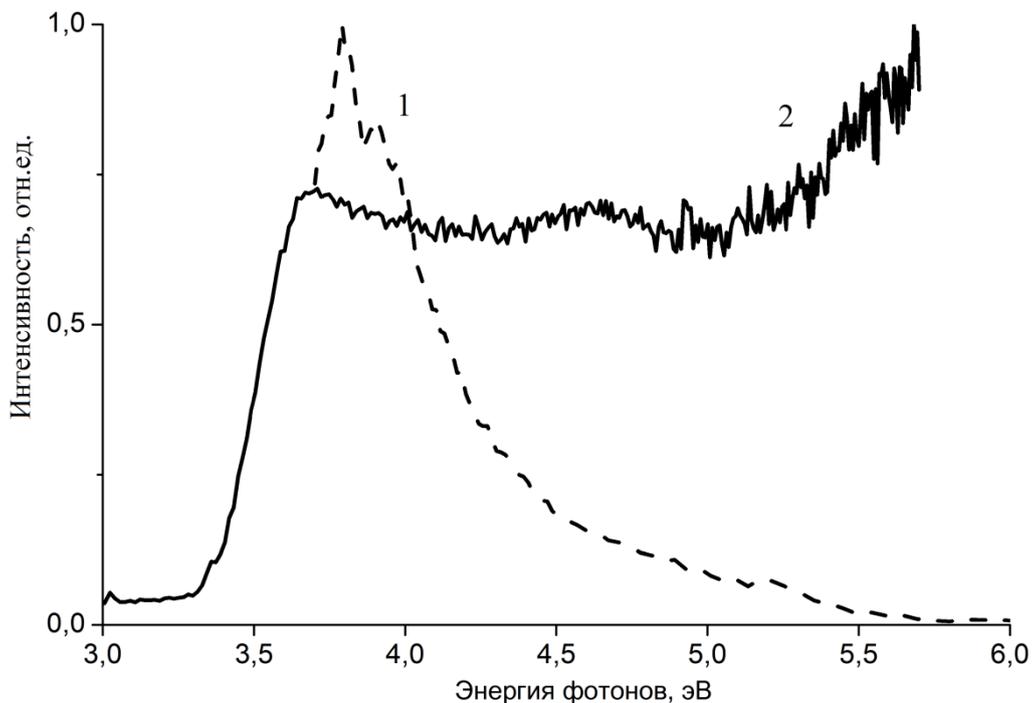


Рис.3. Спектр ВФЛ твердого раствора $Ni_{0.008}Mg_{0.992}O$ при энергии излучения 3.28 эВ (1) и нанокристалла NiO при энергии излучения 2.71 эВ (2) при температурах 8 К (1) и 90 К (2)

В спектрах ФЛ твердых растворов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ ($c = 0.008$) при температурах 300 К, 80 К и 8 К (рис. 4 а и б) 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.4 б). Установлено, что спектры ФЛ состоят из нескольких полос, принадлежащих разным рекомбинационным излучательным процессам. В общем случае такими процессами являются рекомбинационная люминесценция через d^9 - состояния с переносом заряда (далее люминесценция с переносом заряда) и рекомбинационная люминесценция через внутрицентровые d -состояния, происходящая после безызлучательной передачи энергии за счет эффекта Оже на примесном центре из состояний с переносом заряда во внутрицентровые d -состояния. Разная энергия возбуждения люминесценции позволила выявить различия в спектрах ФЛ, так как возбуждение непосредственно во внутрицентровые состояния дает возможность наблюдать только внутрицентровую люминесценцию. Видно, что для температур 300 К, 90 К 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 спектра ФЛ с понижением температуры можно интерпретировать как усиление роли Оже-эффекта на примесном центре. 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), происходит прямое возбуждение этих состояний и косвенное

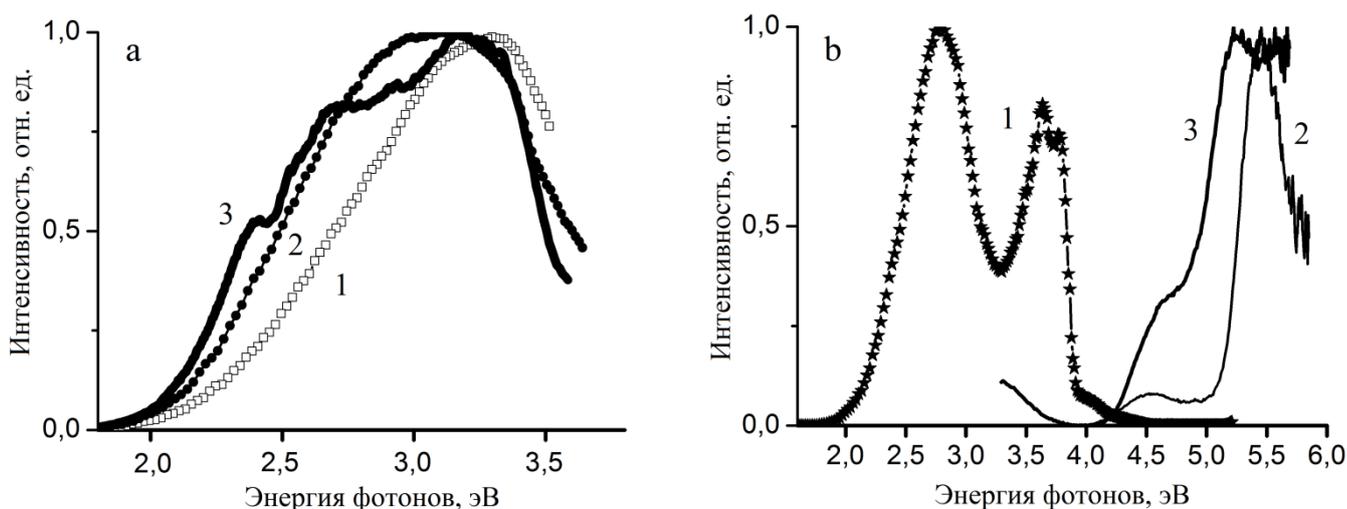


Рис.4. а - Спектры ФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ при возбуждении $E_{ex}=3.95$ эВ при температурах 300 К (1), 80 К (2) и 8 К (3);

б - Спектр ФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ при возбуждении $E_{ex}=5.4$ эВ (1) и спектры ВФЛ $\text{Ni}_{0.008}\text{Mg}_{0.992}\text{O}$ в области 3.7 эВ (2) и 2.75 эВ (3), $T = 80$ К.

возбуждение за счёт эффекта Оже на примесном центре. 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 примесном центре. Интенсивный пик в области 5.5 эВ в спектре возбуждения внутрицентрового излучения 3.7 эВ (рис.4 б) возникает в результате динамического Оже-эффекта, когда энергия релаксирующей электронно-дырочной пары $d^9 + h$ резонансно совпадает с состояниями ${}^1T_{2g}({}^1G)$ и ${}^1E_g({}^1G)$. Такой пик указывает на то, что в валентной зоне исследуемого соединения существует максимум плотности состояний (см. рис. 2, переход 4).

При возбуждении в области ВУФ (рис. 5 и 6) с временным разрешением твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ ($c=0.008$) при $T = 8$ К обнаружена серия периодических эквидистантных слабо-разрешенных пиков с интервалом 90 мэВ в спектре возбуждения излучения с энергией 3.3 эВ. Предложена модель рекомбинационных процессов, обуславливающих люминесценцию при 3.3 эВ. Примеси $3d$ -металлов создают в этих материалах глубокие энергетические уровни. При возбуждении фотонами определенных энергий наблюдаются переходы из валентной зоны на d^8/d^9 акцепторный уровень никеля. Отрицательно заряженная относительно кристаллической решетки примесь может захватить дырку на водородоподобную орбиту благодаря дальнедействующему кулоновскому полю. Такое состояние называется экситон с переносом заряда или акцепторный экситон [$d^9 * h$] (квадратные скобки обозначают кулоновское

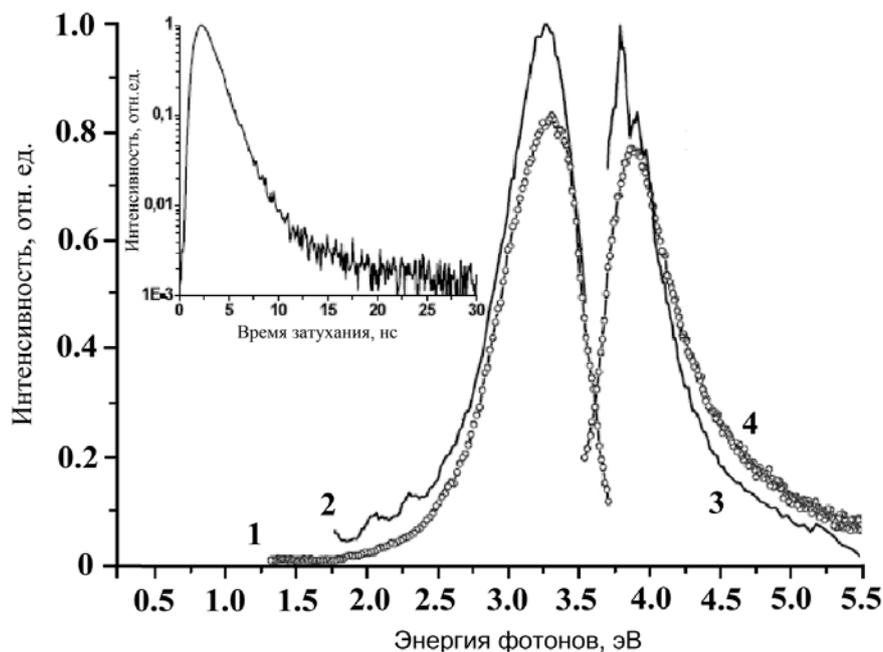


Рис.5. Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции $Ni_{0.008}Mg_{0.992}O$.

(1) ФЛ (непрерывное возбуждение), $E_{ex}=4.14$ эВ, $T=300$ К;

(2) ФЛ при СИ возбуждении (время-интегрированный спектр), $E_{ex}=3.815$ эВ, $T=8$ К;

(3) ВФЛ, $E_{излуч}=3.3$ эВ, $T=8$ К; (4) ВФЛ, $E_{излуч}=3.3$ эВ, $T=300$ К.

На врезке – кинетика затухания ФЛ при возбуждении $E_{ex}=3.815$ эВ в области 3.26 эВ, $T=8$ К

связывание). Энергия образовавшейся системы понижается на величину ϵ_h , являющуюся энергией связи водородоподобной дырки в кулоновском поле отрицательно заряженного центра $Ni^{1+}(d^9)$, поэтому акцепторный экситон должен наблюдаться ниже края полосы переноса заряда при энергии $\hbar\omega = E_{(d^9+h)} - \epsilon_h$ (состояние бесфононной линии ZPL (Zero Phonon Line) на рис. 6 и переход 2 на рис.2). Акцепторный экситон необходимо рассматривать как размытое связанное состояние, его неперенным свойством является сильное взаимодействие с продольными оптическими решеточными колебаниями (LO-фононы). Из-за этого на широких спектрах поглощения и ВФЛ появляются узкая головная бесфононная линия (ZPL) и серия её интенсивных LO-фононных повторений.

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что серия периодических колебаний обусловлена взаимодействием LO фононов с двумя бесфононными линиями экситонов с $p-d$ переносом заряда $[d^9*h]$, показанными на рис. 2 переходами 2 и 3. Энергетическая разница между двумя пиками каждого LO-повторения (25 мэВ), совпадающая со спин-орбитальным расщеплением вершины валентной зоны MgO, является надёжным экспериментальным доказательством перехода электронов под влиянием света из двух валентных подзон на примесь Ni.

В области найденного края фундаментального поглощения NiO представляет интерес изучение возможных экситонных состояний в других твердых растворах на базе оксида никеля. Для исследования были выбраны перспективные составы $Ni_xZn_{1-x}O$.

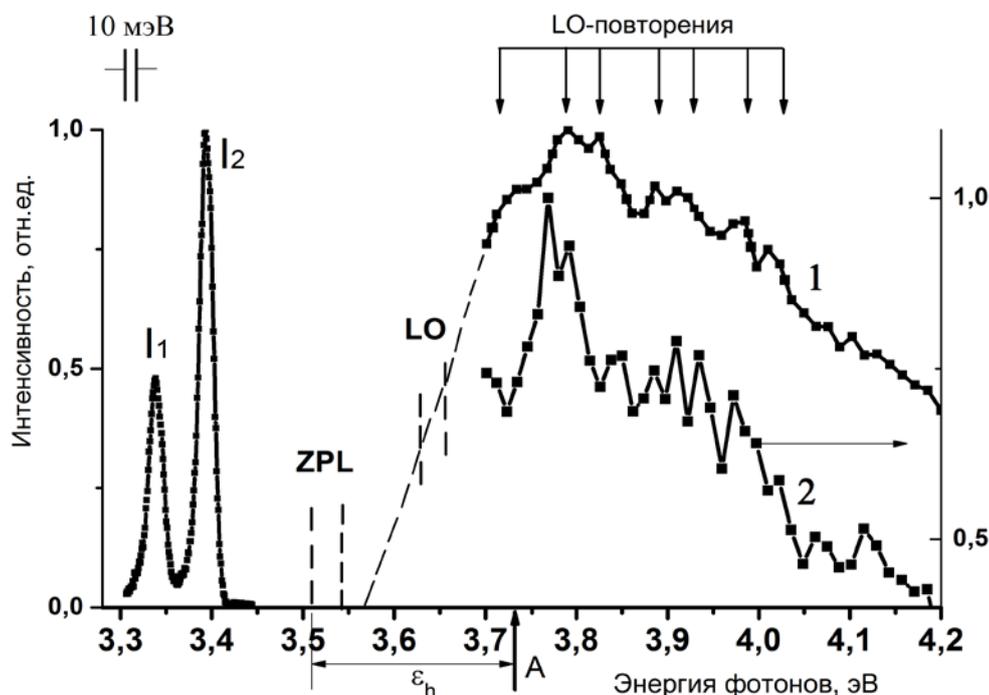


Рис.6. Спектры ВФЛ $Ni_{0.008}Mg_{0.992}O$ (1) и $Ni_{0.04}Mg_{0.96}O$ (2), $E_{излуч} = 3.3$ эВ, $T = 8$ К. Экситонные линии I1 и I2 в твердых растворах $Ni_xZn_{1-x}O$ даны для сравнения с возможным положением экситонных линий в $Ni_cMg_{1-c}O$

В четвертой главе «Люминесцентная спектроскопия твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ с использованием ВУФ- и ультрамягкого рентгеновского возбуждения» представлены экспериментальные результаты изучения ФЛ спектров NiO и твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ при помощи высокоэнергетичного возбуждения ВУФ- и УМР- диапазона с привлечением время-разрешенной техники регистрации ФЛ.

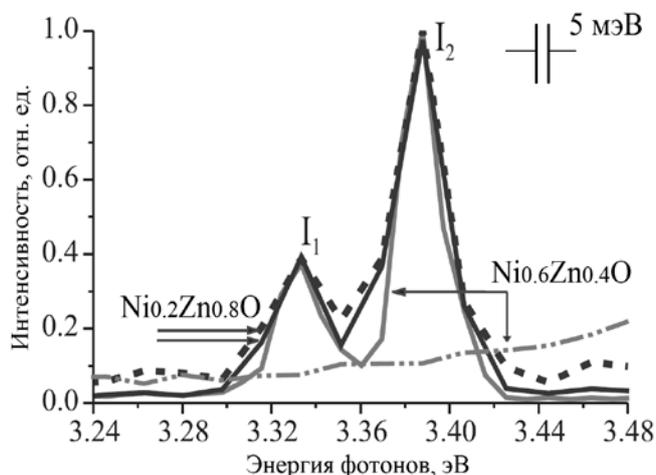


Рис.7. Спектры люминесценции твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ при УМР-возбуждении с энергиями:
 $E_{ex} = 130$ эВ, $T = 8$ К (сплошная линия);
 $E_{ex} = 130$ эВ, $T = 300$ К (штрихпунктирная линия);
 $E_{ex} = 450$ эВ, $T = 8$ К (штриховая линия)

При возбуждении в области УМР (рис. 7) с временным разрешением твердых растворов $Ni_xZn_{1-x}O$ обнаружено новое свечение в области 3.31–3.42 эВ. Дублет линий I_1 и I_2 характеризуется сверхбыстрой кинетикой затухания наносекундного диапазона (рис.8). Для выяснения природы этих линий было предпринято исследование влияния температуры и разных энергий возбуждения на линии I_1 и I_2 .

Полученные температурные зависимости (см. врезку на рис. 9) хорошо аппроксимируются известной формулой Мотта:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp(E_{act} / kT)}, \text{ где } E_{act} = 6.8 \pm 0.2 \text{ мэВ} -$$

энергия активации тушения. Рассматриваемая в настоящей работе температурная зависимость линий I_1 и I_2 в спектре люминесценции $Ni_xZn_{1-x}O$ аналогична температурным зависимостям пиков донорных и акцепторных экситонов в соединениях $A_{II}B_{VI}$ $[d^9h] \rightarrow d^8 + \hbar\omega$.

На рис. 9 представлены спектры люминесценции в области края фундаментального поглощения при возбуждении рентгеновскими фотонами с энергиями 130 эВ и 850 эВ. Данные энергии практически соответствуют возбуждению в

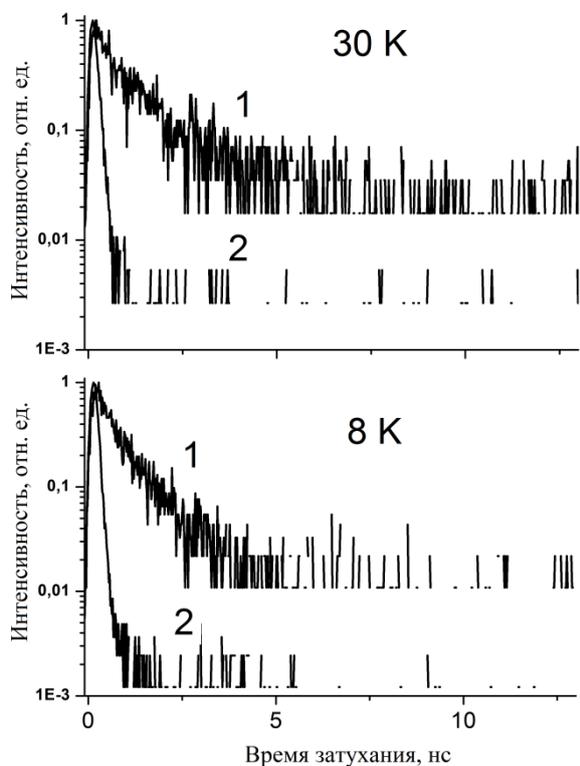


Рис.8. Кинетика затухания люминесценции линий I_1 (1) и I_2 (2) при температурах 30 К и 8 К при возбуждении $E_{ex} = 130$ эВ.

области остовных уровней кристаллообразующих атомов Zn и Ni. Как представляется, при этом возбуждении образуется электрон в зоне проводимости и дырка на остовном уровне. В нашем случае энергия возбуждения $E_{ex} = 130$ эВ соответствует возбуждению $M_1 3s$ -состояния Zn (энергия связи электрона - 139.8 эВ), а 850 эВ соответствует возбуждению $L_3 2p_{3/2}$ состояния Ni (энергия связи электрона - 852.7 эВ). Далее, в результате релаксационных процессов дырка подымается в валентную зону. В итоге образуется дырка на потолке валентной зоны и электрон на дне зоны проводимости. После этого возможно рассматривать процессы либо излучательной рекомбинации электрона и дырки, либо наблюдения люминесценции за счёт излучательной аннигиляции связанной кулоновским взаимодействием электронно-дырочной пары.

Узкие линии I_1 и I_2 низкотемпературной сверхбыстрой люминесценции в области энергий 3.31–3.42 эВ, имеющие разные постоянные времени затухания наносекундного диапазона и различную температурную зависимость, являются результатом излучательной рекомбинации экситонов разного типа. Линия I_1 может быть объяснена как излучательная рекомбинация ($s-p$) экситона Ванье-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 $Ni_xZn_{1-x}O$ [10]. Линия I_2 является экситоном

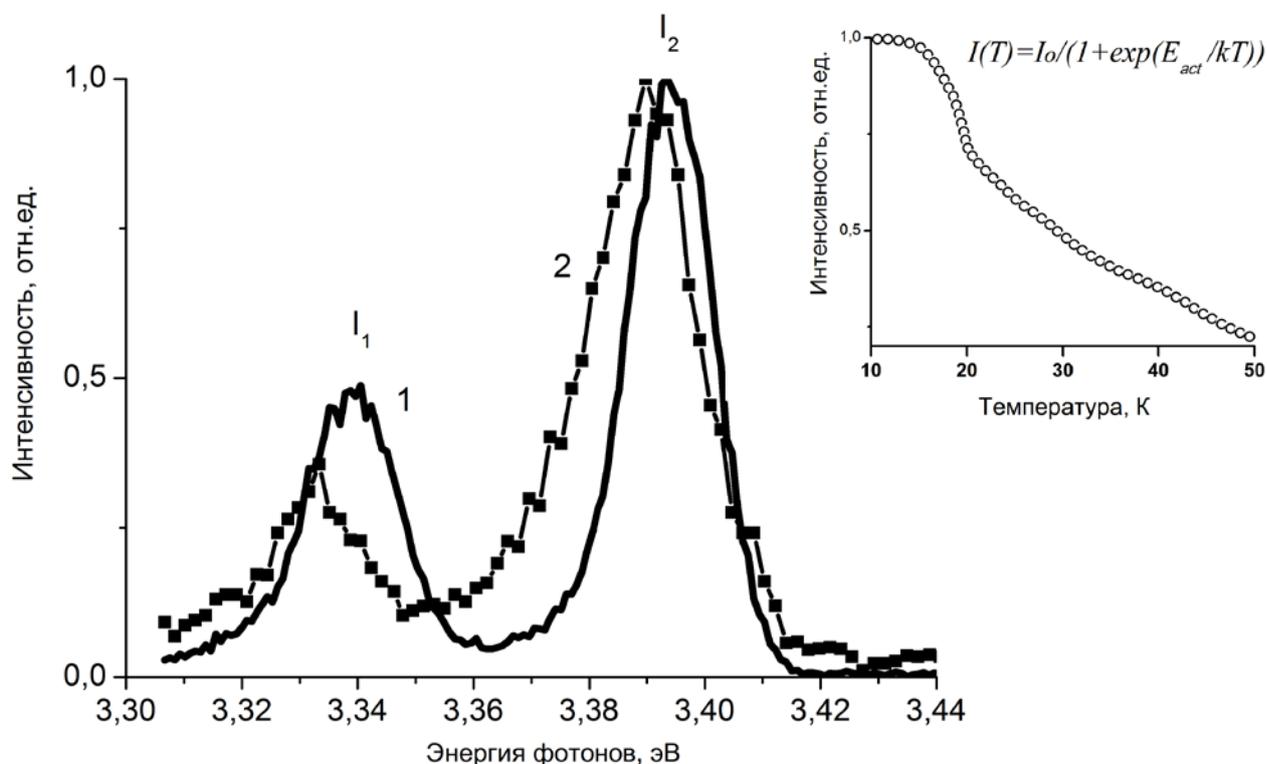


Рис.9. Спектры люминесценции твердого раствора $Ni_{0.6}Zn_{0.4}O$ при УМР-возбуждении с энергиями $E_{ex} = 130$ эВ (1) и 850 эВ (2) при температуре 8 К. На врезке: температурная зависимость интенсивности люминесценции линии I_2 , $E_{ex} = 130$ эВ

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.

Экспериментально обнаруженное отсутствие заметного сдвига линий I_1 и I_2 позволяет утверждать, что энергия запрещенной зоны в твердых растворах $Ni_xZn_{1-x}O$ не зависит от состава в диапазоне концентраций $x = (0.2-0.8)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведены исследования с применением методов низкотемпературной люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении синхротронным излучением вакуумного ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов, впервые получены данные об особенностях релаксации электронных возбуждений, экситонных состояниях, уточнены представления об электронной структуре кристаллов NiO и твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$, $Ni_xZn_{1-x}O$.

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. В спектрах возбуждения фотолюминесценции твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ 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 с d -примеси в зону проводимости.
3. Из спектров ФЛ и ВФЛ твердых растворов $Ni_cMg_{1-c}O$ 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 никеля 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 остовных уровней кристаллообразующих атомов Zn и Ni, позволяет говорить о наблюдении люминесценции за счёт излучательной рекомбинации $p-d$ экситона с переносом заряда $\{d^9h\}$ (линия I_2) и $s-p$ экситона типа Ваннье-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 аннигиляции 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 $x = (0.2-0.8)$. 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 $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$, где обычно наблюдается изменение энергии запрещенной зоны при изменении концентрации примесных ионов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Sokolov V.I. Self-trapping of the d-d transfer exciton in bulk NiO evidenced by X-ray excited luminescence / Sokolov V.I., Pustovarov V.A., **Churmanov V.N.**, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N., Moskvina A.S // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, Вып. 10. С. 595-600 (0.72 п.л./0.12 п.л.).
2. Sokolov V.I. Low-energy charge transfer excitations in NiO / Sokolov V.I., Pustovarov V.A., **Churmanov V.N.**, Ivanov V.Yu., Yermakov A.E., Uimin M.A., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. and Moskvina A.S. // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2012. V. 38. P. 012007 – 1-6 (0.72 п.л./0.24 п.л.).
3. Sokolov V.I. Unusual X-ray excited luminescence spectra of NiO suggestive of a self-trapping of the d-d charge transfer exciton / Sokolov V.I., Pustovarov V.A., **Churmanov V.N.**, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N., Moskvina A.S. // Physical Review B. 2012. V. 86. P. 115128 – 1-7 (0.84 п.л./0.24 п.л.).
4. Соколов В.И. Проявление переходов с переносом заряда в спектрах фотолюминесценции оксидных материалов $Zn_{1-x}Me_xO$ (Me - Mn, Ni, Co) / Соколов В.И., Пустоваров В.А., Груздев Н.Б., **Чурманов В.Н.** // Физика низких температур. 2013. Т. 39, Вып. 1. С. 116-120. (0.48 п.л./0.12 п.л.).
5. Sokolov V.I. Self-trapping of d-d charge transfer exciton in rock-salt structured $Zn_{1-x}Ni_xO$ evidenced by soft X-ray excited luminescence / Sokolov V.I., Pustovarov V.A., **Churmanov V.N.**, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. and Moskvina A.S. // Physica Status Solidi C. 2013. V. 10, no. 10. P. 1329-1335 (0.84 п.л./0.12 п.л.).
6. Чурманов В.Н. Излучательная аннигиляция p-d экситонов в твердых растворах $Ni_xZn_{1-x}O$ / **Чурманов В.Н.**, Соколов В.И., Пустоваров В.А., Иванов В.Ю., Груздев Н.Б., Соколов П.С., Баранов А.Н. // Известия ВУЗов: Физика. 2014. Вып. 12/3. С. 222-227 (0.72 п.л./0.24 п.л.).
7. Чурманов В.Н. Переходы с переносом заряда в нанокристаллах $Ni_xMg_{1-x}O$ / **Чурманов В.Н.**, Пустоваров В.А., Груздев Н.Б., Миронова-Ульмане Н.А., Соколов В.И. // Известия ВУЗов: Физика. 2014. Вып. 12/3. С. 213-218 (0.72 п.л./0.24 п.л.).
8. Чурманов В.Н. Низкотемпературная фотолюминесценция в нанокристаллах $Ni_xMg_{1-x}O$ / **Чурманов В.Н.**, Груздев Н.Б., Соколов В.И., Пустоваров В.А., Иванов В.Ю., Миронова-Ульмане Н. // Физика низких температур. 2015. Т. 41, Вып. 3. С. 304-307. (0.48 п.л./0.12 п.л.).

9. Churmanov V.N. Exciton lines in luminescence spectra of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ under inner shell excitation / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A. // Physics Procedia. 2015. V. 76, P. 120-124 (0.60 п.л./0.24 п.л.).
10. Sokolov V.I. Luminescence and optical spectroscopy of charge transfer processes in solid solutions $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ and $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / Sokolov V.I., Pustovarov V.A, **Churmanov V.N.**, Gruzdev N.B., Uimin M.A., Byzov I.V., Druzhinin A.V., Mironova-Ulmane N.A. // Journal of Luminescence. 2016. V. 169 B, P. 641-644 (0.48 п.л./0.12 п.л.).
11. Churmanov V.N. p-d charge transfer excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ under inner shell excitation / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A. // Physica Status Solidi C. 2016. V. 13, no. 7-9. P. 610-613 (0.48 п.л./0.24 п.л.).
12. Sokolov V.I. Manifestation of strong d-p hybridization in photoluminescence spectra of ZnO:Ni and ZnO:Co / Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Pustovarov V.A. and **Churmanov V.N.** // Physica Status Solidi C. 2016. V. 13, no. 7-9. P. 555-558 (0.48 п.л./0.12 п.л.)
13. Чурманов В.Н. Спектроскопия состояний с переносом заряда в $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ / **Чурманов В.Н.**, Соколов В.И., Пустоваров В.А., Груздев Н.Б., Миронова-Улмане Н. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, Вып. 4. С. 527-530 (0.48 п.л./0.12 п.л.).
14. Чурманов В.Н. Переходы с переносом заряда в оптических спектрах оксидов $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ / **Чурманов В.Н.**, Соколов В.И., Пустоваров В.А., Груздев Н.Б., Уймин М.А., Бызов И.В., Дружинин А.В., Королев А.В., Ким Г.А., Зацепин А.Ф., Кузнецова Ю.А. // Физика низких температур. 2017. Т. 43, Вып. 4. С. 649-656. (0.96 п.л./0.24 п.л.).

Другие публикации:

15. Чурманов В.Н. Проявление сильной d-p гибридизации в спектрах фотолюминесценции $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) / **Чурманов В.Н.**, Соколов В.И., Груздев Н.Б., Пустоваров В.А. // XII Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН. 2011. С. 48 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
16. Churmanov V.N. Low-energy charge transfer excitations in NiO nanocrystals / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Ivanov V.Yu., Yermakov A.Ye, Uimin M.A., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N., Moskvin A.S. // International Conference “Functional materials and nanotechnologies” FM&NT-2012. Latvia, Riga. 2012. P. 58 (0.12 п.л./ 0.03 п.л.).
17. Sokolov V.I. Temperature influence on the narrow lines I_1 and I_2 in $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ x-ray excited luminescence spectrum / Sokolov V.I., Pustovarov V.A, **Churmanov V.N.**, Ivanov V.Yu., Omelkov S.I., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. // XVth International Feofilov

Symposium on Spectroscopy of Crystal Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Russia, Kazan. 2013. P.42 (0.12 п.л./0.02 п.л.).

18. Sokolov V.I. Luminescence and optical spectroscopy of charge transfer processes in solid solutions $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ and $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / Sokolov V.I., Pustovarov V.A, **Churmanov V.N.**, Gruzdev N.B., Uimin M.A., Byzov I.V., Druzhinin A.V., Mironova- Ulmane N.A. // International conference on luminescence ICL2014. Poland, Wroclaw. 2014. P. 193 (0.12 п.л./0.03 п.л.).
19. Churmanov V.N. CT excitons in solid state solutions $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. // International conference on luminescence ICL2014. Poland, Wroclaw. 2014. P. 476 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
20. Churmanov V.N. P-d exciton annihilation in solid state solutions $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / Churmanov V.N., Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. // 16th international conference on radiation physics and chemistry of condensed matter. Russia, Tomsk. IAO SB RAS, 2014. P. 423 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
21. Churmanov V.N. Photoluminescence spectroscopy of charge-transfer processes in oxide nanocompounds $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Mironova-Ulmane N.A. // 16th international conference on radiation physics and chemistry of condensed matter. Russia, Tomsk. IAO SB RAS, 2014. P. 520 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
22. Churmanov V.N. Photoluminescence of CoO excited by synchrotron radiation / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Ivanov V.Yu., Gruzdev N.B., Sokolov P.S., Baranov A.N. // 16th international conference on radiation physics and chemistry of condensed matter. Russia, Tomsk. IAO SB RAS, 2014. P. 521 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
23. Sokolov V.I. The manifestation of strong d-p – hybridization in photoluminescence spectra of ZnO:Ni and ZnO:Co / Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Pustovarov V.A, **Churmanov V.N.** // 17th international conference on II-VI compounds and related materials. France, Paris. 2015. P.301 (0.12 п.л./ 0.03 п.л.).
24. Churmanov V.N. P-d charge transfer excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ under inner shell excitation / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Ivanov V.Yu., Pustovarov V.A. // 17th international conference on II-VI compounds and related materials. France, Paris. 2015. P.301. (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
25. Churmanov V.N. Spectroscopy of charge transfer states in $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Pustovarov V.A, Gruzdev N.B., Mironova-Ulmane N.A. // XVIth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystal Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions. Russia, Saint-Petersburg. 2015. P.152 (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).

26. Churmanov V.N. Luminescence spectroscopy of excitons in $Zn_{1-x}Ni_xO$ oxides / **Churmanov V.N.**, Sokolov V.I., Gruzdev N.B., Pustovarov V.A., Ivanov V.Yu. // International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. Czech, Prague. 2017. (0.12 п.л./ 0.04 п.л.).
27. Sokolov V. Excitons in strongly correlated oxide nanocrystals $Ni_cMg_{1-c}O$ / Sokolov V., **Churmanov V.**, Gruzdev N., Pustovarov V., Uimin M., Byzov I., Zatsepin A., Kuznetsova Ju. // International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. Czech, Prague. 2017. (0.12 п.л./ 0.02 п.л.).

Список цитируемой литературы

1. Electronic structure of Mott insulators / Brandow B.H. // Adv. in Phys. 1977. V. 26, No. 5. P. 651.
2. Electronic structure of NiO and related 3d-transition metal compounds /Hufner S. // Advances in Physics. 1994. V. 43, No. 2. P. 183-356.
3. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds / Zaanen J., Sawatsky G.A. and Allen J.W. // Physical Review Letters. 1985. V. 55. P. 418.
4. Спектроскопия кристаллов: монография / Феофилов П.П. // Ленинград: Наука. 1978. С. 3-6.
5. The effects of core structure on radiative and non-radiative recombinations at metal ion substituents in semiconductors and phosphors / Robbins D. J. and Dean P. J. // Advances in Physics. 1978. V. 27, No. 4. P. 499-532.
6. Anomalies in the cathodoluminescence of the antiferromagnetic oxides NiO and CoO / Diaz-Guerra C. and Piqueras J. // Solid State Communications. 1997. V. 104, No. 12. P. 763-766.
7. Intrinsic and defect-related luminescence of NiO / Mochizuki S. and Saito T. // Physica B. 2009. V. 404, No. 23-24, P. 4850-4853.
8. Hydrogen-like excitations of 3d transition-element impurities in semiconductors / Sokolov V.I. // Fiz. Tekh. Poluprovodn. 1994. V. 28. P. 545-570.
9. Interatomic distances for overlapping shells in disordered systems: model-less approach / Babanov Yu., Ponomarev D., Salamatov Yu. // J. of Physics: Conference Series. 2013. V. 430. P. 012118.
10. The coherent potential approximation for strongly correlated systems: electronic structure and magnetic properties of NiO–ZnO solid solutions / Korotin M. A, Pchelkina Z. V., Skorikov N. A., Kurmaev E. Z. and Anisimov V. I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. P. 115501.